

Reaktionskinetik und Reaktorverhalten eines biotechnologischen Verfahrens zur Synthese von Methan aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid

vorgelegt von
M. Eng.
Philip Schmit

an der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. Jens-Uwe Repke

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume

Gutachter: Prof. Dr. Matthias Brunner

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.06.2021

Berlin 2021

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes. Ich möchte mich für die Unterstützung bei den Personen bedanken, die mich in dieser intensiven, aber unvergesslichen Zeit begleitet und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuallererst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume für die Betreuung dieser Arbeit und den fachlichen Austausch bedanken. Herrn Prof. Dr. Matthias Brunner danke ich für die Möglichkeit, die Arbeit im Labor für Bio- und Umweltverfahrenstechnik anfertigen zu können, aber auch für das „Finger-in-die-Wunde-legen“ und für die schöne und überaus lehrreiche Zusammenarbeit. Ich freue mich auf die kommende Zeit.

Ich danke den Mitarbeitern im Labor für Bio- und Umweltverfahrenstechnik, die mich von Beginn an begleitet und unterstützt haben. Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Lena Winkler, Herrn Pascal Meisberger und Herrn David Schneider dafür, dass wir das Verfahren von den ersten Katastrophen im Labor bis zur halbtechnischen Anlage gemeinsam entwickelt haben. Danke für eure unendliche Geduld mit all den Ideen, die wir im Modell und in den Reaktoren getestet haben, den unzähligen Umbauten, Versuchen und Auswertungen. Lena, Meisi, Dave, danke für so viel mehr als eure fachliche Mitarbeit.

Nicht zuletzt möchte ich den (ehemaligen) studentischen Mitarbeitern, insbesondere Herrn Johannes Wagner und Frau Pauline Klein, danken für all die Dinge, ohne die die Reaktoren nicht gelaufen wären. Danke für das unerschöpfliche Medium kochen, Reaktoren umbauen und Automatisierung optimieren.

Meiner Familie bin ich unendlich dankbar für Ihre bedingungslose Unterstützung, nicht nur im Rahmen dieser Arbeit. Die Arbeit soll euch gewidmet sein. Stephanie, danke, dass du mein Leben außerhalb des Labors so viel schöner machst.

Der letzte Dank gilt meinem Reaktor und meinen methanogenen Organismen, die in den letzten Jahren viel mitmachen mussten und Tag und Nacht an der Weiterentwicklung des Verfahrens und dieser Arbeit mitgearbeitet haben.

Kurzfassung

In der biologischen Methanisierung wandeln methanogene Mikroorganismen Wasserstoff und CO_2 zu synthetischem Methan um. Anders als in den bekannten biologischen Verfahren zur Methansynthese, wie z.B. in Biogasanlagen, läuft hier nur eine Reaktion ab, so dass die Reaktionsbedingungen ausschließlich auf diese Reaktion ausgerichtet werden können. Ziel der Prozessentwicklung ist es, eine möglichst hohe Methankonzentration im Produktgas zu erreichen und gleichzeitig die Methanbildungsrate zu maximieren. Die gasförmigen Edukte müssen zunächst in die flüssige Phase transportiert werden, bevor sie von den Mikroorganismen zu Methan umgesetzt werden. Durch ihren Stoffwechsel halten die Mikroorganismen einen ständigen Konzentrationsgradienten für den Stofftransport aufrecht.

In dieser Arbeit konnte sowohl in Form eines mathematischen Modells als auch in experimentellen Untersuchungen gezeigt werden, dass dabei ein Gleichgewicht zwischen der Stofftransportrate und der Umsatzrate der Mikroorganismen vorliegt, welches die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems definiert. Mit Hilfe des Modells konnte für eine definierte methanogene Kultur anhand der Parameter Wasserstoffpartialdruck, Stofftransportkoeffizient und Biomassekonzentration die Reaktionskinetik des Systems mit hoher Genauigkeit vorausgesagt werden. Es wurde gezeigt, dass aus dem Verhältnis von Umsatzrate und Stofftransportrate folgt, durch welchen dieser beiden Teilprozesse die Kinetik des Prozesses vorgegeben wird.

Wie die experimentellen Untersuchungen ergaben, waren die methanogenen Organismen in einem breiten Anwendungsbereich in der Lage, in die Lösung transportierte Edukte unmittelbar umzusetzen. Die Kinetik des Prozesses wurde in diesem Fall durch die Kinetik des Stofftransports von Wasserstoff in die Lösung vorgegeben. Daraus resultierte eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und vom Stofftransportkoeffizient. Für die experimentellen Untersuchungen wurde ein Strahldüsenreaktor entwickelt und so optimiert, dass eine möglichst hohe Methanbildungsrate erzielt werden konnte. In diesem wurde zunächst mit Hilfe der Rezirkulation der Gasphase ein möglichst hoher Stofftransport und eine möglichst ideale Durchmischung des Reaktionssystems realisiert. Zur weiteren Steigerung der Methanbildungsrate wurde darüber hinaus das Durchmischungsverhalten des Reaktors untersucht und angepasst. Mit Hilfe einer Kaskadenschaltung mehrerer Reaktionskessel wurde so eine stärkere Rohrreaktorcharakteristik realisiert. Durch die Kaskadenschaltung von vier Reaktionskesseln wurde die Methanbildungsrate im Vergleich zum vollaufgemischtem System bei sonst gleichen Bedingungen um mehr als das Sechsfache gesteigert.

Abstract

In the process of biological methanisation, methanogenic microorganisms convert hydrogen and CO₂ into synthetic methane. In contrast to known biological processes for methane synthesis, such as in biogas plants, only one reaction takes place here. Therefore, the reaction conditions can be aligned exclusively to this reaction. The goal of the process development is to achieve high methane concentrations in the product gas while maximizing the methane formation rate. As the educts of the reaction are present in gaseous form, they must be transported across the phase boundary gaseous/liquid before they can be converted to methane by the methanogenic microorganisms. Through their metabolism, the microorganisms maintain a constant concentration gradient for mass transport. The uptake rate of the microorganisms therefore influences the mass transfer rate and vice versa.

The combination of a mathematical model and experimental investigations in this work have shown that there is a state of equilibrium between the mass transfer rate and the uptake rate of the microorganisms, which defines the reaction rate of the system. With the help of the model and for a defined methanogenic culture, the reaction kinetics could be predicted with high accuracy as a function of the parameters hydrogen partial pressure, mass transfer coefficient and biomass concentration. It could be shown that the reaction kinetics follow from the relation between mass transfer rate and the uptake rate of the microorganisms.

The experimental investigations showed that the methanogenic organisms were able to instantaneously convert educts that had been transported into the solution in the laboratory process. In this case, the kinetic properties of the methanogenic organisms caused the reaction kinetics of the process to be limited by the mass transport. As a result, the reaction kinetics were linearly dependent on the hydrogen partial pressure and the mass transfer coefficient of hydrogen. For this purpose, a jet loop reactor was developed and optimized to achieve the highest possible methane formation rate. To further increase the methane formation rate, the mixing behavior was also investigated and adjusted. It was adapted to a stronger tubular reactor characteristic by cascading several reaction vessels. By implementing a cascade of four reaction vessels the methane formation rate was increased more than six times compared to the fully mixed system under otherwise identical conditions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Einleitung.....	1
1.2	Zielsetzung	4
2	Theoretische Grundlagen.....	6
2.1	Grundlagen der biologischen Methanisierung	6
2.2	Reaktionskinetik heterogen katalysierter Reaktionen	16
2.3	Bilanzierung chemischer Reaktionen.....	28
3	Material und Methoden.....	40
3.1	Rektoraufbau	40
3.2	Untersuchungen mit Methansynthese	46
3.3	Untersuchung des Verweilzeitverhaltens.....	48
3.4	Auswertung der Messergebnisse.....	51
4	Ergebnisse	55
4.1	Entwicklungsziel	55
4.2	Reaktionskinetik der biologischen Methanisierung	56
4.3	Charakterisierung des Reaktorverhaltens.....	83
4.4	Bilanzierung der biologischen Methanisierung	90
5	Diskussion.....	107
6	Literaturverzeichnis	121

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	m^2/m^3	volumenspezifische Oberfläche des Stofftransports
A	m^2	absolute Oberfläche des Stofftransports
A_i	1	Ausbeute der Komponente i in der Reaktion
A_R	m^2	Querschnittsfläche der Reaktionssäulen
b_i		Reaktionsordnung der Komponente i
$c_{i,L}$	mol/l	Konzentration des Stoffs i in Lösung
$c^*_{i,L}$	mol/l	Konzentration des Stoffs i in Lösung nach dem Henry'schen Gesetz
d_{32}	m	mittlerer Durchmesser von Gasblasen unter Annahme kugelförmiger Blasen
Da	1	Damköhlerzahl
E	1	Verweilzeitdichtefunktion
E	1	Enhancementfaktor
E	-	Enzym
E^0	-	Summe aller Enzyme im System
ES	-	Enzym-Substrat-Komplex
F	1	Verweilzeitsummenfunktion
h	m	Höhe der Wasseroberfläche im Reaktor
H_i^{cp}	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	Henry-Koeffizient
ΔH_0^R	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Standardbildungsenthalpie
HTR	$\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{h}^{-1}$	Transportrate von Wasserstoff (Hydrogen Transfer Rate)
htr	$\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	volumenspezifische Transportrate von Wasserstoff

htr*	$\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	maximale volumenspezifische Transportrate von Wasserstoff bei maximaler Stofftransporthemmung
HUR	$\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{h}^{-1}$	Umsatzrate von Wasserstoff durch die Mikroorganismen (Hydrogen Uptake Rate)
hur	$\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	volumenspezifische Umsatzrate von Wasserstoff durch die Mikroorganismen (Hydrogen Uptake Rate)
hur*	$\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	volumenspezifische Umsatzrate von Wasserstoff durch die Mikroorganismen ohne Transporthemmung
k ₀	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in homogenen Reaktionen nullter Ordnung
k _{0,eff}	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in heterogenen Reaktionen nullter Ordnung
k ₁	$\text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in homogenen Reaktionen erster Ordnung
k _{1,eff}	$\text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in heterogenen Reaktionen erster Ordnung
k _G	$\text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient in der Gasphase
k _L	$\text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient in der Flüssigphase
k _{La}	h^{-1}	Stofftransportkoeffizient bezogen auf das Reaktionsvolumen
k _{La'}	h^{-1}	Stofftransportkoeffizient bezogen auf das Volumen der flüssigen Phase
K _M	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Michaelis-Menten-Konstante
MBR	$\text{m}_{\text{CH}_4}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Methanbildungsrate
mbr	$\text{m}_{\text{CH}_4}^3 \cdot \text{m}_L^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$	volumenspezifische Methanbildungsrate
M	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	molare Konzentration der Komponente i in der Lösung
n	1	Nummer des Reaktionskessels in einer Reaktor-kaskade
n _i	mol _i	Stoffmenge der Komponente i
ñ _i	mol _i · h ⁻¹	Stoffmengenstrom der Komponente i

$\dot{n}_{i,\text{aus}}$	$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$	austretender Stoffmengenstrom aus dem Reaktor
$\dot{n}_{i,\text{ein}}$	$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$	eintretender Stoffmengenstrom in den Reaktor
$\dot{n}_{i,\text{ges}}$	$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$	gesamter Stoffmengenstrom in der Ansaugstrecke der Strahlpumpe
$\dot{n}_{i,\text{Rezi}}$	$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$	Stoffmengenstrom der Rezirkulation
N	1	Gesamtzahl der Reaktionskessel in einer Reaktor-kaskade
ORP	mV	Redoxpotenzial
p_{abs}	bar	Gesamtdruck im Reaktor
p_i	bar	Partialdruck der Komponente i
R	1	Rezirkulationsrate
r	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit einer homogenen Reaktion
r_{eff}	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit einer heterogenen Reaktion bezogen auf das Volumen der Flüssigphase
r_i	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i in einer homogenen Reaktion
$r_{i,\text{eff}}$	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i in einer heterogenen Reaktion bezogen auf das Volumen der Flüssigphase
RZA	$\text{mol}\cdot\text{m}_R^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$	Raum-Zeit-Ausbeute einer Reaktion
S	1	Selektivität einer Reaktion
t	h	Zeit
t_i	h	Verweilzeit der Komponente i
t_0	h	Startzeitpunkt ($t=0$)
\bar{t}	h	mittlere Verweilzeit
T	°C oder K	Temperatur
v	$\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{OTS}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Umsatzrate der Mikroorganismen

v_{\max}	$\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{OTS}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	maximale Umsatzrate der Mikroorganismen
V_{G}	l	Gasvolumen in den Reaktionssäulen des Reaktors
$V_{\text{G,L}}$	l	Gasvolumen der in der Flüssigkeit dispergierten Gasblasen
V_{L}	l	Flüssigkeitsvolumen in den Reaktionssäulen des Reaktors
V_{M}	$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$	molares Volumen
V_{R}	l	Reaktionsvolumen
V_{Reaktor}	l	Reaktorvolumen in den Reaktionssäulen des Apparats
\dot{V}_{aus}	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	austretender Volumenstrom aus dem Reaktor
\dot{V}_{ein}	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	eintretender Volumenstrom in den Reaktor
w_{G}	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Gasleerrohrgeschwindigkeit
x	$\text{g}_{\text{OTS}} \cdot \text{l}^{-1}$	Konzentration der Mikroorganismen

Chemische Symbole

CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CH ₄	Methan
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
N ₂	Stickstoff

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
α	1	Dilatationszahl
β	1	Ausdehnungszahl in Folge physikalischer Vorgänge
ε_G	1	Gasanteil
θ	1	normierte Verweilzeit
$\bar{\theta}$	1	normierte mittlere Verweilzeit
ν_i	1	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
τ	h	fluidynamische Verweilzeit
φ_i	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{ges}}$	Volumenkonzentration der Komponente i
χ_i	1	Umsatzgrad eines Reaktanden

Sonstige Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
CSTR	idealer kontinuierlicher Rührkesselreaktor
DSMZ	Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e.V.
oTS	organische Trockensubstanz
P	Produkt
S	Substrat
SNG	Synthetisches Erdgas (Synthetic Natural Gas)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anaerobe Abbaukette (eigene Darstellung nach Burkhardt 2012 und Rosenwinkel et al. 2015).....	6
Abbildung 2: Freie Enthalpie zentraler Umwandlungsschritte in der anaeroben Abbaukette in Abhängigkeit vom herrschenden Wasserstoffpartialdruck.	7
Abbildung 3: Michaelis-Menten-Kinetik für den mesophilen Stamm <i>Methanobacterium formicicum</i>	13
Abbildung 4: Abhängigkeit der Wachstumsrate (schwarze Kacheln) und der Methanbildungsrate (weiße Kacheln) von der Temperatur (links) und dem pH-Wert (rechts).....	15
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Stofftransports eines gasförmigen Substrats bis zur Umwandlung durch einen Mikroorganismus	16
Abbildung 6: Vergleich der volumenspezifischen Phasengrenzfläche in Abhängigkeit der eingebrachten volumenspezifischen Mischleistung für unterschiedliche Reaktor- und Begasungskonzepte	20
Abbildung 7: Prinzip einer Ejektordüse (links) und eines Strahldüsenreaktors (rechts).....	22
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse beim Stofftransport über eine Grenzschicht gasförmig/flüssig.....	25
Abbildung 9: Vergleich der Konzentrationsverläufe eines Eduktes im idealen Rührkesselreaktor (oben) und im idealen Rohrreaktor (unten) als Funktion der Zeit (links) und des Orts (rechts).....	32
Abbildung 10: Schema einer internen Rezirkulation	33
Abbildung 11: Verweilzeitfunktion für die Serienschaltung mehrerer idealer Rührkessel.....	38
Abbildung 12: Verweilzeitverhalten eines realen Rührkessels als Verweilzeitsummenfunktion.	39
Abbildung 13: Fließschema des Laborreaktors.....	41
Abbildung 14: Kennlinie des Laborreaktors. Die Rezirkulationsrate (grün) und der Gasanteil des Systems (rot) wurden jeweils durch den Flüssigkeitsvolumenstrom der Pumpe vorgegeben.	43

Abbildung 15: Gasführung in Parallelschaltung aller Reaktionssäulen.	44
Abbildung 16: Gasführung in der Serienschaltung aller Reaktionssäulen.....	45
Abbildung 17: Beispielhafte Darstellung der Messwertaufzeichnung bei Erhöhung der Volumenströme von Wasserstoff und CO ₂	54
Abbildung 18: Vorversuch zur Bestimmung des Einflusses der Partialdrücke von Wasserstoff und CO ₂ auf die Methanbildungsrate.	56
Abbildung 19: Darstellung der Kinetik von Stofftransport (schwarze Kurve) und Umsatz durch die Mikroorganismen im Modell von Michaelis-Menten (rote Kurve).	60
Abbildung 20: Verhalten des Reaktionssystems für variierende Wasserstoffpartialdrücke bei konstantem Stofftransportkoeffizienten und konstanter Biomassekonzentration.	62
Abbildung 21: Verhalten des Reaktionssystems für variierende Stofftransportkoeffizienten bei konstantem Wasserstoffpartialdruck und konstanter Biomassekonzentration.....	62
Abbildung 22: Verhalten des Reaktionssystems für variierende Biomassekonzentrationen bei konstantem Wasserstoffpartialdruck und konstantem Stofftransportkoeffizienten.....	63
Abbildung 23: Effektive Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdrucks (0-1 bar) und dem Stofftransportkoeffizienten (0 - 1000 1/h) bei konstanter Biomassekonzentration (1 g/l).....	66
Abbildung 24: Effektive Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Abhängigkeit der Biomassekonzentration (0-5 g/l) und dem Stofftransportkoeffizienten (0-1000 1/h) bei konstantem Wasserstoffpartialdruck (0,25 bar)	67
Abbildung 25: Modellierung der tatsächlich gelösten Wasserstoffkonzentration (dunkelgrüne Kurve) bei Umsatz des Wasserstoffs in der Flüssigphase.	69
Abbildung 26: Schnittdarstellung von Abbildung 23.	71
Abbildung 27: Darstellung der Damköhlerzahl als Funktion des Partialdrucks für k _{La} '-Werte von 250 1/h, 500 1/h, 1000 1/h in der biologischen Methanisierung mit einer Biomassekonzentration von 1 g/l.	73

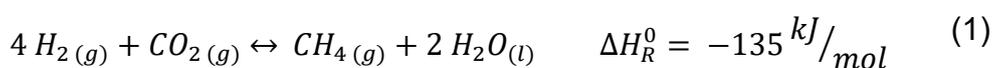
Abbildung 28: Modellierung des Enhancementfaktors als Funktion des Partialdrucks im Reaktionssystem der biologischen Methanisierung bei einer Biomassekonzentration von 1 g/l.	75
Abbildung 29: Darstellung von $r_{H_2,eff}$ als Funktion des Wasserstoffpartialdrucks für unterschiedliche Biomassekonzentrationen bei konstantem Volumenstrom ...	78
Abbildung 30: Darstellung von $r_{H_2,eff}$ als Funktion des Wasserstoffpartialdrucks bei hoher Biomassekonzentration für unterschiedliche $k_{La'}$ -Werte.	80
Abbildung 31: Der Enhancementfaktor gibt an, in welchem Maß die h_{tr} im Experiment gegenüber der h_{tr} bei rein physikalischem Stofftransport ohne chemische Reaktion beschleunigt wurde.....	82
Abbildung 32: Verweilzeitverhalten des Reaktors bei Parallelschaltung der Reaktionskessel.....	86
Abbildung 33: Auswirkung der Kaskadierung auf das Verweilzeitverhalten.....	89
Abbildung 34: Darstellung der Wasserstoff-, CO_2 - und Methankonzentration im Produktgas als Funktion des Umsatzes bei stöchiometrischer Zugabe der Edukte.	93
Abbildung 35: Die umsatzbedingte Volumenkompression bewirkt einen Rückgang des Volumenstroms.	95
Abbildung 36: Entwicklung der erforderlichen fluiddynamischen Verweilzeit von Wasserstoff in einem idealen Rührkesselreaktor	97
Abbildung 37: Methankonzentration in Abhängigkeit vom Volumenstrom am Reaktoreingang	99
Abbildung 38: Entwicklung der Methankonzentration in einer Kaskade aus vier Reaktionskesseln.....	102
Abbildung 39: Auswirkung der Kaskadierung auf die Methanbildungsrate des Prozesses bei konstanter Reaktionsgeschwindigkeit.	103
Abbildung 40: Umsatzbedingte Volumenkompression des Prozesses, dargestellt als Verhältnis zwischen Ausgangsvolumenstrom des jeweiligen Kessels und des Eingangsvolumenstroms.....	104
Abbildung 41: Modellierung der Methanbildungsrate mit zunehmender Kaskadierung im Verhältnis zum idealen Rührkessel ($N=1$).....	106

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Das zentrale Motiv der klimawandelbedingten globalen Energiewende besteht in der Integration erneuerbarer Energien in das Energieversorgungssystem und der Vermeidung von CO₂-Emissionen. Mit dem Klimaschutzkonzept 2030 der Bundesregierung werden in Zukunft dabei neben dem Elektrizitäts- auch der Mobilitäts-, der Wärme- und der Industriesektor verstärkt berücksichtigt (Bundesregierung 2019). Zur Integration erneuerbarer Energien in das Energiesystem aller Sektoren wird, zusätzlich zum Ausbau der Erzeugungskapazitäten, vor allem von Solar- und Windenergie, auch eine leistungsfähige Infrastruktur für Speicherung, Transport und Verteilung der erneuerbaren Energie benötigt. Von zentraler Bedeutung ist dabei, Energieerzeugung und –verbrauch räumlich und zeitlich so aufeinander abzustimmen, dass die Nutzung erneuerbarer Energieträger maximiert sowie gleichzeitig eine zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung sichergestellt wird (Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie 2010).

Die Power-To-Gas-Technologie wird als eine Option diskutiert, elektrische Energie in chemische Energie umzuwandeln, um diese dauerhaft speicherbar zu machen. Die chemische Energie wird dabei in synthetisch erzeugtem Erdgas (SNG) gebunden, das im öffentlichen Erdgasnetz gespeichert, transportiert und verteilt werden kann. Zudem eignet sich der Prozess, um eine Kopplung der einzelnen Energiesektoren zu erzielen, indem SNG als universaler Energieträger eingesetzt wird. So kann dieses als strombasierter Kraftstoff (e-fuel) im Mobilitätssektor genutzt werden. Außerdem kann es zur kombinierten Gewinnung von Strom und Wärme für private Haushalte, in der Industrie oder der Energiewirtschaft dienen (Siegemund et al. 2017; Schenuit et al. 2016). Zur Gewinnung von SNG wird zunächst Wasser mit Hilfe von elektrischer Energie durch Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten. Anschließend werden Wasserstoff und CO₂ unter Verwendung von chemischen oder biologischen Katalysatoren zu Methan und Wasser umgewandelt. Die Methansynthese aus Wasserstoff und CO₂ erfolgt gemäß der in Formel (1) dargestellten Stöchiometrie (Daniels et al. 1984):



Die Einspeisung des gewonnenen SNG in das öffentliche Erdgasnetz kann ohne Mengenbegrenzung erfolgen, sofern die Qualitätsanforderungen des DVGW erfüllt werden (Thema et al. 2019). Wird SNG von Verbrauchern nachgefragt, kann es zeitlich und örtlich entkoppelt aus dem Netz entnommen und sektorübergreifend verwertet werden. Ein Alleinstellungsmerkmal der Power-To-Gas-Technologie ist hierbei, dass die Infrastruktur zur Verwertung von Erdgas in Form von Gasmotoren, Kraftwerken und Wärmeerzeugern heute bereits weitgehend verfügbar ist und ohne Anpassungen der Infrastruktur auch für SNG genutzt werden kann (Schenuit et al. 2016). SNG fungiert in Verbindung mit dem Erdgasnetz als der Energiespeicher mit der größten Speicherkapazität und der größten verfügbaren Leistung aller heute bekannten Energiespeicher (Sterner 2017).

Die Methansynthese erfolgt unter Verbrauch von CO₂, welches z.B. aus Emissionen industrieller Prozesse zurückgewonnen werden kann. CO₂-haltige Gasströme industrieller Emittenten können so dem Methanisierungsprozess zugeführt und der oxidierte Kohlenstoff zu Methan reduziert werden. Die Gewinnung von synthetischem Methan bietet demnach auch eine Möglichkeit zur Reduzierung von Emissionen in nur schwer zu dekarbonisierenden Prozessen, z.B. in der Stahl- und Zementindustrie oder aus biologischen CO₂-Quellen wie Bio- oder Faulgas. Neben dem naheliegenden positiven klimatischen Effekt steigt auch der öffentliche und betriebswirtschaftliche Druck, CO₂-Emissionen technischer Prozesse zurückzugewinnen und einer erneuten Nutzung zuzuführen (Carbon Capture and Usage, CCU). Bedingung für die Nutzung von CO₂ aus industriellen Quellen in der Methanisierung ist, dass Nebenbestandteile (z.B. Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen) weitgehend aus dem Gasstrom entfernt werden, da deren Anwesenheit die Methansynthese stören kann. Aufwand und Kosten zur Bereitstellung von CO₂ für die Methanisierung unterscheiden sich daher stark in Abhängigkeit von Art und Größe des Emittenten (Schäffer et al. 2019, Graf et al. 2014).

Bei der Nutzung von SNG wird genau die CO₂-Menge freigesetzt, die zuvor im Methanisierungsprozess gebunden wurde. Anders als die Verwertung von fossilem Erdgas, erfolgt die Nutzung von SNG damit CO₂-neutral (Siegemund et al. 2017, Schenuit et al. 2016). Es wird erwartet, dass die Nachfrage nach der Power-To-Gas-Technologie in der technischen Anwendung als Option zur Energiespeicherung, Gewinnung synthetischer Kraftstoffe und der Rückgewinnung von CO₂, z.B. aus Abgasen industrieller Prozesse, ab dem Jahr 2020 stark steigen wird (Siegemund et al. 2017, Schenuit et al. 2016).

Die Methansynthese aus Wasserstoff und CO₂ kann chemisch durch die Zugabe von metallischen Katalysatoren, z.B. auf Nickel- oder Rutheniumbasis, oder biologisch durch methanogene Mikroorganismen ermöglicht werden. Typische Reaktionsbedingungen chemischer Katalysatoren liegen dabei meist bei Temperaturen zwischen ca. 250 °C und 400 °C und Drücken zwischen 1 bar und 20 bar (Koschany 2016, Rachow 2017). Das Gleichgewicht der Reaktion liegt jedoch nur unterhalb einer Temperatur von etwa 200 °C so weit auf der Seite der Produkte, dass ein vollständiger Umsatz der Edukte zu Methan möglich ist (Bär 2015). Zudem kann es durch im Reaktionsverlauf gebildete oder eingetragene Nebenprodukte zur Degradation der Katalysatoraktivität kommen (Koschany 2016, Rachow 2017).

Methanogene Mikroorganismen können die Reaktion dagegen auch unter deutlich moderateren Reaktionsbedingungen durchführen. Methan entsteht dabei als Produkt ihres Stoffwechsels. Die biologische Methanisierung läuft, verglichen mit chemischen Verfahren, langsamer ab und benötigt daher größere Reaktoren, um die gleiche Menge Methan zu bilden (Sterner 2017). Methanogene Mikroorganismen sind flexibler im Lastwechselverhalten und unempfindlicher gegenüber Begleitstoffen, die vor allem über den CO₂-Strom in den Prozess eingetragen werden können (Pacan 2019, Graf et al. 2014). Die CO₂-Bereitstellung für die biologische Methanisierung ist somit weniger aufwändig als für chemischen Verfahren (Schäffer et al. 2019). Eine naheliegende Anwendung des Verfahrens besteht darin, Biogas als CO₂-Quelle für die biologische Methanisierung zu nutzen. Dadurch kann Biogas zu Erdgasqualität veredelt und dabei die Methanmenge nahezu verdoppelt werden (Schäffer et al. 2019). Inwiefern eine biologische Methanisierung in der technischen Umsetzung Anwendung findet, hängt davon ab, mit welcher Leistungsfähigkeit der Prozess hinsichtlich Stabilität, Methankonzentration und pro Zeiteinheit gebildeter Methanmenge betrieben werden kann. Dies bedingt zunächst, dass das Verfahren in der Lage ist, die Ausgangsstoffe stabil und kontinuierlich in Methan umzuwandeln. Grundvoraussetzung hierfür ist die Gewährleistung von konstanten Bedingungen, in denen methanogene Mikroorganismen ihren Stoffwechsel betreiben können. Die Einspeisung des synthetischen Methans in das öffentliche Erdgasnetz und die Verwertung als Erdgassubstitut fordern zudem, dass eine Methankonzentration im Produktgas größer 95 % erreicht wird (Graf et al. 2014, Thema et al. 2019). Über die wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens entscheidet unter anderem die Menge an Methan, die pro Volumen- und Zeiteinheit im Reaktor in der geforderten Qualität produziert werden kann. Für die biologische Methanisierung wird diese als volumenspezifische Methanbildungsrate (*mbr*) in $\text{m}_{\text{CH}_4}^3 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{L}} \cdot \text{h}^{-1}$ angegeben.

Methanogene Mikroorganismen leben in wässrigen Medien, aus denen sie ihr Substrat beziehen und zu Methan umsetzen (Burkhardt 2012). Da die beiden Ausgangsstoffe Wasserstoff und CO₂ jeweils gasförmig vorliegen, müssen diese zunächst in die wässrige Lösung transportiert werden. Die Forschungsbemühungen zu Verfahren zur biologischen Methanisierung setzen sich daher mit biologischen und verfahrenstechnischen Bedingungen auseinander, um den Stofftransport und den Umsatz der Methansynthese zu steigern. Im Kontext mit dem Power-To-Gas-Prozess entstanden seit 2011 mehrere Ansätze zur biologischen Methanisierung mit dem Ziel, ein erneuerbares Erdgassubstitut mit hohen volumenspezifischen Methanbildungsraten zu gewinnen. Aktuell existieren bereits verschiedene Verfahren im Pilot- oder halbtechnischen Maßstab (Burkhardt et al. 2018, Reuter 2015, Hafensbradl 2016, Pacan 2019).

1.2 Zielsetzung

Übergeordnetes Ziel dieser Arbeit ist es, ein neuartiges, biotechnologisches Verfahren zur Methansynthese aus Wasserstoff und CO₂ zu entwickeln. Diese Arbeit soll die Grundlage schaffen, um das Verfahren in der technischen Anwendung zur Gewinnung synthetischen Erdgases aus CO₂-Emissionen industrieller Prozesse einzusetzen. Dazu soll das Verfahren im Labor so weit entwickelt werden, dass es anschließend in den technischen Maßstab skaliert werden kann. Es soll dabei eine mindestens konkurrenzfähige Produktivität zu vergleichbaren Prozessen erreichen.

Aus der Zielsetzung leitet sich die Aufgabenstellung dieser Arbeit ab, die Kinetik des Prozesses zunächst in Form einer mathematischen Modellierung theoretisch zu beschreiben. Darin soll der Stofftransport der gasförmigen Edukte in die wässrige Lösung, die Umwandlung durch die methanogenen Organismen sowie deren Wechselwirkung dargestellt werden. Die Beschreibung des Reaktionsmechanismus und dessen mathematische Modellierung soll mit dem Ziel erfolgen, zentrale Prozessgrößen, wie die Zusammensetzung des Produktgases und die *mbr* abschätzen zu können. Limitierende Einflussgrößen sollen in der Folge identifiziert und angepasst werden, um die Methanbildungsrate und die Methankonzentration im Produktgas zu maximieren. Die Modellierung soll darüber hinaus als Grundlage zur Umsetzung und Optimierung eines Reaktors im Labormaßstab dienen. Dazu soll das Modell zunächst in experimentellen Untersuchungen verifiziert werden, indem Ergebnisse der Modellierung mit dem der Experimente verglichen werden.

Ausgangspunkt der praktischen Umsetzung des Verfahrens bildet ein Strahldüsenreaktor mit einer internen Gasrückführung. Das Verfahren wurde patentiert (EP3013937A1). Der Prozess der biologischen Methanisierung basiert darauf, dass in der flüssigen Phase dauerhaft Bedingungen herrschen, bei denen die Methansynthese ungehindert ablaufen kann. Die hierfür notwendigen Voraussetzungen einer strikt anaeroben Atmosphäre, ideale physiologische Bedingungen für die Mikroorganismen sowie eine kontinuierliche, stabile Reaktionsführung sind Basis aller Experimente dieser Arbeit. Alle Messungen sollen dabei unter stationären Bedingungen durchgeführt werden, in denen alle relevanten Prozessgrößen zeitlich möglichst konstant gehalten werden.

Im Zuge der experimentellen Untersuchungen soll das Reaktorverhalten auf den Reaktionsmechanismus abgestimmt werden. Das Reaktorverhalten soll hierzu anhand von Verweilzeitanalysen beschrieben, in die Modellierung aufgenommen und auf den Prozess angepasst werden. Ziel der Zusammenführung von Reaktionskinetik und Reaktorverhalten ist die Steigerung der volumenspezifischen Methanbildungsrate sowie der Methankonzentration im Produktgas.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der biologischen Methanisierung

2.1.1 Stand der Technik der anaeroben Methansynthese

Methanogene Organismen werden industriell vor allem in Biogasanlagen oder zur anaeroben Abwasserreinigung genutzt. Sie stehen dabei am Ende der anaeroben Abbaukette, in der aus organischen Polymeren Biogas bzw. Faulgas gewonnen wird (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), 2013). Methanogene Mikroorganismen liegen in diesen Prozessen in einer Mischkultur aus hydrolysierenden, acidogenen und acetogenen Organismen vor, die über mehrere Zwischenprodukte das Substrat des methanogenen Stoffwechsels produzieren. Die Methansynthese bildet den letzten Schritt in der Abbaukette, bei dem Wasserstoff und CO_2 (hydrogenotrophe Methanisierung) oder Essigsäure (acetoklastische Methanisierung) zu Methan umgewandelt werden können. Abbildung 1 zeigt hierzu die anaerobe Abbaukette zur Gewinnung von Biogas aus organischen Ausgangsstoffen.

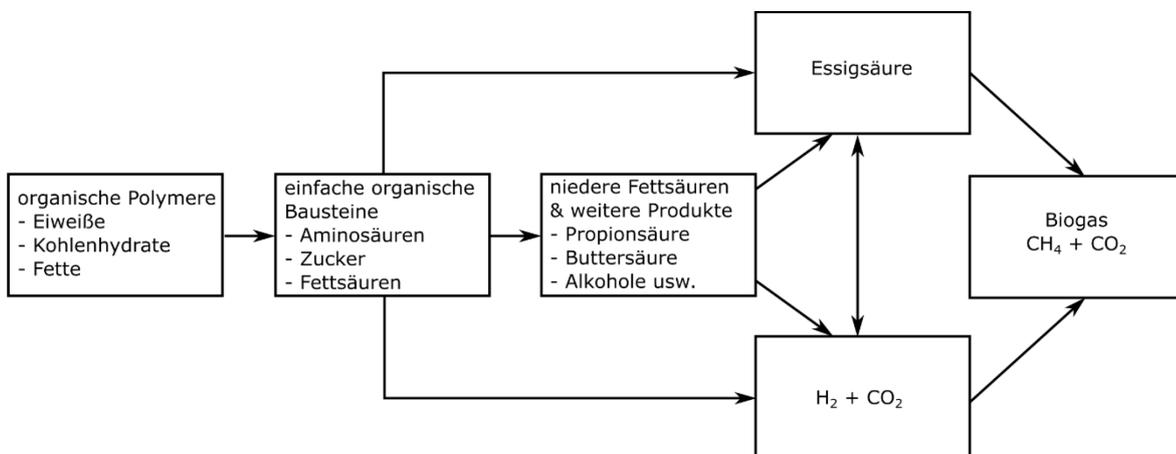


Abbildung 1: Anaerobe Abbaukette (eigene Darstellung nach Burkhardt 2012 und Rosenwinkel et al. 2015). Die Methanogenese stellt den letzten Schritt des anaeroben Abbauprozesses dar.

Die anaerobe Abbaukette wird in technischen Systemen, z.B. in Anlagen zur Gewinnung von Bioenergie aus organischen Reststoffen oder nachwachsenden Rohstoffen durchlaufen. Auch organisch hochbelastete Abwässer in der Lebensmittelindustrie (z.B. in Brauereien) oder weiteren Branchen wie in der papierverarbeitenden oder der chemischen Industrie, werden häufig anaerob abgebaut. Gründe

hierfür sind neben der Gewinnung von Methan auch ein geringerer Anfall von Überschussschlamm bei deutlich niedrigerem Energiebedarf gegenüber aeroben Verfahren (Rosenwinkel et al. 2015).

Die Präsenz von Wasserstoff im System besitzt einen entscheidenden Einfluss auf die Vorgänge in der anaeroben Abbaukette. Abbildung 2 veranschaulicht, wie der Wasserstoffpartialdruck die freie Enthalpie des Stoffwechsels der Organismen für zentrale Zwischenprodukte entlang der anaeroben Abbaukette beeinflusst.

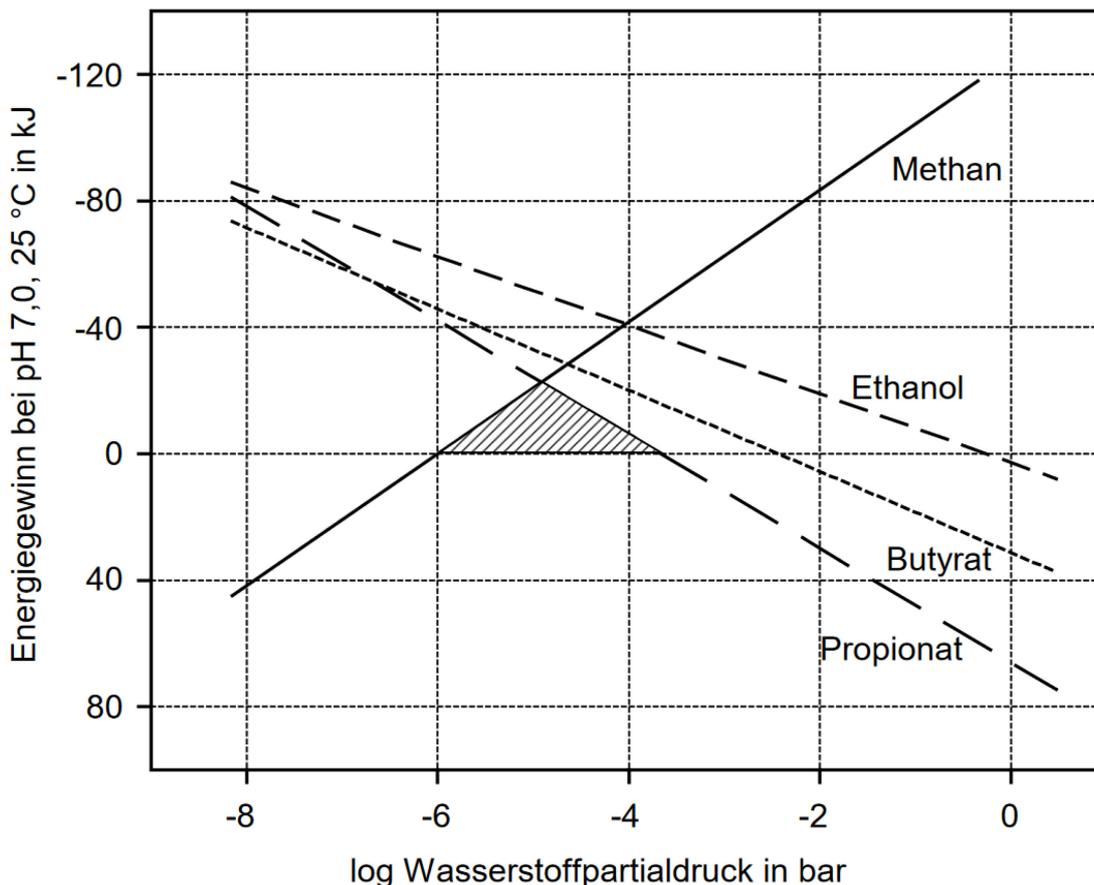
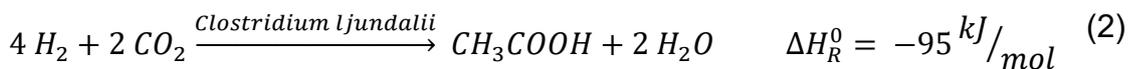


Abbildung 2: Freie Enthalpie zentraler Umwandlungsschritte in der anaeroben Abbaukette in Abhängigkeit vom herrschenden Wasserstoffpartialdruck. (Grepmeier 2002). Nur im „thermodynamischen Fenster“ (schraffierte Fläche) können die entsprechenden Reaktionen ablaufen.

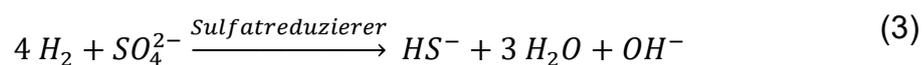
Es zeigt sich, dass die Methanogenese durch die Verfügbarkeit von Wasserstoff thermodynamisch begünstigt wird, während der Abbau von Zwischenprodukten durch Wasserstoff behindert wird. Insbesondere kann der Abbau von Propionat zu Acetat in der Acetogenese nur bei Wasserstoffpartialdrücken von weniger als 10^{-4} bar erfolgen. Die Anreicherung von Propionsäure im Reaktor kann die Methanogenese schon in geringen Konzentrationen so stark hemmen, dass der gesamte Abbauprozess zum Erliegen kommt (Sahm 1981, Burkhardt 2012, Madigan et al.

2013). Die methanogenen Organismen müssen demnach den entstehenden Wasserstoff vorgelagerter Prozesse kontinuierlich verbrauchen, um den Wasserstoffpartialdruck ständig unterhalb von 10^{-4} bar zu halten. Nur in diesem Fall wird die anaerobe Abbaukette nicht durch die Anwesenheit von Wasserstoff gehemmt. Verglichen mit Standardbedingungen ($T = 25\text{ °C}$, $p_{\text{H}_2} = 1\text{ bar}$) können die methanogenen Organismen bei einem derart niedrigerem Wasserstoffpartialdruck einen deutlich geringeren Energiegewinn für ihren Stoffwechsel erzielen (Grepmeier, 2002). So liegt der Energiegewinn des hydrogenotrophen methanogenen Stoffwechsels bei einem Wasserstoffpartialdruck von 10^{-4} bar bei nur noch ca. -40 kJ/mol . Unterhalb von 10^{-6} bar wird die Methansynthese aus Wasserstoff und CO_2 endergon und kommt zum Erliegen.

Die hydrogenotrophen Methanogenen befinden sich in anaeroben Abbauprozessen darüber hinaus in einer Konkurrenzsituation mit anderen hydrogenotrophen Organismen um den verfügbaren Wasserstoff. So sind homoacetogene Organismen wie *Clostridium ljungdalii* in der Lage, Wasserstoff und CO_2 zu Essigsäure umzuwandeln (Burkhardt 2012, Phillips et al. 1994):



Sulfatreduzierende Organismen können Wasserstoff als Reduktionsmittel zur Umwandlung von Sulfat zu Schwefelwasserstoff nutzen, wenn eine passende Schwefelquelle in den Reaktor eingetragen wird:



Sulfatreduzierer können aus der Reaktion mehr Energie gewinnen und verfügen außerdem über günstigere kinetische Eigenschaften, so dass sie häufig in der Lage sind, bei geringer Verfügbarkeit von Wasserstoff erfolgreich mit Methanogenen um diesen zu konkurrieren (Rosenwinkel et al. 2015).

2.1.2 Mikrobiologische Grundlagen der Methanogenese

Methanogene Organismen werden der Domäne der Archaeen zugeordnet (Madigan et al. 2013). Alle bekannten Methanogenen können als hydrogenotrophe Organismen Methan aus Wasserstoff und CO₂ synthetisieren (Graf et al. 2014). Andere in Frage kommende Substrate von methanogenen Mikroorganismen sind Essigsäure oder organische C₁-Verbindungen wie Ameisensäure oder Methylamin (Zabranska 2018). In der hydrogenotrophen Methansynthese wird Wasserstoff als Energie- und CO₂ als Kohlenstoffquelle zum Zellaufbau genutzt, der Stoffwechsel erfolgt demnach chemoautotroph. Einige methanogene Stämme können auch CO als Kohlenstoffquelle in der Methansynthese verwerten (Daniels et al. 1977, Brunner 1987). Eine Übersicht über wesentliche methanogene Gattungen, ihre Morphologie und Substrate findet sich in (Burkhardt 2012).

Methanogene Mikroorganismen nutzen üblicherweise weniger als 5 % der eingesetzten Energie für ihren Biomasseaufbau (de Poorter 2007). Der über den Wasserstoff in den Prozess eingebrachte Energieinhalt wird zu 78 % in das entstehende Methan übertragen. Die restliche Energie wird als Wärme an die Umgebung abgegeben (Graf et al. 2014). Methanogene Archaeen gehören als strikt anaerobe Mikroorganismen zu den empfindlichsten bekannten Organismen gegenüber Sauerstoff. Methanogene Organismen können bereits abgetötet werden, wenn sie kurzfristig geringen Sauerstoffkonzentrationen ausgesetzt sind (Sahm 1981, Paynter & Hungate 1968). Die Methansynthese kann demnach nur in stark reduzierendem Milieu stattfinden. Für Stoffwechsel und Wachstum benötigen methanogene Mikroorganismen ein Redoxpotenzial von unter -330 mV (Sahm 1981, Weiland 2003).

Die Aktivität von Mikroorganismen in Abhängigkeit von der Temperatur weist einen charakteristischen Verlauf auf. Wachstum und Stoffwechselrate steigen zunächst mit zunehmender Temperatur bis zu einem Maximum an und fallen danach rapide ab. Der Rückgang der Aktivität ist damit zu begründen, dass die an der Reaktion beteiligten Enzyme durch zu hohe Temperaturen denaturiert werden und dadurch dauerhaft ihre katalytische Wirkung verlieren. Allgemein werden drei Temperaturfenster unterschieden, in denen methanogene Mikroorganismen Aktivitätsmaxima aufweisen (Weiland 2003, Rosenwinkel et al. 2015):

- psychrophil (unter 20 °C)
- mesophil (20 °C – 40 °C)
- thermophil (über 40 °C)

Das pH-Optimum der Methansynthese liegt im neutralen Bereich zwischen 6,7 bis 7,5 (Sahm 1981, Rosenwinkel et al. 2015). Zu niedrige pH-Werte sind dabei kritischer als zu hohe (Sahm 1981, Weiland 2003). Kritisch für die Methansynthese sind darüber hinaus vor allem flüchtige organische Säuren wie Essig-, Propion- und Buttersäure, die in anaeroben Abbauprozessen als Zwischenprodukt entstehen und in undissoziierter Form schon bei geringen Konzentrationen hemmend auf die Methansynthese wirken (Rosenwinkel et al. 2015). Auch Quellen von Makronährstoffen wie Ammonium und Schwefel wirken abhängig von Temperatur und pH-Wert hemmend (Rosenwinkel et al. 2015). Methanogene Mikroorganismen beziehen aus dem wässrigen Medium auch weitere Nährstoffe wie Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelquellen, Nährsalze, Vitamine und Spurenelemente, die sie zum Zellaufbau nutzen (Krieg et al. 2008, Vintilou 2013, Neubeck 2016).

2.1.3 Kinetik biologisch katalysierter Reaktionen

Die Kinetik biologisch katalysierter Reaktionen, denen auch die hydrogenotrophe Methanisierung zugeordnet wird, kann über das Modell nach Michaelis-Menten beschrieben werden. Das Modell beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit biologisch katalysierter Reaktionen in Abhängigkeit von Substratangebot, Aktivität und Affinität eines Enzyms gegenüber dem untersuchten Substrat (Chmiel 2011, Draxler 2014). Das Modell von Michaelis-Menten kann auch für komplexere Umwandlungsprozesse in Mikroorganismen mit mehreren Zwischenschritten genutzt werden. In diesem Fall wird angenommen, dass eine enzymatische Umwandlung geschwindigkeitsbestimmend ist und sich die einzelnen Umwandlungsschritte in ihrer Kinetik nicht beeinflussen (Chmiel, 2011; Emig & Klemm 2017).

Im einfachsten Fall liegen alle Edukte der Reaktion bis auf eins im Überschuss vor, so dass die Kinetik der Umwandlung nur anhand der Konzentration eines Stoffs, als Ein-Substrat-Kinetik, beschrieben werden kann. Für gasförmige Substrate ist die zur Verfügung stehende Substratkonzentration im wässrigen Medium über die in der Flüssigkeit gelöste Gasmenge bestimmt (Chmiel 2011). Im thermodynamischen Gleichgewicht wird diese über das Henry'sche Gesetz beschrieben. Die Löslichkeit von CO₂ im Temperaturbereich mesophiler Mikroorganismen ist ca. 30-fach höher als die von Wasserstoff (Sander 2015). Aus diesem Grund nehmen alle bekannten Ansätze zur Beschreibung der biologischen Methanisierung an, dass CO₂ bei stöchiometrischer Zugabe der Edukte im Überschuss vorliegt und die Verfügbarkeit von Wasserstoff limitierend für die Umwandlung ist (Wise et al. 1976, Schill et al. 1996, Burkhardt 2012, Seifert et al. 2014, Strübing et al. 2017). Für die biologische Methanisierung soll in diesem Fall eine Ein-Substrat-Kinetik gegenüber

Wasserstoff angenommen werden. Der Michaelis-Menten-Theorie liegt zu Grunde, dass der Abbau eines Substrats über die Bildung eines Substrat-Enzym-Komplexes erfolgt. Dort läuft die irreversible Umwandlung zu einem Enzym-Produkt-Komplex ab, bevor sich das Produkt wieder vom Enzym löst. Das regenerierte Enzym ist anschließend für die nächste Umwandlung verfügbar. Die Umwandlung von Enzym-Substrat-Komplex zu Enzym-Produkt-Komplex ist im Vergleich zu den übrigen Teilschritten zeitlich sehr kurz, so dass dieser Schritt in der kinetischen Betrachtung vernachlässigt werden kann (Chmiel 2011, Madigan et al. 2013):



Das Michaelis-Menten-Modell kann nur angewendet werden, wenn das Biomassewachstum im Betrachtungszeitraum vernachlässigt werden kann. In diesem Fall kann die Anzahl an aktiven Enzymen als konstant angenommen werden (Chmiel 2011). Die Geschwindigkeit der Substratumwandlung richtet sich dann nach dem Grad der Sättigung der Enzyme im Enzym-Substrat-Komplex. Die maximale Umwandlungsgeschwindigkeit wird dann erreicht, wenn alle im System befindlichen Enzyme im Enzym-Substrat-Komplex gebunden sind, in dem der Umsatz zum Produkt der Reaktion stattfindet. Die Konzentration der Enzyme im Enzym-Substrat-Komplex $c(ES)$ entspricht dann der Konzentration aller Enzyme im System $c(E^0)$:

$$v_{max} = \max\left(\frac{dc(P)}{dt}\right) = k_2 * c(E^0) \quad (5)$$

Herrschen im Prozess stationäre Bedingungen, sind die Konzentrationen von Substrat, Produkt und Enzym-Substrat-Komplexen zeitlich konstant. In diesem Fall ist die Kinetik von Hin- und Rückreaktion gleich groß, so dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aller Teilreaktionen zur Michaelis-Menten-Konstanten K_M zusammengefasst werden können. Der K_M -Wert des Enzyms entspricht der Substratkonzentration im System, bei der die Hälfte der Enzyme im Enzym-Substrat-Komplex gebunden sind und diese ihre halbmaximale Umsatzrate erreichen. Durch Einsetzen und Umformen der Gleichungen folgt für die Umsatzrate das Modell von Michaelis-Menten (Emig & Klemm 2017, Chmiel 2011, Madigan et al. 2013):

$$\frac{dc(P)}{dt} = v = \frac{v_{max} * c(S)}{K_M + c(S)} \quad (6)$$

Der K_M -Wert ist damit ein Maß für die Affinität des Enzyms gegenüber seinem Substrat. Je geringer der K_M -Wert ist, umso stärker steigt die Umsatzrate des Enzyms in Abhängigkeit von der Substratkonzentration (Chmiel 2011).

In vielen Fällen wird die Produktion der Biomasse selbst als das Produkt der Reaktion angesehen. In diesem Fall wird zur Beschreibung der Kinetik das Monod-Modell verwendet. Die Modelle von Michaelis-Menten und Monod besitzen die gleiche Kinetik. Dabei stellt die Biomasse das Produkt P dar, die Kinetik v , bzw. v_{max} wird hier als (maximale) Wachstumsrate der Zellen μ , bzw. μ_{max} angegeben. Die Sättigungskonstante K_M entspricht hier K_S für die Monod-Gleichung (Draxler 2014):

$$\mu = \frac{\mu_{max} * c(S)}{K_S + c(S)} \quad (7)$$

Die beiden Modelle sind über die Biomasseausbeute Y_P miteinander verbunden. Diese beschreibt, wie viel Biomasse pro mol produziertem Produkt gebildet wird (Rosenwinkel et al. 2015).

2.1.4 Kinetik der homogenen Methansynthese in der biologischen Methanisierung

Die biologische Methanisierung umfasst, in Abgrenzung zur Methangewinnung in anaeroben Abbauprozessen biologischen Materials, nur eine einzige Reaktion, entsprechend Formel (1). Die Betriebsbedingungen eines Prozesses können deshalb ausschließlich für die hydrogenotrophe Methansynthese optimiert werden. In zahlreichen Ansätzen werden dabei sowohl der homogene Umsatz von Wasserstoff und CO_2 durch die methanogenen Organismen als auch die Optimierung des Stofftransports der Edukte in die Lösung untersucht. Eine umfangreiche Studie zu den eingesetzten Organismen, Begasungsvarianten und Reaktionsbedingungen findet sich in (Jochum, 2019).

Im Prozess der biologischen Methanisierung stellt Wasserstoff das limitierende Substrat dar. Die Michaelis-Menten-Konstante hydrogenotropher, methanogener Organismen wird daher für Wasserstoff angegeben. Der mesophile methanogene Organismus *Methanobacterium formicum* besitzt eine maximale Umsatzrate von ca. $0,043 \text{ mol}_{CH_4} \cdot \text{g}_{OTS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ und einen K_M -Wert von $6 \text{ } \mu\text{mol}_{H_2} \cdot \text{l}^{-1}$ (Schauer et al. 1982). Dieser K_M -Wert entspricht nach dem Henry'schen Gesetz einem Partialdruck von Wasserstoff von etwa 0,01 bar. In der Symbiose mit anderen Organismen in der

anaeroben Abbaukette und in der Konkurrenz mit weiteren wasserstoffverwertenden Organismen bedarf der methanogene Stoffwechsel dieser hohen Affinität, um ihren Stoffwechsel betreiben zu können. Im Kontext der biologischen Methanisierung hat dies zur Folge, dass die methanogenen Organismen in der Lage sind, auch bei geringer Verfügbarkeit von Wasserstoff noch hohe Umsatzraten zu erzielen.

In Formel (8) wird für die Änderung der Produktkonzentration im Prozess der biologischen Methanisierung die volumenspezifische Methanbildungsrate (*mbr*) eingeführt. Die Substratkonzentration entspricht hier der Konzentration des gelösten Wasserstoffs im System. Das Michaelis-Menten-Modell beschreibt eine auf die Organismen bezogene Umwandlungsgeschwindigkeit. Durch Multiplikation mit der Enzymkonzentration $c(E)$ wird die Umsatzrate auf das Flüssigkeitsvolumen bezogen. In dieser Arbeit wird für die Enzymkonzentration die Konzentration der methanogenen Organismen in der Lösung mit x [in g_{OTS}/l] angegeben. Es folgt:

$$mbr = \frac{v_{max} * c_{H_2,L}}{K_M + c_{H_2,L}} * x \quad (8)$$

Abbildung 3 zeigt hierzu den Zusammenhang zwischen Umsatzrate von *Methanobacterium formicicum* und der Substratkonzentration im Michaelis-Menten-Modell. Die Substratkonzentration ist als Gelöstkonzentration des Wasserstoffs und als korrespondierender Partialdruck nach dem Henry'schen Gesetz dargestellt.

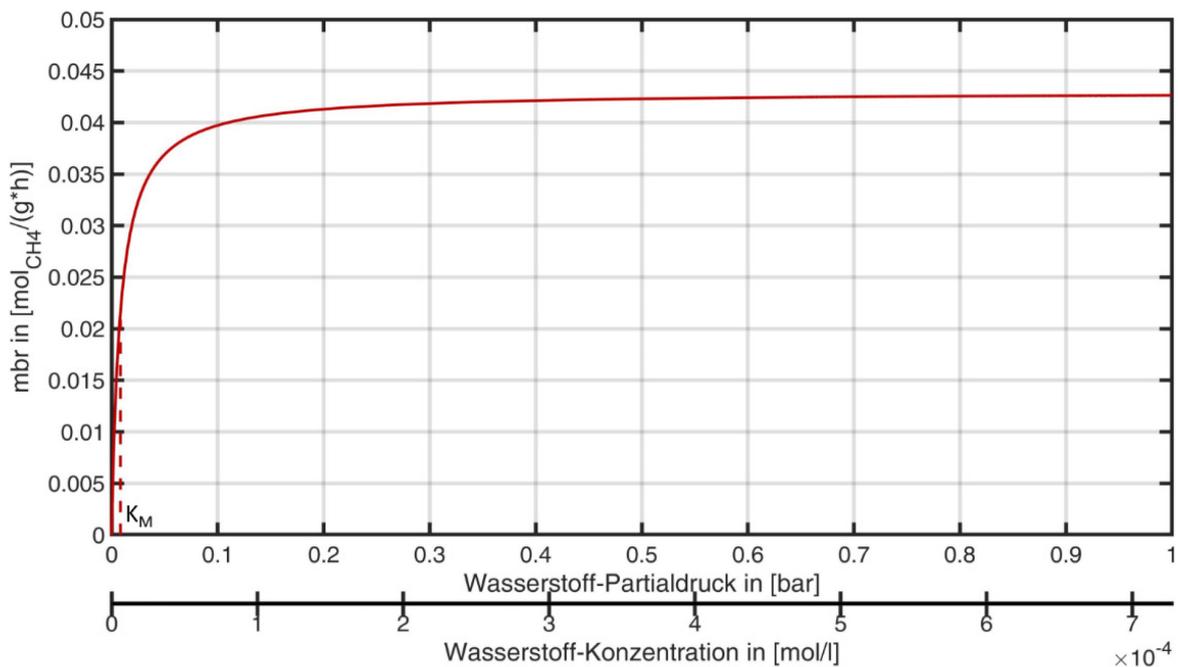


Abbildung 3: Michaelis-Menten-Kinetik für den mesophilen Stamm *Methanobacterium formicicum* bei einer Biomassekonzentration von 1 g/l (Schauer 1982) Die Substratkonzentration auf der Abszisse ist als Konzentration in der Lösung und als Partialdruck nach dem Henry'schen Gesetz aufgetragen.

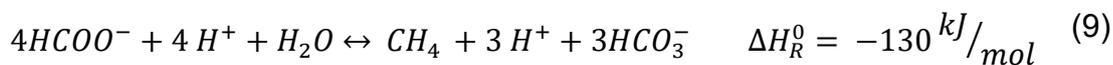
Die Geschwindigkeit der Umwandlung lässt sich entsprechend Abbildung 3 in drei Bereiche unterteilen:

- Für $c_{\text{H}_2,\text{L}} < K_M$ ist die Umsatzrate direkt proportional zum Substratangebot. Es stellt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Substratkonzentration und der Umsatzrate ein.
- Für $c_{\text{H}_2,\text{L}} \gg K_M$ erreichen die Mikroorganismen ihre maximale Umsatzrate v_{max} . In diesem Fall sind alle aktiven Zentren im Enzym-Substrat-Komplex belegt (Chmiel 2011). Durch weitere Erhöhung der Substratkonzentration kann die Reaktion nicht weiter beschleunigt werden.
- Zwischen den beiden Extrema existiert ein breiter Bereich mit $c_{\text{H}_2,\text{L}} > K_M$, in dem sich die Umsatzrate mit zunehmender Substratkonzentration ihrem Maximum annähert. Bei $c_{\text{H}_2,\text{L}} = 3 K_M$ werden 75 %, bei $c_{\text{H}_2,\text{L}} = 10 K_M$ 91 % von v_{max} erreicht.

Die maximale Wachstumsrate von *M. formicicum* wird für Wasserstoff und CO_2 als Substrat mit einer relativ großen Messunsicherheit mit Werten um $0,082 \text{ h}^{-1}$ angegeben (Schauer & Ferry 1980). So beträgt die Wachstumsrate für hydrogenotrophe Methanogene nach Rosenwinkel et al. (2015) im Durchschnitt $0,058 \text{ h}^{-1}$. Die Biomasseausbeute betrug in den Messungen von Schauer & Ferry (1980) etwa $3,5 \text{ g}_{\text{OTS}} \cdot \text{mol}_{\text{CH}_4}^{-1}$ im ungehinderten Wachstum. Im Bereich linearen Wachstums kann die Biomasseausbeute der hydrogenotrophen Methanisierung jedoch deutlich niedriger im Bereich um $1,6 - 2 \text{ g}_{\text{OTS}} \cdot \text{mol}_{\text{CH}_4}^{-1}$ liegen (de Poorter et al. 2007). Die Sterberate von Methanogenen liegt im Bereich von ca. $0,83 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ (Rosenwinkel et al. 2015).

Methanogene Organismen unterscheiden sich je nach Gattung in ihren kinetischen Eigenschaften. Tendenziell besitzen thermophile Organismen höhere Umsatzraten als mesophile (Rosenwinkel et al. 2015). So liegt die maximale Wachstumsrate des thermophilen Stamms *Methanothermobacter thermoautotrophicum* mit Werten von $0,49 \text{ h}^{-1}$ deutlich höher als beim mesophilen Stamm *M. formicicum* (Peillex et al. 1988, Schönheit 1980). Mit Hilfe der Biomasseausbeute ergibt sich v_{max} von *M. thermoautotrophicum* zu ca. $0,26 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}_{\text{OTS}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Der K_M -Wert des thermophilen Stamms *M. thermoautotrophicum* wird von Schönheit (1980) und Kristjansson et al. (1982) mit $20 \mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{l}^{-1}$ angegeben, während Jud et al. (1997) deutlich höhere Werte von über $60 \mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{l}^{-1}$ ermittelten. Dagegen sind die K_M -Werte des mesophilen Organismus *Methanospirillum hungatei* ($5 \mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{l}^{-1}$) sowie Kulturen aus

Seesedimenten ($9 \mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{l}^{-1}$ bzw. $15 \mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{l}^{-1}$) mit dem K_M -Wert von *M. formicum* vergleichbar (Schauer et al. 1982, Kristjansson et al. 1982). Der ebenfalls mesophile Stamm *M. bryantii* erreicht mit einer maximalen Wachstumsrate von $0,032 \text{ h}^{-1}$ und einem K_S -Wert von $18 \mu\text{mol/l}$ niedrigere Wachstumsraten als *M. formicum* (Karadagli & Rittmann 2006). Die maximale Umsatzrate des psychrophilen Stamms MSB beträgt $0,015 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}_{\text{OTS}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bei seinem Temperaturoptimum von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem K_M -Wert von ca. $1 \mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{l}^{-1}$ (Kotsyurbenko et al. 2001). *Methanobacterium formicum* ist, neben Wasserstoff und CO_2 , auch in der Lage, Formiat anaerob zu Methan umzusetzen. Der Umsatz erfolgt gemäß Formel (9) (Schauer 1982). Der K_M -Wert von *M. formicum* mit Formiat beträgt $3,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ bei einer maximalen Methanbildungsrate von $14 \text{ mmol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{h}^{-1}$ (Chua & Robinson 1983):



In Abbildung 4 wird die Wachstums- bzw. die Methanbildungsrate von *M. formicum* in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und des pH-Werts (rechts) veranschaulicht (Chua & Robinson 1983). Als Substrat diente in diesen Versuchen Formiat.

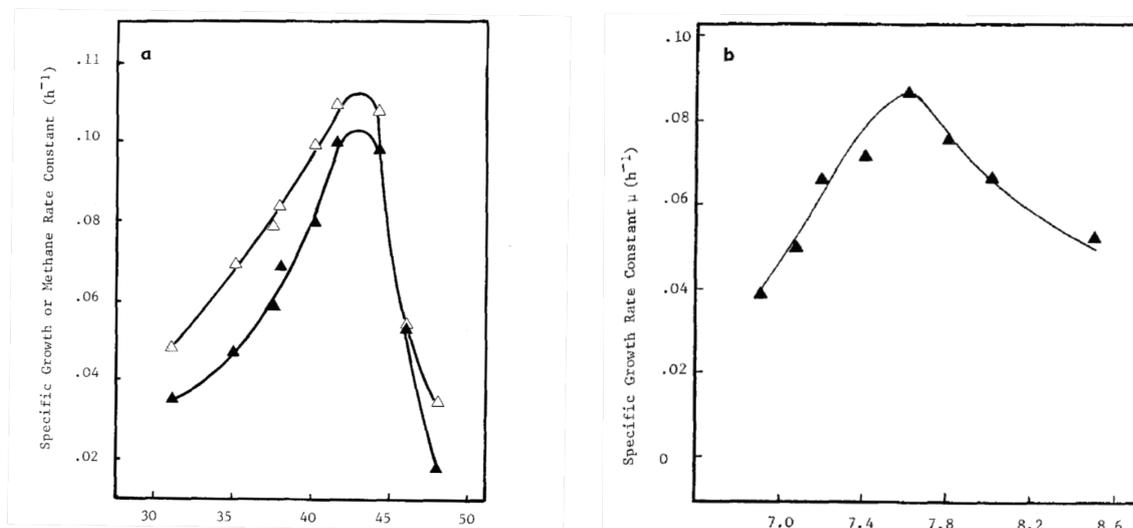


Abbildung 4: Abhängigkeit der Wachstumsrate (schwarze Kacheln) und der Methanbildungsrate (weiße Kacheln) von der Temperatur (links) und dem pH-Wert (rechts) (Chua & Robinson 1983).

Die oben angegebenen Wachstums- und Umsatzraten gelten jeweils unter idealen Bedingungen. Weichen wesentliche Parameter wie die Temperatur oder der pH-Wert vom Optimum der Organismen ab, sinkt die Umsatzrate von *M. Formicum* deutlich (Brunner 1987, Chua & Robinson 1983).

2.2 Reaktionskinetik heterogen katalysierter Reaktionen

2.2.1 Mechanismus mehrphasiger Gas-Flüssig-Reaktionen

Die Edukte der biologischen Methanisierung werden dem Reaktor nicht in flüssiger Form, sondern gasförmig zugeführt. Die methanogenen Organismen liegen in der flüssigen Phase vor und beziehen auch ihr Substrat von dort. Im Reaktor bildet sich in der Folge ein mehrphasiges System aus, mit einer flüssigen kontinuierlichen Phase und darin dispergierten Gasblasen. Die Edukte der Reaktion, Wasserstoff und CO₂, müssen zunächst vom Inneren der Gasphase zu den Mikroorganismen in der flüssigen Phase transportiert werden. Der Transportmechanismus gliedert sich dabei in mehrere nacheinander ablaufende, miteinander gekoppelte Transport-schritte (Hass & Pörtner 2009):

1. Transport der Reaktionspartner aus dem Kern der gasförmigen Phase an die Grenzschicht Gas/Flüssigkeit
2. Übergang der Reaktionspartner in der Grenzschicht Gas/Flüssigkeit
3. Transfer durch das die Blase umgebende, nicht gemischte Flüssigkeitsgebiet
4. Transport der gelösten Edukte von der Grenzschicht Gas/Flüssigkeit in den Kern der Flüssigkeit zur Oberfläche der methanogenen Mikroorganismen
5. Transfer durch das die Organismen umgebende, nicht gemischte Flüssigkeitsgebiet
6. Übergang von der Oberfläche der Organismen zum aktiven Zentrum
7. Umsatz der Edukte durch die methanogenen Mikroorganismen

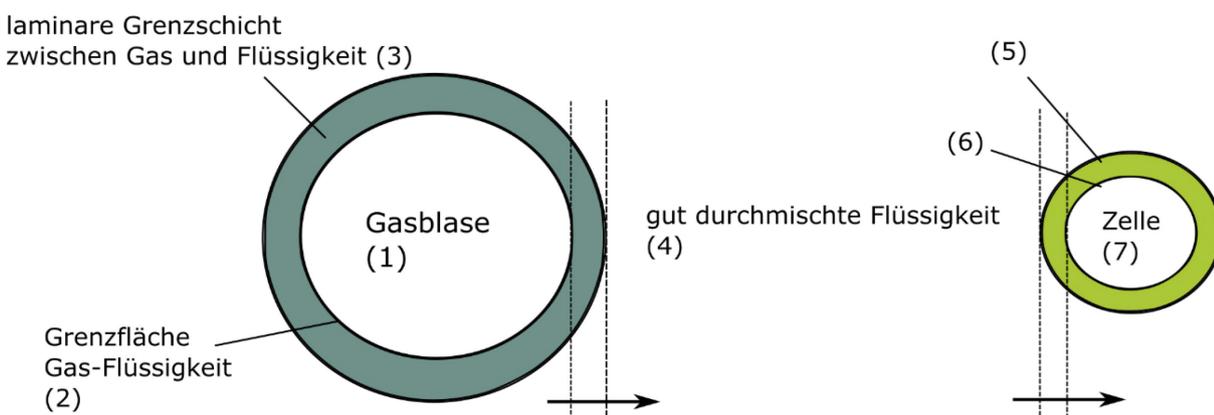


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Stofftransports eines gasförmigen Substrats bis zur Umwandlung durch einen Mikroorganismus (Hass & Pörtner 2009)

Der Transport der Reaktionspartner innerhalb der beiden Phasen erfolgt in hinreichend gut durchmischten Systemen durch Konvektion. Ausgleichsvorgänge finden daher so schnell statt, dass Konzentrationsgradienten innerhalb einer Phase vernachlässigbar sind. Die Transportwiderstände innerhalb einer Phase werden zur Ermittlung des Stofftransports daher nicht berücksichtigt. Auch die Mikroorganismen werden bei ausreichend starker Durchmischung quasihomogen im System verteilt. Stofftransportwiderstände an der Oberfläche bzw. innerhalb von Zellagglomeraten oder Zellen werden ebenfalls vernachlässigt. Die Reaktion der gelösten Stoffe im Kern der flüssigen Phase kann daher als pseudohomogen angesehen werden. Das Stofftransportproblem vereinfacht sich damit in diesem Zusammenhang auf den Stofftransport durch die Grenzschicht Gas/Flüssigkeit sowie die Reaktion in der flüssigen Phase (Chmiel 2011, Moser 2014).

2.2.2 Stofftransport von Gasen in eine Flüssigkeit

Der Stoffdurchgang durch eine Grenzschicht Gas/Flüssigkeit, Teilschritt zwei der Transportvorgänge in Abschnitt 2.3.1, wird analog zur Beschreibung des Wärmedurchgangs wie folgt definiert (Kraume 2012):

$$\frac{\dot{n}_i}{V_R} = k_{G/L} * a * (c_{i,L}^* - c_{i,L}) \quad (10)$$

Der übergehende Stoffmengenstrom pro Volumeneinheit folgt aus dem Produkt aus dem Stoffdurchgangskoeffizienten $k_{G/L}$, der dem Stofftransport zur Verfügung stehenden volumenspezifischen Oberfläche a und dem treibenden Konzentrationsgefälle des transportierten Stoffs. Letzteres ergibt sich aus der Differenz zwischen der Löslichkeit des Stoffs $c_{i,L}^*$ im thermodynamischen Gleichgewicht und der herrschenden Konzentration $c_{i,L}$. Die Gleichgewichtskonzentration der gelösten Komponente in der Lösung kann nach dem Henry-Gesetz bestimmt werden. Danach ist die Konzentration des Stoffs in der Lösung dem Partialdruck der Komponente über der Lösung proportional. Der Henry-Löslichkeitskoeffizient H_i^{cp} ist eine temperaturabhängige Stoffkonstante. Sie gibt an, welche Stoffmenge eines gasförmigen Stoffs sich in einem Liter eines Lösemittels pro 1 bar Partialdruck im thermodynamischen Gleichgewicht lösen. Das Henry-Gesetz ist nur für eine nahezu ideale Verdünnung des gelösten Stoffs anwendbar (Sander 2015):

$$c_i^* = H_i^{cp} * p_i \quad (11)$$

Der Stoffdurchgangskoeffizient $k_{G/L}$ stellt den Kehrwert des dem Stofftransport entgegenstehenden Widerstands dar. Nach der Zweifilmtheorie setzt sich die Phasengrenzschicht aus jeweils einer flüssigen und einer gasförmigen Grenzschicht zusammen. Der Gesamtwiderstand des Stoffdurchgangs durch die Phasengrenze resultiert aus der Summe der Einzelwiderstände in den beiden Grenzschichten. Dabei sind die Grenzschichten jeweils in Ruhe, so dass der Transport innerhalb der Grenzschicht ausschließlich diffusiv erfolgt (Kraume 2012, Moser 2014). Der Stofftransportkoeffizient wird demnach maßgeblich durch die Diffusionskoeffizienten des zu übertragenden Stoffs bestimmt. Da die Diffusion in der Gasphase deutlich schneller als in der flüssigen Phase erfolgt, kann zur Beschreibung des Stoffdurchgangs der gasseitige Stoffübergangskoeffizient meist vernachlässigt werden. Der Stofftransport wird in diesem Fall ausschließlich über den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_L beschrieben (Kraume 2012, Chmiel 2011, Moser 2014).

Mit a wird die auf das Reaktorvolumen bezogene Oberfläche des Stofftransports angegeben. Diese wird durch das Stoffsystem und dessen Zustandsgrößen, den Reaktor und dessen Betriebsparameter definiert. In Blasensäulenreaktoren wird Gas in einer Flüssigkeit dispergiert. Das Gas liegt hier in Form von fein verteilten Blasen innerhalb der flüssigen Phase vor. Die Phasengrenzfläche kann diesem Fall anhand von Gasgehalt und mittlerem Blasendurchmesser beschrieben werden (Kraume 2012):

$$a = \frac{A}{V_R} = \frac{6 * \varepsilon_G}{d_{32}} \quad (12)$$

Der Gasgehalt gibt in diesem Zusammenhang an, welches Volumen die gasförmige Phase in einem Zweiphasensystem einnimmt (Sprehe et al. 1999):

$$\varepsilon_G = \frac{V_{G,L}}{V_L + V_{G,L}} \quad (13)$$

Bei festgelegter Reaktorgeometrie werden der mittlere Blasendurchmesser und der Gasanteil maßgeblich durch die Gasleerrohrgeschwindigkeit w_G und das sich ausbildende Strömungsregime beeinflusst. Die Gasleerrohrgeschwindigkeit gibt dabei an, mit welcher Geschwindigkeit das Gas den Reaktionsraum durchströmen würde, wenn dieser ansonsten leer wäre. Sie berechnet sich als Quotient aus Volumenstrom und Querschnittsfläche des Reaktionsraums (Kraume 2012):

$$w_G = \frac{\dot{V}_{Gasstrom}}{A_R} \quad (14)$$

Im homogenen Strömungsregime, bei niedriger Gasleerrohrgeschwindigkeit, sind die Blasengrößen und die Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen relativ einheitlich im Reaktor verteilt. Mit steigender Gasleerrohrgeschwindigkeit nimmt der Gasgehalt und in der Folge auch die Phasengrenzfläche nahezu linear zu. In Formel (15) nimmt der Exponent n Werte zwischen 0,7 und 1 an:

$$w_G^n \sim \varepsilon_G \quad (15)$$

Ab einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von ca. 0,05 m/s entstehen vermehrt Wirbel und Großblasen, die mit höherer Geschwindigkeit im Reaktor aufsteigen. In der Folge sind die Blasengröße und Strömungsgeschwindigkeiten heterogener im Reaktor verteilt. Die Phasengrenzfläche folgt der Gasleerrohrgeschwindigkeit nicht mehr linear, der Betrag von n reduziert sich auf ca. 0,6 (Kraume 2012, Baerns et al. 2013).

In technischen Apparaten werden die Größen k_L und a durch das untersuchte Stoffsystem und die Betriebsweise des Reaktors definiert. Meist lassen sie sich nicht sinnvoll unabhängig voneinander beschreiben, da maßgebende Parameter sich auf beide Größen auswirken oder sie sich gegenseitig beeinflussen. Sie werden daher meist zum Stofftransportkoeffizienten $k_L a$ zusammengefasst:

$$\frac{\dot{n}_i}{V_R} = k_L a * (c_{i,L}^* - c_{i,L}) = k_L a * ((H_i^{cp} * p_i) - c_{i,L}) \quad (16)$$

2.2.3 Strahldüsenreaktoren für biologisch katalysierte Reaktionen

Zur Beschreibung heterogen katalysierter Reaktionen muss das System neben der reaktionstechnischen Sicht in der flüssigen Phase auch aus fluiddynamischer Sicht betrachtet werden, um das Verfahren auf das Reaktionssystem anpassen zu können. Vor dem Hintergrund, dass mit Wasserstoff eine Komponente an der Reaktion beteiligt ist, die sich schlecht in Wasser löst, ist eine zentrale Anforderung an den Reaktor, den Stofftransport zwischen gasförmiger und flüssiger Phase zu maximieren. Im Prozess der biologischen Methanisierung sind wesentliche Einflussgrößen auf den Stofftransport wie das Stoffsystem oder die Prozesstemperatur weitgehend vorgegeben, so dass die Phasengrenzfläche der wesentliche Parameter zur Beschreibung des Stofftransportkoeffizienten ist. Abbildung 6 stellt hierzu die Phasengrenzfläche von verschiedenen Reaktorkonzepten als Funktion der eingetragenen Leistung des Gasverteilungssystems gegenüber.

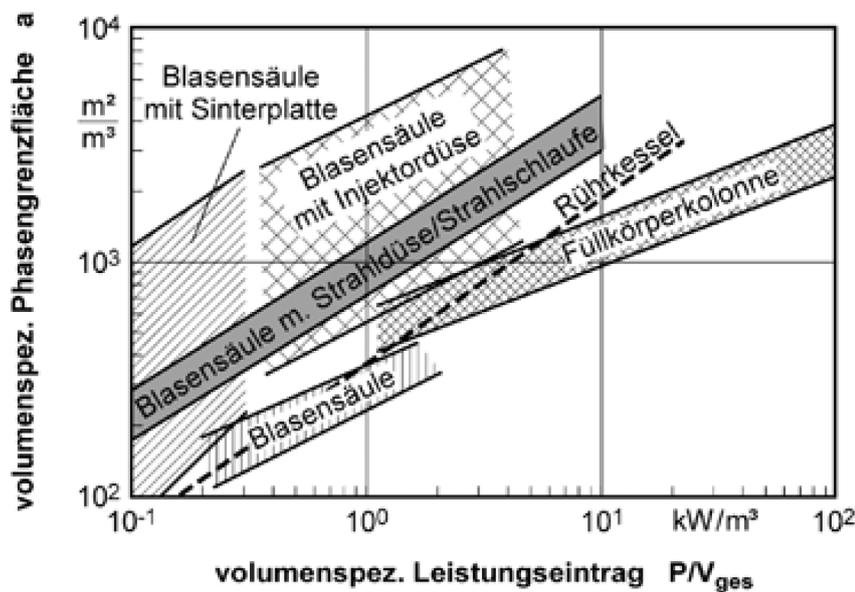


Abbildung 6: Vergleich der volumenspezifischen Phasengrenzfläche in Abhängigkeit der eingebrachten volumenspezifischen Mischleistung für unterschiedliche Reaktor- und Begasungskonzepte (Kraume 2012)

Wie aus Abbildung 6 hervorgeht, eignet sich neben dem Rührkessel vor allem der Blasensäulenreaktor mit Strahldüse als Kontaktapparat für Gas-/Flüssigreaktionen. Anders als Rührkessel besitzt dieser kein Rührorgan im Inneren des Reaktors, so dass die Durchmischung des Systems durch die Blasenströmung realisiert wird (Sluyter 2019). Der Strahldüsenreaktor besitzt darüber hinaus ein günstiges Verhältnis von Stofftransportrate zum nötigen Energieeintrag (Gerstenberg 1979, Dreimann et al. 2020). Diese Apparate weisen neben ihrer großen Phasengrenzfläche weitere Vorteile auf: Durch ihre schlanke Bauform und fehlende bewegte Einbauten sind die Reaktoren robust im Hinblick auf Dichtigkeit, Betrieb und Wartung

(Deckwer 1980, Bey 2021). Sie sind durch ihre einfache Bauart zudem kostengünstig, können auch in sehr großen Abmessungen und spezifisch für einen konkreten Anwendungsfall realisiert werden (Gerstenberg 1979, Bey 2021). Als nachteilig im Betrieb von Blasensäulen (mit Strahldüse) werden die lange Verweilzeit der flüssigen Phase im Reaktor, die Möglichkeit der Schaumbildung sowie der Aufwand zur Kompression der gasförmigen Phase angegeben (Gerstenberg 1979). Strahldüsenreaktoren sind unempfindlich gegenüber Verschmutzungen wie dem Ablegen von Biomasse, die in anderen Begasungsorganen wie Sinterplatten zu Verstopfungen führen können (Gerstenberg 1979). Strahldüsenreaktoren kommen daher häufig in Bioreaktoren, insbesondere in der Abwasserreinigung zum Einsatz (Reschetilowski et al. 2020).

In Strahldüsenreaktoren wird ein Flüssigkeitsstrahl in einer Düse stark beschleunigt, wodurch in der Düsenmündung ein hoher Geschwindigkeitsunterschied zwischen dem Treibstrahl und der umgebenden gasförmigen Phase entsteht. Die dadurch verursachten Scherkräfte bewirken eine starke Durchmischung des Reaktormediums (Reschetilowski et al. 2020). Für hohe Gasbelastungen werden hinter der Düse verengte Impulsaustauschräume realisiert. Diese dienen dazu, das Entweichen von Gas, das nicht vom Flüssigkeitstriebstrahl erfasst wurde, zu vermeiden und die Mischung zu intensivieren (Nagel et al. 1970). So werden höhere Energiedissipationsdichten und damit große volumenspezifische Phasengrenzflächen erzielt (Gerstenberg 1979). Mit Hilfe eines Diffusors, der auf das Impulsaustauschrohr aufgesetzt wird, ist die Strahldüse darüber hinaus in der Lage, über den entstehenden Unterdruck selbst Gas anzusaugen (Kraume 2012, Gerstenberg 1979). Diese Ejektordüsen können einen Gasvolumenstrom bis zum Dreifachen des Flüssigkeitsvolumenstroms ansaugen. So kann eine Rezirkulation der Gasphase bewirkt werden, ohne dass dazu ein zusätzlicher Kompressor erforderlich wird, um den geforderten Gasvolumenstrom bereitzustellen (Reschetilowski et al. 2020, Bey 2021).

Der Energieeintrag erfolgt in Strahlschlaufenreaktoren über eine Pumpe, über die ein Teil oder das gesamte flüssige Reaktionsmedium im Kreislauf geführt wird (Reschetilowski et al. 2020). Dazu wird häufig ein äußerer Umlauf realisiert, in dem die Gasabscheidung aus der flüssigen Phase leicht realisierbar ist. In der externen Schlaufe kann zudem die Temperierung des Reaktors effektiv über Wärmetauscher erfolgen (Gerstenberg 1979). Ein äußerer Flüssigkeitskreislauf wird daher primär in Reaktoren mit hohem Flüssigkeitsdurchsatz realisiert (Kraume 2012).

Durch die Realisierung eines Leitrohrs oder Einsteckrohrs kann darüber hinaus auch ein innerer Umlauf erzeugt werden. Dabei resultiert im Downcomer eine abwärts gerichtete Strömung, während im Riser die Strömung aufwärtsgerichtet ist. Durch die gegenläufigen Strömungen von Flüssigkeit und Gas kann im Downcomer ein höherer Gasanteil realisiert werden (Kraume 2012). Dabei kann die Düse gleichermaßen am Boden oder am Kopf des Reaktors angeordnet werden. Die Abtrennung von Gas- und Flüssigkeitsphase findet im Reaktorkopf oder in nachgeschalteten internen oder externen Abscheidern statt (Kraume 2012). Die Anordnung am Kopf bietet dabei den Vorteil, dass das Gas in der Rezirkulation direkt wieder in den Reaktor eingebracht werden kann (Reschetilowski et al. 2020).

Abbildung 7 (links) zeigt hierzu das Funktionsprinzip einer Ejektordüse sowie die Anordnung in einem Strahldüsenreaktor mit äußerem Mediumumlauf (rechts).

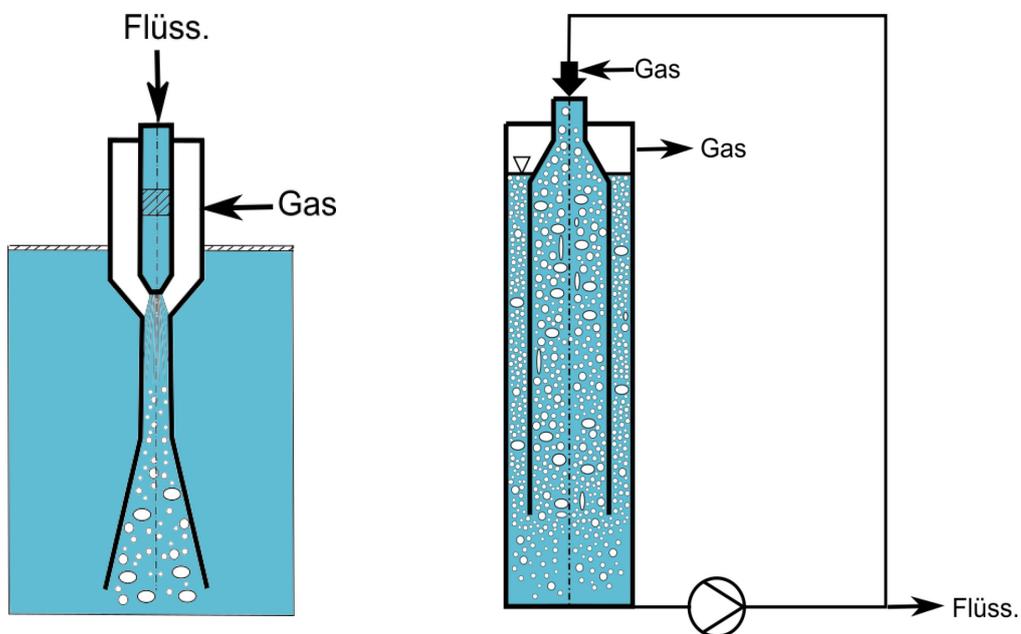


Abbildung 7: Prinzip einer Ejektordüse (links) und eines Strahldüsenreaktors (rechts). Der Flüssigkeitstriebstrahl wird in der Düse so stark beschleunigt, dass durch den entstehenden Unterdruck Gas angesaugt und in der Flüssigkeit dispergiert wird. Im anschließenden Impulsaustauschrohr werden Flüssigkeits- und Gasphase stark vermischt. Rechts wird die Anordnung einer (Ejektor-)Strahldüse in einem Reaktor dargestellt. Die Düse ist oben angeordnet, so dass das Flüssigkeits-Gasgemisch zunächst im Downcomer nach unten strömt. Dadurch erhöht sich der Gasanteil im Downcomer (eigene Darstellung nach Kraume 2012).

2.2.4 Formalkinetik chemischer Reaktionen

Die Geschwindigkeit, mit der Stoffmengenänderungen in einem System in Folge eines chemischen oder biologischen Umwandlungsprozesses ablaufen, wird mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeit r angegeben (Emig & Klemm 2017, Kraume 2012):

$$r_R = \frac{1}{V_R \nu_i} * \frac{dn_i}{dt} \quad (17)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist für alle Reaktanden gleich groß und stets positiv. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem stöchiometrischen Koeffizienten multipliziert, resultiert daraus die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit einer Komponente im Zuge der Reaktion (Emig & Klemm 2017; Kraume 2012):

$$r_{i,R} = r_R * \nu_i \quad (18)$$

Die stöchiometrischen Faktoren der Reaktanden der biologischen Methanisierung in Formel (18) ergeben sich zu: $\nu_{H_2} = -4$, $\nu_{CO_2} = -1$, $\nu_{H_2O} = +2$ und $\nu_{CH_4} = +1$.

In homogenen Prozessen können zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit differentielle Volumenelemente betrachtet werden, weil die Reaktion innerhalb einer Phase abläuft. Für die Beschreibung der Kinetik des Gesamtprozesses ist die Beschreibung des Reaktionsmechanismus mit allen Elementarprozessen und Zwischenstufen nachrangig. Im formalkinetischen Potenzansatz werden komplexe Reaktionsmechanismen über die empirische Beziehung in Formel (19) vereinfacht (Emig & Klemm 2017):

$$r = k(T) * \prod c_{i,L}^{b_i} \quad (19)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach Formel (19) proportional zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(T)$ der Reaktion und den Konzentrationen der beteiligten Reaktanden, die jeweils mit einer definierten Potenz in die Berechnung eingehen. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wird in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(T)$ berücksichtigt. Für homogene Reaktionen wird diese über das Arrhenius-Gesetz beschrieben. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den Konzentrationen der beteiligten Reaktanden eines

Prozesses ergibt sich über die Ordnung b der Reaktion. Die Reaktionsordnung beschreibt also, in welcher Potenz sich eine Konzentrationsänderung des betrachteten Stoffs in der Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt (Emig & Klemm 2017). Für Reaktionen nullter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration. Stellt sich eine Reaktion erster Ordnung ein, steigt die Geschwindigkeit der Reaktion linear mit der Konzentration des Reaktanden an. Je nach Mechanismus der Reaktion sind auch höhere, gebrochene oder negative Reaktionsordnungen möglich (Emig & Klemm 2017). Im Falle einer negativen Reaktionsordnung verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit je höher die Konzentration des Ausgangsstoffs ist. Dies kann z.B. bei biologischen Reaktionen dann auftreten, wenn eine Substrathemmung der Mikroorganismen vorliegt (Baerns et al. 2013).

In heterogenen Prozessen muss zur Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit neben der Reaktion selbst auch der Stofftransport durch die Grenzschicht an der Phasengrenze berücksichtigt werden. Im Falle heterogener Systeme wird daher kein differentielles Volumenelement betrachtet, sondern ein größeres Kontrollvolumen. Dieses Volumenelement ist so groß, dass beide Phasen in unregelmäßiger Verteilung vorliegen können und repräsentativ für den gesamten Reaktor sind. Dazu wird gefordert, dass die Volumenverteilung der beiden Phasen im Kontrollvolumen gleich der des gesamten Reaktors ist (Emig & Klemm 2017, Hertwig & Martens 2007). Das Kontrollvolumen tauscht keine Materie durch Konvektion oder Diffusion mit benachbarten Volumenelementen aus, da keine Konzentrationsgradienten zu diesen auftreten dürfen. In heterogenen Systemen wird für das Kontrollvolumen eine effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} angegeben, die die beiden Teilprozesse Stofftransport und chemische Reaktion erfasst. Die Kinetik wird innerhalb dieses Volumenelements gemittelt und anschließend wie ein differentielles Volumenelement behandelt (Emig & Klemm 2017). Liegt im heterogenen System ein Edukt gasförmig vor, wird der Konzentrationsterm als Partialdruck angegeben:

$$r_{eff,R} = k_{eff}(T) * \prod p_i^b \quad (20)$$

Die Angabe der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsordnung bezieht sich demnach in heterogenen Systemen wie der biologischen Methanisierung auf die Makrokinetik des Prozesses. Der formalkinetische Ansatz berücksichtigt demzufolge sowohl den Stofftransport der Edukte durch die Phasengrenze als auch die (pseudo-) homogene Reaktion in der flüssigen Phase.

2.2.5 Überlagerung von Stofftransport und pseudohomogener Reaktion in der Flüssigphase

Die treibende Kraft des Stofftransports geht vom Konzentrationsgefälle zwischen gasförmiger Phase und flüssiger Phase aus. Befinden sich die Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht, sind die Konzentrationen c und c^* gleich groß, so dass kein Stofftransport mehr stattfindet. In Systemen mit chemischer Reaktion wird das gelöste Edukt in der wässrigen Phase ständig verbraucht und verringert so die Konzentration in der flüssigen Phase (Moser 2014).

Für einen kontinuierlichen Stofftransport über die Phasengrenze hinweg muss in der flüssigen Phase eine permanente Senke des zu übertragenden Stoffs existieren. Im Falle der biologischen Methanisierung geschieht dies infolge des kontinuierlichen Umsatzes der übertragenen Stoffe aus der Lösung durch die Mikroorganismen. Je schneller das über die Phasengrenze transportierte Gas durch die Reaktion verbraucht wird, desto geringer wird die gelöste Konzentration im Medium. Die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt damit die treibende Konzentrationsdifferenz und daraus folgend die Geschwindigkeit des Stofftransports. Die Kopplung von Stofftransport und Reaktion über die Konzentration des Edukts im Kern der Flüssigkeit lässt sich in Abbildung 8 nachvollziehen.

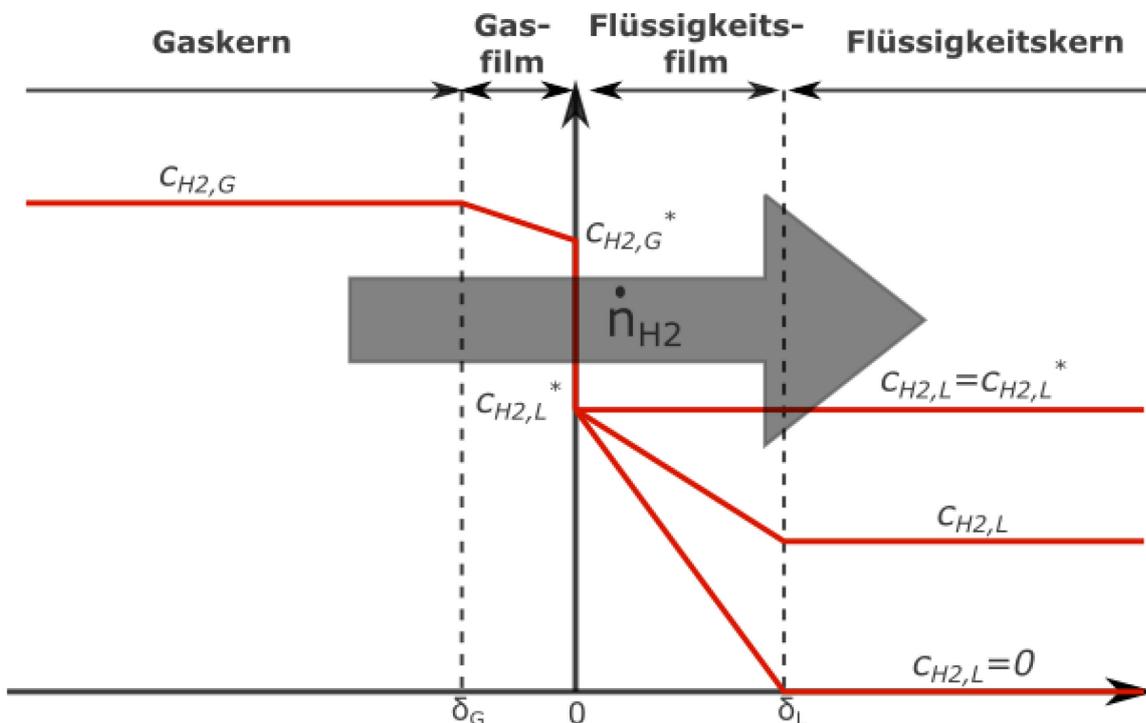


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse beim Stofftransport über eine Grenzschicht gasförmig/flüssig für verschiedene Konzentrationen des übertragenen Stoffs im Kern der Lösung (eigene Darstellung nach Moser 2014)

Das Konzentrationsprofil im Kern der flüssigen Schicht folgt aus dem Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit und Stofftransportrate. Gemäß der Zweifilmtheorie erfolgt der Stofftransport durch die Grenzschicht gasförmig/flüssig nur durch molekulare Diffusion (Emig & Klemm 2017), wobei die Diffusion durch die flüssigkeitsseitige Grenzschicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Stofftransports darstellt. In einem Reaktionssystem kann das Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit mit Hilfe der dimensionslosen Damköhlerzahl angegeben werden (Kraume 2012). In der Zweifilmtheorie wird angenommen, dass der Stofftransport durch die Grenzschicht rein diffusiv erfolgt. Die Damköhlerzahl kann in diesem Fall als das Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit ohne Stofftransporthemmung zur rein physikalischen Stofftransportgeschwindigkeit definiert werden (Kögl & Moser 1981, Baerns et al. 2013).

Für sehr kleine Damköhlerzahlen ($Da \rightarrow 0$) ist die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigbar klein gegenüber dem Stofftransport durch Diffusion, so dass umgesetzte Moleküle sofort durch den Stofftransport nachgeliefert werden können. Die Konzentration des Wasserstoffs in der Flüssigphase nähert sich der Gleichgewichtskonzentration nach dem Henry'schen Gesetz an. Die Makrokinetik des Prozesses wird in diesem Fall durch die pseudohomogene Reaktion in der Flüssigphase bzw. der Umsatzrate der Mikroorganismen vorgegeben. In diesem Fall liegt ein biomasselimitiertes Regime vor.

Für große Damköhlerzahlen ($Da \gg 1$) ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer als die des diffusiven Stofftransports. In die Flüssigkeit übergehende Wasserstoffmoleküle werden durch die Reaktion sofort verbraucht, so dass sich die Konzentration in der Flüssigphase 0 mol/l annähert. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird von der Geschwindigkeit des Stofftransports begrenzt (Kraume 2012). Das Regime wird hier stofftransportlimitiert bezeichnet.

Ist die Damköhlerzahl viel größer als eins, liegt eine schnelle chemische Reaktion vor (Kraume 2012). In diesem Fall kann der Stofftransport in Folge der Reaktion noch über den rein physikalischen Stofftransport nach Formel (16) hinaus beschleunigt werden. Gemäß der Zweifilmtheorie wird in diesem Zusammenhang angenommen, dass aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit die Reaktion nicht mehr ausschließlich im Kern der Flüssigkeitsphase stattfindet. Stattdessen läuft diese bereits ganz oder teilweise in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht ab, so dass der Stofftransport nicht mehr linear mit der Konzentrationsdifferenz ansteigt. Aus diesem Grund wird für die Berechnung des Stofftransports der Enhancementfaktor E eingeführt (Kraume 2012).

Der Enhancementfaktor E gibt dabei das Verhältnis der Stoffstromdichte mit Reaktion in der flüssigen Phase zu der ohne Reaktion an. Es folgt für den Stoffmengenstrom aus Formel (16) nach Moser (2014):

$$\frac{\dot{n}}{V_R} = E * k_L a * (c_{i,L}^* - c_{i,L}) \quad (21)$$

Der Enhancementfaktor ist demzufolge ein Maß für die Beschleunigung des Stofftransports in Folge der chemischen Reaktion in der flüssigen Phase (Emig & Klemm 2017):

$$E = \frac{\text{Stoffstrom mit Reaktion}}{\text{Stoffstrom ohne Reaktion}} = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \sim \frac{\sqrt{Da}}{\tanh(\sqrt{Da})} \quad (22)$$

In Fluid-Fluid-Systemen erfolgt die Berechnung des Enhancementfaktors mit Hilfe der in Formel (22) eingeführten dimensionslosen Hattazahl. Diese folgt allgemein aus dem Verhältnis des Stoffmengenstroms in Folge der Reaktion und dem des Stoffübergangs ohne chemische Reaktion (Kögl & Moser 1981, Kraume 2012). Gemäß der Zweifilmtheorie verhält sich die Hattazahl proportional zur Wurzel der Damköhlerzahl und eng ist mit dieser verwandt (Kögl & Moser 1981, Kraume 2012). Die Hattazahl liefert eine Information über den Reaktionsort in der flüssigen Phase. Je größer die Hattazahl ist, desto mehr wird die Reaktionszone in Richtung der Phasengrenze verschoben (Siebenhofer et al. 2005). In der Folge wird mit zunehmender Hatta-Zahl der Stofftransport über die Phasengrenzfläche stärker beschleunigt.

Langsame Reaktionen ($Ha < 0,3$) bewirken keine Beschleunigung des Stofftransports gegenüber rein physikalischer Stoffübertragung, der Enhancementfaktor beträgt ca. 1. In Reaktionen im Bereich $0,3 < Ha < 3$ sind Stofftransportgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr gleich hoch. Die Reaktion läuft teilweise bereits in der Grenzschicht ab. Bei schnellen Reaktionen mit $Ha > 3$ läuft die Reaktion ausschließlich in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht statt. Das zu übertragende Gas wird nicht mehr in den Kern der Flüssigkeit transportiert. In diesem Fall hat der Stofftransportkoeffizient keinen Einfluss mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit des heterogenen Systems. Diese wird ausschließlich von der Reaktion vorgegeben (Kraume 2012, Emig & Klemm 2017).

Biologisch katalysierte Reaktionen besitzen meist deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeiten als chemisch katalysierte Reaktionssysteme. Dennoch kann auch in Bioprozessen eine Beschleunigung des Stofftransports in Folge des teilweisen Ablaufs der Reaktion in der Grenzschicht des Stofftransports erwartet werden. Dieses Verhalten wird auf die Oberflächenaktivität von Proteinen zurückgeführt. Mikroorganismen, die von Natur aus proteinhaltig sind, besitzen die Tendenz, sich an Oberflächen bzw. in Grenzschichten anzureichern (Tsao 1968, King & Palmer 1989). Methanogene Organismen der Klasse Methanobacterium sind mit einer Größe von 0,5 μm – 1 μm so klein, dass auch in der Grenzschicht noch eine Beweglichkeit für die Organismen besteht (Boone 2015, Tsao 1970, King & Palmer 1989). Bisher wurde die Beschleunigung des Stofftransports primär für sauerstoffübertragende Systeme beschrieben (Tsao 1968, King & Palmer 1989, Moser 2014). In Analogie zu chemischen Prozessen wurde auch in biologisch katalysierten Reaktionen eine Abhängigkeit des Enhancementfaktors von der Umsatzrate der Mikroorganismen und der Höhe des Stofftransportkoeffizienten beobachtet (Moser 2014).

2.3 Bilanzierung chemischer Reaktionen

Um die Beschreibung der Reaktionskinetik in differentiell kleinen Volumina auf integrale, reaktionstechnische Größen von Reaktoren zu erweitern, müssen entsprechende Bilanzen für das gesamte Reaktionsvolumen erstellt und gelöst werden. Dazu ist es im Allgemeinen nötig, die relevanten Bilanzen zu integrieren. So ergeben sich aus der Stoffmengenbilanz zentrale Größen wie Umsatzgrad, Raum-Zeit-Ausbeute oder die Verweilzeit. Der Umsatzgrad einer Reaktion bezeichnet die Änderung der Stoffmenge eines Reaktionsteilnehmers bezogen auf die jeweils eingesetzte Stoffmenge. In kontinuierlichen Reaktoren wird der Umsatzgrad und alle weiteren Größen jeweils für die Stoffmengenströme angegeben, so dass gilt (Christen 2005, Hertwig & Martens 2007):

$$\chi_i = \frac{\dot{n}_{i,ein} - \dot{n}_{i,aus}}{\dot{n}_{i,ein}} \quad (23)$$

Die Raum-Zeit-Ausbeute bezeichnet allgemein die Menge an Produkt, die pro Volumen und Zeiteinheit im Reaktor gewonnen werden kann (Hertwig & Martens 2007). Die gewonnene Produktmenge als Volumenstrom des gebildeten Methans bzw. Methanbildungsrate (*MBR*) angegeben. Die volumenspezifische Methanbildungsrate (*mbr*) wird in dieser Arbeit auf das Volumen der flüssigen Phase V_L bezogen:

$$mbr = \frac{MBR}{V_L} = \frac{\dot{n}_{CH_4} * V_M}{V_L} = \left[\frac{m^3_{CH_4}}{m^3_L * h} \right] \quad (24)$$

2.3.1 Allgemeine Stoffmengen- und Energiebilanz

Ausgangspunkt zur Beschreibung von chemischen Umwandlungsprozessen wie der Methansynthese aus Wasserstoff und CO_2 bilden die Stoffmengen- und die Energiebilanz des Prozesses. In einfachen Reaktionssystemen können die Stoffmengenänderungen des Systems hinreichend genau anhand der Bilanzierung einer Schlüsselkomponente beschrieben werden (Emig & Klemm 2017). Die zeitliche Änderung der Stoffmenge einer Komponente i entspricht der Summe der durch Konvektion oder Diffusion zu- bzw. abgeführten Stoffmengen und der durch die chemische Reaktion gebildeten oder verbrauchten Stoffmengen der Komponente i (Kraume 2012, Emig & Klemm 2017):

$$\frac{dn_i}{dt} = \left\langle \frac{dn_i}{dt} \right\rangle_{Konvektion} + \left\langle \frac{dn_i}{dt} \right\rangle_{Diffusion} + \left\langle \frac{dn_i}{dt} \right\rangle_{Reaktion} \quad (25)$$

Die einzelnen Terme der Stoffmengenbilanz hängen jeweils von der herrschenden Konzentration der Komponente i innerhalb des Bilanzraums ab. Zur Bestimmung der Stoffmengenänderung einer Komponente müssen einerseits die Ausgleichsvorgänge innerhalb des Bilanzraums sowie die Kinetik der Stoffmengenänderung durch die Reaktion beschrieben werden.

Reaktionen mit gasförmigen Reaktionspartnern werden aufgrund ihres, bezogen auf das Reaktorvolumen, meist großen Durchsatzes üblicherweise kontinuierlich betrieben (Hertwig & Martens 2007). Im stationären Zustand erfolgt keine zeitabhängige Änderung der Stoffmenge im Reaktor. Läuft im Reaktionsraum darüber hinaus nur eine einzige Reaktion ab, folgt aus der allgemeinen Stoffmengenbilanz für die Komponente i im stationären Zustand im kontinuierlichen Reaktor (Emig & Klemm 2017):

$$0 = \frac{dn_i}{dt} = c_{i,ein} * \dot{V}_{ein} - c_{i,aus} * \dot{V}_{aus} + r_{i,eff,R} * V_R \quad (26)$$

Die Aufstellung der Energiebilanz eines Systems erfolgt entsprechend der Stoffbilanz mit der Angabe der übertragenen Enthalpien (Kraume 2012, Emig & Klemm 2017):

$$\frac{dH}{dt} = \left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle_{Konvektion} + \left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle_{Wärmeleitung} + \left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle_{Reaktion} \quad (27)$$

(Methanogene) Mikroorganismen erreichen ihre maximale katalytische Aktivität nur in einem engen Temperaturfenster (Rosenwinkel et al. 2015). Die biologische Methanisierung setzt daher stets eine isotherme Reaktionsführung voraus. Treten im Reaktionssystem auch keine weiteren Enthalpieänderungen, z.B. in Folge von Druckänderungen auf, kann die Energiebilanz des Reaktors vernachlässigt werden. Die Aufstellung der Stoffmengenbilanz reicht demnach aus, um das System zu beschreiben (Emig & Klemm 2017). Die Stoff- und Energiebilanz beruhen jeweils auf den Sätzen zur Massen- bzw. Energieerhaltung und sind daher unabhängig vom betrachteten Bilanzraum gültig. Sie können daher für sehr kleine, repräsentative Volumenelemente oder für den gesamten Reaktor bestimmt werden (Kraume 2012, Emig & Klemm 2017).

2.3.2 Ausgleichsvorgänge in Reaktoren

Die Stoffmengenbilanz und das maßgebende Konzentrationsprofil in einem Reaktor hängen stark vom Grad der Durchmischung ab. Dieser kann anhand idealisierter Reaktormodelle beschrieben werden, die die Extrema der möglichen Konzentrationsprofile repräsentieren. Reale Reaktoren liegen in ihrem Durchmischungszustand häufig zwischen den beiden Grenzfällen.

2.3.2.1 Ideale Reaktormodelle

Es werden zwei Grenzfälle der Durchmischung eines Systems unterschieden, die als Idealzustände definiert werden:

Im idealen Rührkessel wird angenommen, dass die Reaktionsteilnehmer ideal durchmischt im Bilanzraum vorliegen. Innerhalb des Reaktors treten daher keine Konzentrationsgefälle auf, die durch konvektiven oder diffusiven Stofftransport ausgeglichen werden. Die konvektive Stoffmengenänderung wird demnach allein durch den Ein- und Austrag der Reaktanden am Reaktoreingang bzw. -ausgang verursacht. Die am Reaktorausgang vorliegenden Bedingungen geben somit die Verhältnisse im gesamten Reaktor wieder.

Demgegenüber wird der ideale Rohrreaktor dadurch charakterisiert, dass entlang der Reaktorachse keinerlei Rückvermischung auftritt, der Reaktor in radialer Richtung jedoch vollständig durchmischt ist. Entlang der Reaktorachse treten daher zwischen Reaktoreintritt und Reaktoraustritt Konzentrationsgradienten auf. Im stationären Zustand ändert sich der Zustand eines Bilanzraums an keiner Stelle des Reaktors mit der Zeit (Emig & Klemm 2017).

Abbildung 9 stellt die Konzentrationsverläufe innerhalb eines Reaktors für die Grenzfälle der Durchmischung dar.

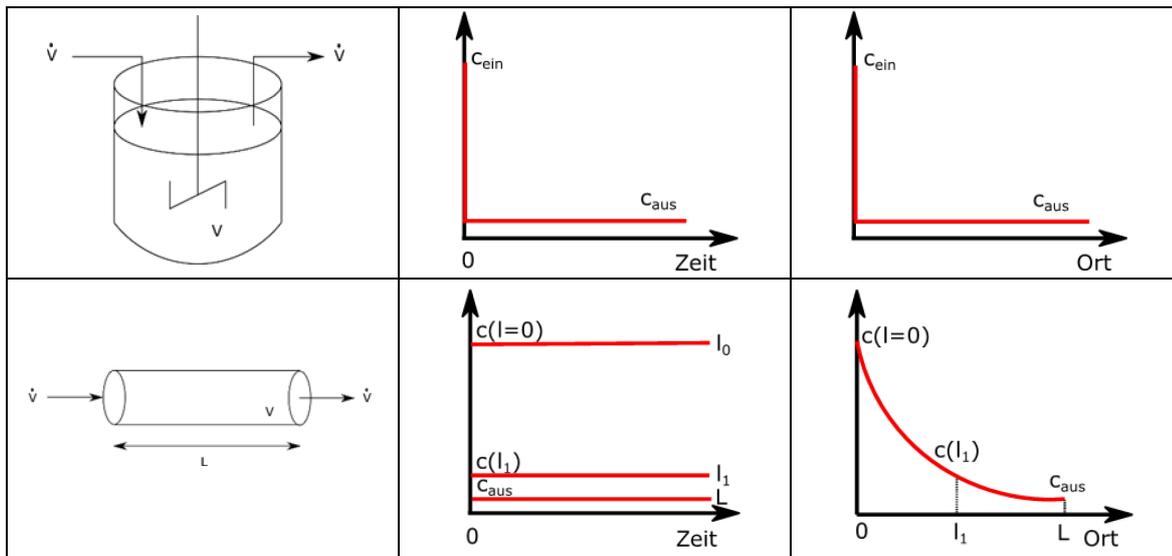


Abbildung 9: Vergleich der Konzentrationsverläufe eines Eduktes im idealen Rührkesselreaktor (oben) und im idealen Rohrreaktor (unten) als Funktion der Zeit (links) und des Orts (rechts). Die Konzentration im idealen Rührkesselreaktor fällt nach dem Eintritt sofort auf die Konzentration am Reaktorausgang und ist im gesamten Reaktorraum gleich hoch (Emig & Klemm 2017).

Im stationären Zustand erfolgt in beiden Reaktoren keine zeitabhängige Änderung des Konzentrationsfeldes. Im kontinuierlichen Rührkesselreaktor bestehen darüber hinaus keine örtlichen Konzentrationsgradienten. Die Konzentration der Edukte nimmt nach Eintritt in den Reaktor sprunghaft auf die Konzentration am Reaktorausgang ab. Die eintretenden Edukte werden aufgrund der vollständigen Durchmischung unmittelbar im gesamten Reaktor verteilt. Im Rohrreaktor sinkt die Konzentration der Edukte nach dem Eintritt in den Reaktor entlang der Reaktorachse kontinuierlich bis zur Konzentration am Reaktorausgang.

2.3.2.2 Kombination idealer Reaktoren

Durch die Kaskadierung idealer Rührkessel kann ein Reaktorverhalten generiert werden, welches zwischen den beiden Extrema der Durchmischung liegt. In der idealen Rührkesselkaskade existieren einzelne ideal durchmischte Reaktionskessel, wobei der Stoffmengenstrom am Ausgang des n -ten Kessels als Eintrittsstrom des $n+1$ -ten Kessels dient.

In der idealen Rührkesselkaskade findet zwischen den Reaktionskesseln keine Rückvermischung statt (Emig & Klemm 2017). Eine Kaskade mit nur einem Kessel entspricht dem idealen Rührkessel, eine unendliche Kaskade entspricht dem idealen Rohrreaktor. Die Stoffmengenbilanz des n-ten Reaktionskessels ergibt sich im stationären Zustand zu:

$$0 = (\dot{V}_{aus})_{n-1} * (c_{aus})_{n-1} - (\dot{V}_{aus})_n * (c_{aus})_n + v_i * r_{eff,R} * V_R \quad (28)$$

Die Kaskadierung von Reaktoren bewirkt mit zunehmender Kesselzahl einen Übergang des Verweilzeitverhaltens von Rührkessel- hin zu Rohrreaktorcharakteristik. Im umgekehrten Fall kann eine Verschiebung von Rohrreaktor- und Rührkesselverhalten erreicht werden, indem ein Teilstrom des Fluids am Reaktorausgang zum Reaktoreingang zurückgeführt wird (Baerns et al. 2013).

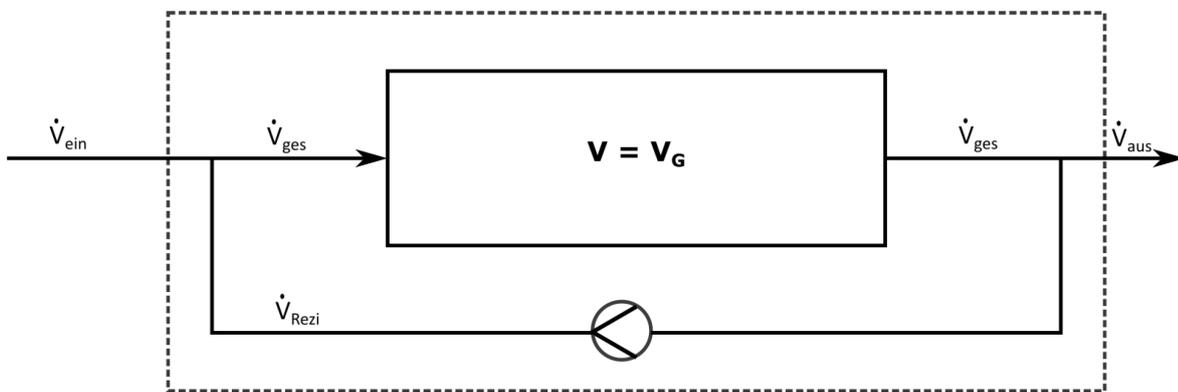


Abbildung 10: Schema einer internen Rezirkulation (eigene Darstellung nach Baerns et al. 2013). Bei starker Rezirkulation wird $\dot{V}_{i,Rezi} \gg \dot{V}_{i,ein}$, so dass der in die Reaktionszone eintretende Volumenstrom durch die Rezirkulationsrate bestimmt wird.

Die Volumenströme an den Systemgrenzen des Reaktors werden durch die Rezirkulation nicht verändert, wenn die Rezirkulation innerhalb der Systemgrenzen des Reaktors stattfindet. Der in einen Reaktionskessel eintretende Volumenstrom wird durch den angesaugten Volumenstrom des Ejektors vorgegeben. Dieser entspricht der Summe aus eintretendem und rezirkuliertem Volumenstrom. Das Verhältnis des Volumenstroms der Rückführung und des Volumenstroms am Reaktoreingang wird als Rezirkulationsrate R bezeichnet (Baerns et al. 2013):

$$R = \frac{\dot{V}_{ges}}{\dot{V}_{ein}} = \frac{\dot{V}_{Rezirkulation} + \dot{V}_{ein}}{\dot{V}_{ein}} \quad (29)$$

Je höher die Rezirkulationsrate ist, desto stärker werden der Volumenstrom und die Konzentrationen im Gesamtstrom durch den Rezirkulationsstrom vorgegeben. Die Konzentrationen am Eintritt und Austritt der Reaktionszone nähern sich mit zunehmender Rezirkulationsrate immer weiter an. Der Reaktor wird immer stärker durchmischt. Im Grenzfall einer unendlichen Rezirkulationsrate des Fluids treten im gesamten Reaktor keine Konzentrationsgradienten mehr auf. Der Durchmischungszustand entspricht dem des idealen Rührkesselreaktors (Baerns et al. 2013). Auch der Volumenstrom des Gases im Reaktor und daraus folgende Parameter wie die Gasleerrohrgeschwindigkeit werden für sehr hohe Rezirkulationsraten nicht mehr durch den eintretenden Volumenstrom, sondern nur noch durch den Volumenstrom der Rezirkulation vorgegeben. So können mit Hilfe der Rezirkulationsrate wesentliche Eigenschaften des Reaktors wie Gasleerrohrgeschwindigkeit, Gasanteil und folglich der k_{La} -Wert variiert werden.

2.3.3 Verweilzeitverhalten von Reaktoren

Eine Möglichkeit das Konzentrationsprofil innerhalb eines Reaktors und damit seinen Durchmischungszustand zu beschreiben, bietet die Charakterisierung der Verweilzeitverteilung des Reaktors. Die Verweilzeit t gibt dabei an, wie lange ein Teilchen, das zu einem definierten Zeitpunkt t_0 in den Reaktor gegeben wurde, in diesem verbleibt (Goedeke 2008). Die individuelle Verweilzeit eines Teilchens hängt von den physikalischen und chemischen Vorgängen innerhalb des Reaktors ab. Die Ermittlung der individuellen Verweilzeit aller Teilchen ist technisch unmöglich. Die Beschreibung des Verweilzeitverhaltens erfolgt daher mittels integraler, statistischer Größen (Goedeke 2008, Emig & Klemm 2017). Dazu gibt die Verweilzeitverteilung die Wahrscheinlichkeit an, mit der sich ein Teilchen auf einem bestimmten Weg durch den Reaktor bewegt und dafür die Verweilzeit t benötigt. So bildet sich für die Verweilzeit von zeitgleich in den Reaktor gegebenen Fluidelementen ein Spektrum von individuellen Verweilzeiten aus. Die Beschreibung eines solchen Spektrums kann beispielsweise anhand der Verweilzeitverteilungsfunktion $E(t)$ oder der Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ erfolgen (Goedeke 2008, Emig & Klemm 2017).

In dieser Arbeit wird die Verweilzeitverteilung primär für die Gasphase untersucht. Die nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich daher jeweils auf das gasförmige Fluid.

Die fluiddynamische Verweilzeit gibt an, wie lange es dauert, einen Reaktor mit dem Volumen V bei einem definierten Volumenstrom komplett zu füllen. Die fluiddynamische Verweilzeit τ berechnet sich aus dem Quotienten von Volumen und Volumenstrom des strömenden Fluids (Emig & Klemm 2017, Kraume 2012):

$$\tau = \frac{V_G}{\dot{V}_{ein}} \quad (30)$$

2.3.3.1 Bestimmung der Verweilzeitsummenfunktion

Zur Ermittlung des Verweilzeitverhaltens wird untersucht, wie lange sich Teilchen, welche zu einem definierten Zeitpunkt t_0 in den Reaktor eintreten, in diesem aufhalten. Der Anteil der Teilchen, der eine Verweilzeit im Reaktor zwischen 0 und t besitzt, wird als Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ definiert. Verändert sich der Volumenstrom im Betrachtungszeitraum nicht, kann $F(t)$ direkt über den Konzentrationsverlauf bestimmt werden. Dazu wird der Konzentrationsverlauf der untersuchten Substanz am Reaktorausgang auf die Konzentration am Reaktoreingang bezogen (Emig & Klemm 2017, Goedeke 2008):

$$F(t) = \frac{\dot{n}_i(t)}{\dot{n}_{i,ein}} = \frac{c_i(t) * \dot{V}}{c_{i,ein} * \dot{V}} = \frac{c_i(t)}{c_{i,ein}} \quad (31)$$

In Formel (31) gilt, dass ein zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Reaktor einströmendes Teilchen den Reaktor nicht zur gleichen Zeit wieder verlassen haben kann. Umgekehrt haben nach unendlich langer Zeit alle Teilchen den Reaktor sicher verlassen (Emig & Klemm 2017):

$$F(t = 0) = 0; F(t \rightarrow \infty) = 1 \quad (32)$$

Um eine höhere Vergleichbarkeit der Werte für unterschiedliche Reaktoren zu erzielen, wird die Verweilzeitverteilung auf die fluiddynamische Verweilzeit bezogen (Emig & Klemm 2017):

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (33)$$

Die fluiddynamische Verweilzeit gibt das Verhältnis aus Reaktionsvolumen und Volumenstrom des strömenden Fluids an. Sie liefert keine Information darüber, wie groß die Verweilzeit eines einzelnen Fluidelements im Reaktor ist. Durch Integration von Formel (31) in den Grenzen von $t = 0$ bis $t = \tau$ und Einsetzen von Formel (33) resultiert mit der Anfangsbedingung $c_i(t=0) = 0$:

$$F(t) = \frac{c_i(t)}{c_{i, \text{ein}}} = F(\theta) = 1 - e^{-t/\tau} = 1 - e^{-\theta} \quad (34)$$

Dagegen berechnet sich die mittlere Verweilzeit \bar{t} als das arithmetische Mittel der individuellen Verweilzeiten aller Fluidelemente. Mathematisch wird die mittlere Verweilzeit durch das Integral aus dem Produkt der individuellen Verweilzeit t und der Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen die Verweilzeit t besitzt, bestimmt (Baerns et al. 2013, Kraume 2012):

$$\bar{t} = \int_0^1 t * dF(t) \quad (35)$$

Fluiddynamische und mittlere Verweilzeit entsprechen einander nur im Falle idealer Reaktoren (Kraume 2012, Goedeke 2008).

2.3.3.2 Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens

Die experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens von Reaktoren erfolgt mit Hilfe einer Markierungssubstanz (Tracer). Diese wird zu einem definierten Zeitpunkt in einer festgelegten Funktion dem Reaktor zugegeben und der zeitliche Verlauf ihrer Konzentration am Reaktorausgang gemessen. Die Markierungssubstanz muss in ihren relevanten Eigenschaften (z.B. Löslichkeit, Durchmischungsverhalten) so weit wie möglich der zu untersuchenden Substanz entsprechen. Sie darf z.B. zu keiner Veränderung des Strömungszustands im Reaktor führen oder chemisch mit einem der im Reaktor vorhandenen Stoffe reagieren. Darüber hinaus muss die Substanz für die messtechnische Erfassung gut geeignet sein. Zentrale Anforderungen sind eine ausreichend kurze Ansprechzeit der Sensoren und eine eindeutige Detektion des Spurstoffs mit hoher Empfindlichkeit und ohne Querempfindlichkeiten gegenüber Begleitstoffen (Goedeke 2008).

Die Markierung in einem Verweilzeitexperiment erfolgt meist als Impuls- oder Verdrängungsmarkierung. Bei der Impulsfunktion wird in Form eines Dirac-Stoßes in einem möglichst kurzen Zeitraum eine definierte Menge an Markierungssubstanz in den Reaktor gegeben (Goedeke 2008). Die Verdrängungsmarkierung wird durch die sprunghafte Veränderung der Zugabe des Tracers realisiert. Die Zugabe des Tracers wird anschließend während des gesamten Versuchszeitraums konstant gehalten. Die Messung und Auswertung des Versuchs erfolgt durch die Aufzeichnung des Konzentrationsverlaufs des Tracers am Reaktorausgang und die Division durch den Bezugswert nach Formel (31) (Goedeke 2008, Emig & Klemm 2017).

2.3.3.3 Verweilzeitverhalten idealer Reaktoren

Im idealen Rohrreaktor findet keine axiale Rückvermischung statt. Die Teilchen werden demnach gleichmäßig entlang der Reaktorachse durch den Reaktor transportiert. Alle Fluidelemente erreichen zeitgleich nach der fluiddynamischen Verweilzeit den Reaktorausgang. Das Eingangssignal ist daher um τ zeitlich verzögert am Reaktorausgang wieder messbar (Emig & Klemm 2017). Die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens eines idealen Rührkesselreaktors wird über die Stoffmengenbilanz hergeleitet. Da bei der Bestimmung des Verweilzeitverhaltens definitionsgemäß keine Stoffmengenänderungen durch physikalische oder chemische Vorgänge auftreten, folgt aus der Stoffmengenbilanz für die Verweilzeitsummenfunktion:

$$F(\theta) = 1 - e^{-\theta} \quad (36)$$

Verteilt sich das Reaktorvolumen V_R gleichmäßig auf die Kessel $n=1$ bis $n=N$ mit dem jeweils gleichen Volumen $V_{R(n)}$, ist auch die fluiddynamische Verweilzeit (bei konstantem Volumenstrom) in jedem Kessel gleich groß (Emig & Klemm 2017). Es gilt:

$$\tau_{(n)} = \frac{\tau}{N} \quad (37)$$

Die Stoffmengenbilanz im n-ten Kessel berechnet sich gemäß der des idealen Rührkessels, wobei der eintretende Stoffmengenstrom dem austretenden Strom des vorangehenden Kessels entspricht. Für $N=1$ entspricht die Verweilzeitsummenfunktion der des idealen Rührkessels, mit zunehmender Kesselzahl wird die Verweilzeitsummenfunktion immer schmaler und steiler. $F(\theta)$ konzentriert sich immer stärker im Bereich des Abszissenwerts $\theta=1$. Für unendlich viele Kessel nähert sich das Verweilzeitverhalten dem des idealen Rohrreaktors an (Emig & Klemm 2017). Abbildung 11 zeigt die Verweilzeitsummenkurve für eine Kaskade mit unterschiedlichen Kesselanzahlen.

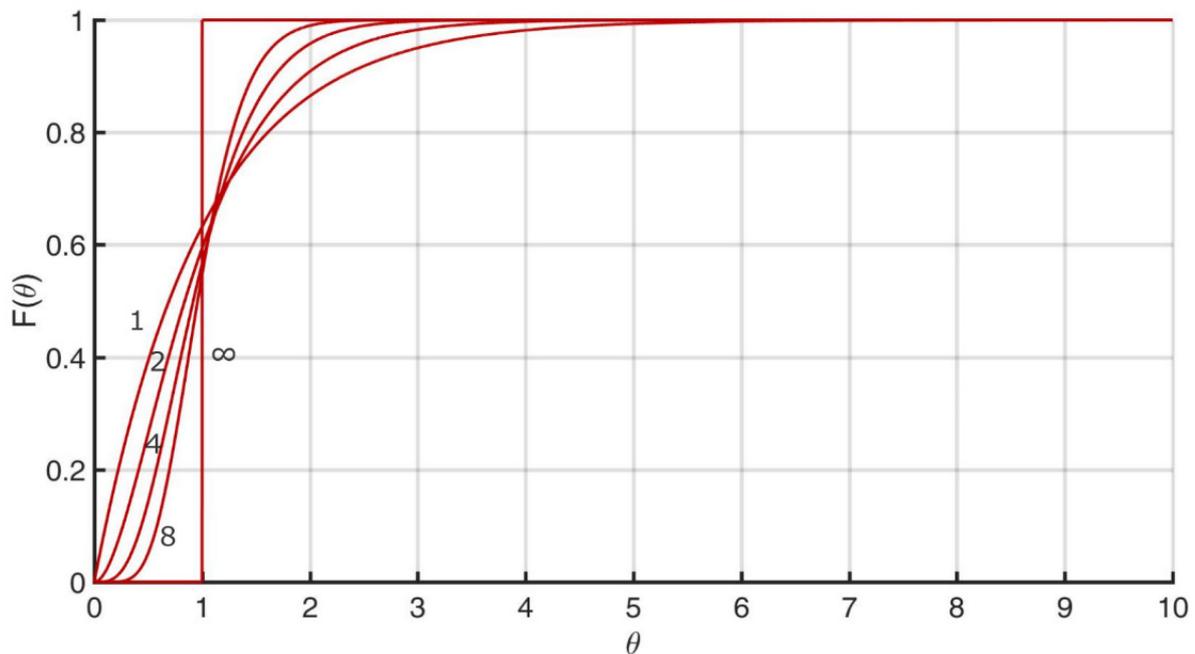


Abbildung 11: Verweilzeitfunktion für die Serienschaltung mehrerer idealer Rührkessel. Dargestellt ist die Kaskadierung von 1 (idealer Rührkessel), 2, 4 und 8 Kesseln. Die Kaskadierung unendlich vieler Rührkessel entspricht in ihrer Verweilzeit dem idealen Rohrreaktor (eigene Darstellung nach Emig & Klemm 2017, Goedeke 2008).

2.3.3.4 Verweilzeitverhalten realer Reaktoren

Ziel der Verweilzeitbetrachtungen ist die Beschreibung des Durchmischungszustands in einem Reaktor. Die Bewertung des Mischzustands eines Reaktors erfolgt dabei durch den Vergleich mit dem Verhalten idealer Reaktoren. Die idealen Mischungszustände stellen Extremfälle der Durchmischung dar, die in der praktischen Anwendung nicht erreicht werden. Um beispielsweise eine ideale Durchmischung zu erzielen, müssten sich die Teilchen unmittelbar nach dem Eintritt in unendlich kurzer Zeit gleichmäßig über das gesamte Reaktorvolumen verteilen (Emig & Klemm 2017).

Es können Ersatzschaltungen des realen Systems erstellt werden, in dem vom idealen Verhalten abweichende Mischungszustände mit Hilfe von Kurzschlussströmungen und Totvolumina beschrieben werden (Cholette und Cloutier 1959, Müller-Erlwein 2015). Eine Kurzschlussströmung tritt dann auf, wenn ein Teil des Reaktandenstroms nicht mit dem Reaktorinhalt in Kontakt tritt, bevor dieser den Reaktor wieder verlässt. Sie entsteht zum Beispiel, wenn Ein- und Ausgang des Reaktors ungünstig zueinander angeordnet sind. Eine Kurzschlussströmung wird in diesem Modell als Teilströmung behandelt, die den Reaktor in einem Bypass durchfließt, der nicht mit dem restlichen Reaktor interagiert (Goedeke 2008, Müller-Erlwein 2015).

Demgegenüber sind Totzonen Bereiche im Reaktor, in denen das eintretende Gas nicht ausgetauscht wird. In der Ersatzschaltung reduziert sich das Reaktionsvolumen des Reaktors um sein Totvolumen. Der Reaktor erscheint demnach kleiner als erwartet. Abbildung 12 stellt hierzu Antwortfunktionen einer Kurzschlussströmung (links) und eines Reaktors mit Totzone (rechts) in einem Rührkessel einander gegenüber (Goedeke 2008, Müller-Erlwein 2015). Dabei ist das ideale Verhalten jeweils als gestrichelte Linie, das reale Verhalten als durchgezogene Linie dargestellt.

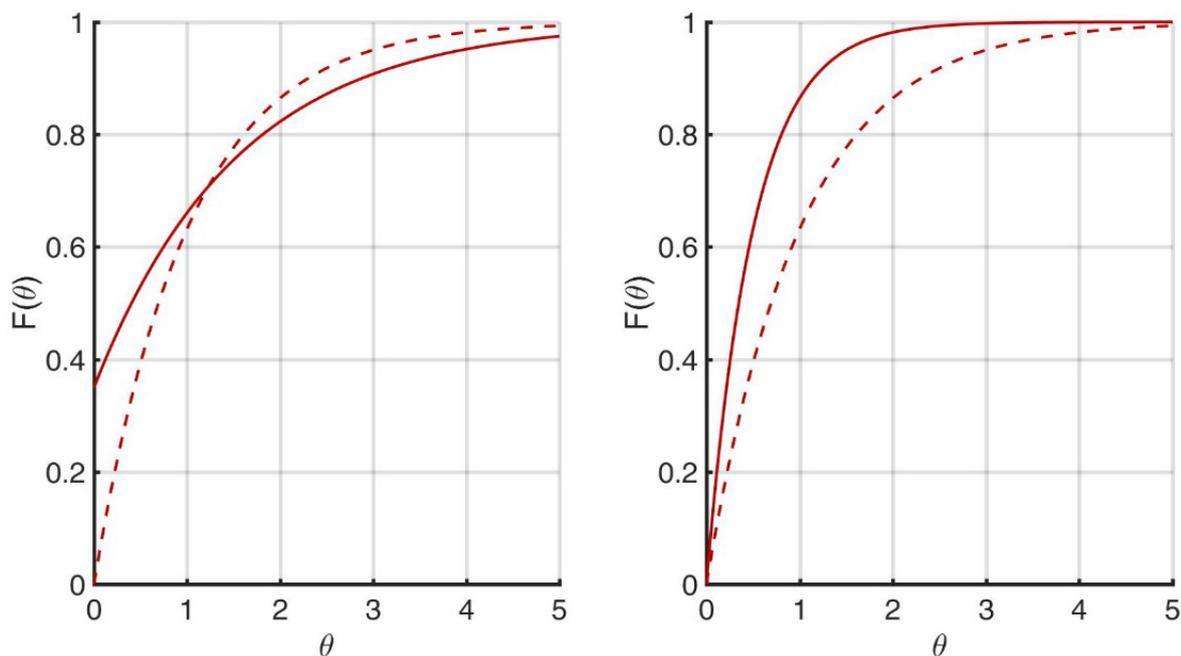


Abbildung 12: Verweilzeitverhalten eines realen Rührkessels als Verweilzeitsummenfunktion. Die linke Abbildung zeigt einen Rührkessel mit Kurzschlussströmung. In der Kurzschlussströmung wird zu Versuchsbeginn zu viel Markierungssubstanz ausgespült. Da diese bei höherem t schon ausgespült ist, liegt die Antwort dort unterhalb der Kurve des idealen Rührkessels. Die rechte Abbildung zeigt einen Rührkessel mit Totvolumen. Der Reaktor verhält sich wie ein idealer Reaktor mit kleinerem Volumen.

3 Material und Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Reaktor konzipiert, der für eine kontinuierliche, anaerobe Prozessführung sowie das Handling und die Nährstoffversorgung der Mikroorganismen geeignet war. Der Reaktor wurde dabei bereits im Hinblick auf seine technische Anwendung so ausgelegt und umgesetzt, dass Scale-Up und Prozessführung großskaliger Reaktoren möglich sind. Mit Hilfe des Reaktors wurde experimentell überprüft, inwiefern das mathematische Modell geeignet ist, wesentliche Parameter des Verfahrens anwendungsnah vorherzusagen. Darüber hinaus wurden Ergebnisse der Modellierung im Reaktor praktisch umgesetzt, um die Methankonzentration und Methanbildungsrate im Laborverfahren zu maximieren.

3.1 Reaktoraufbau

Die experimentellen Untersuchungen wurden in einem Strahldüsenreaktor mit einem Apparatevolumen von 42 l (in Abbildung 13 in schwarz dargestellt) durchgeführt. Das Apparatevolumen setzte sich aus dem Reaktorvolumen und dem Volumen der peripheren Rohrleitungen, Armaturen und Messstellen zusammen. Das Volumen der Reaktoren ergab sich wiederum aus den vier Reaktionssäulen und den zugehörigen Abscheidern und Rezirkulationsstrecken und betrug ca. 25,5 l. Die Reaktionssäulen besaßen eine Höhe von ca. 740 mm und einen Durchmesser von ca. 102 mm. Das Reaktorvolumen setzte sich zu 13,5 l aus dem mit Flüssigkeit gefüllten Volumen (V_L) und zu 12 l mit Gas gefüllten Volumen (V_G) zusammen. Das Gasvolumen verteilte sich auf das Volumen im Reaktorkopf in der Entgasungs- und Rezirkulationsstrecke sowie auf die in der Flüssigkeit dispergierten Blasen. Die Volumina V_L und V_G wurden in allen Versuchen konstant gehalten. Das Volumen der Flüssigkeit mit den darin dispergierten Gasblasen bildete das Reaktionsvolumen (V_R).

Das flüssige Medium wurde in einem äußeren Umlauf zirkuliert, in dem die Druck-erhöhung in einer Kreiselpumpe (P1; CME 5-4, Grundfos), die Temperierung über die Wärmetauscher (W1, W2; Maxi-Flow 40 kW, Pahlén) erfolgte. Das Volumen der Umlaufstrecke war vollständig mit Flüssigkeit gefüllt und wurde außerdem für Armaturen, Messstellen zur Erfassung der flüssigkeitsseitigen Parameter sowie Dosierstellen für die Dosierung von Medium sowie Natronlauge genutzt. Das Gas wurde in vier Ejektordüsen (SP1-SP4; SP820, Stübbe), die jeweils unmittelbar über jeder der Reaktionssäulen angeordnet waren, dispergiert. Mittels eines Leitrohres ($d = 40$ mm) wurde das Gas-Flüssigkeitsgemisch nach unten geführt. Die Öffnung

des Leitrohrs lag ca. 10 cm oberhalb des Reaktorbodens. Das Medium wurde durch die Strahldüse von oben begast, um bei Betriebsunterbrechungen ein Rücklaufen des Mediums in die Gasleitungen zu vermeiden.

Die flüssigkeits- und gasführenden Teile des Apparats wurden mit Hilfe von PVC-U Komponenten (HT Connect GmbH) aufgebaut. Die Temperatur im Reaktor wurde über zwei Wärmetauscher (W1, W2) und ein Heiz-/Kältethermostat (Unichiller 025H-OLÉ, Huber, nicht im Fließbild gezeigt) eingestellt. Der Austausch des flüssigen Mediums erfolgte über Stutzen auf der Saugseite der Pumpe bzw. über einen Crossflow-Filter (CF-Filter, Porengröße: 0,45 µm, atech innovations) zur Biomasserückhaltung. In der Flüssigkeit wurden Druck (MIDAS C08, Bürkert Fluid Control Systems) und Volumenstrom (MIK C34P, Kobold Messring) sowie pH-Wert, Redoxpotenzial und Temperatur (InPro 3253i, Mettler-Toledo) kontinuierlich erfasst. Der Aufbau des Laborreaktors ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit ist im Fließschema nur eine Reaktionssäule eingezeichnet. Die Darstellung der Flüssigkeits- und Gasströme und deren Aufteilung auf die Reaktionssäulen werden in Abbildung 15 detaillierter gezeigt.

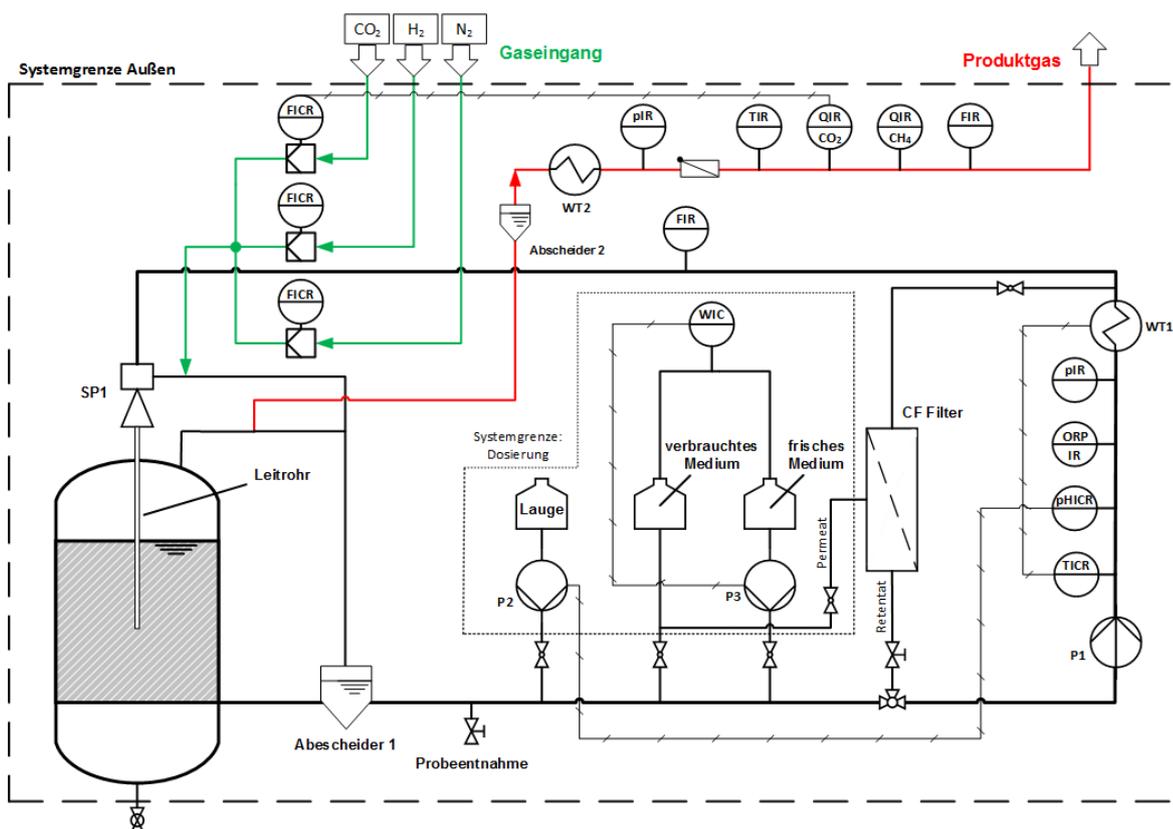


Abbildung 13: Fließschema des Laborreaktors. In der Abbildung ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Reaktionskessel dargestellt. Die Reaktoren wurden als Strahldüsenreaktoren mit interner Rezirkulation ausgeführt. Das flüssige Medium wurde mit Hilfe einer gemeinsamen Kreiselpumpe für alle Reaktionskessel im Kreislauf geführt.

3.1.1 Flüssigkeits-/Gasführung innerhalb des Reaktors

Die Verweilzeit des flüssigen Mediums im Reaktor betrug abhängig von der angestrebten Biomassekonzentration zwischen sechs und vierzig Tagen. Über die Verweilzeit der Organismen wurde die Biomassekonzentration im Reaktor festgelegt. Der Volumenstrom des flüssigen Mediums wurde über die Drehzahlregelung der Kreiselpumpe zwischen 0,8 m³/h und 6,8 m³/h eingestellt. Der Flüssigkeitsstrom wurde hinter der Pumpe zur Versorgung der Ejektoren bzw. der Reaktionskessel auf vier gleichmäßige Ströme aufgeteilt und in Fließrichtung hinter den Abscheidern der Reaktionssäulen wieder zu einer gemeinsamen Leitung zusammengeführt. Der Flüssigkeitsstrom wurde über die Querschnittsverengung in den Ejektordüsen so stark beschleunigt, dass durch den resultierenden Unterdruck ein Gasstrom etwa im Verhältnis 1:1 zum Flüssigkeitstriebstrahl angesaugt wurde.

Das Gasgemisch wurde im Reaktorkopf bzw. in der Entgasungsstrecke von der flüssigen Phase abgetrennt und durch den Unterdruck der Strahlpumpe erneut angesaugt, dispergiert und in die Reaktionssäule zurückgeführt. Über die Rezirkulation der Ejektordüse wurde entstehender Schaum ebenfalls aus dem Reaktorkopf abgezogen und in den Reaktor zurückgeführt. Die Rezirkulation der Gasphase aus dem Reaktorkopf in die Reaktionszone wurde damit direkt über die Drehzahl der Pumpe vorgegeben. Der Volumenstrom des angesaugten Gases wurde nicht kontinuierlich erfasst, da durch den zurückgeführten Schaum Schäden am Messsystem in der Rezirkulationsstrecke entstanden wären. Das angegebene Verhältnis von Flüssigkeits- und Gasvolumenstrom der Ejektordüsen wurde daher lediglich bei der Inbetriebnahme des Reaktors im System Wasser/Luft einmalig überprüft. Zur Ermittlung der Rezirkulationsrate wurde der Volumenstrom der Gasphase im Folgenden als gleich hoch wie der Volumenstrom der Flüssigphase angesehen.

Über die Reaktorgeometrie wurden in der Folge weitere zentrale Parameter wie Flüssigkeits- und Gasleerrohrgeschwindigkeit und der Gasanteil festgelegt, über die wiederum der Stofftransportkoeffizient vorgegeben wurde. Die Einstellung der Gasleerrohrgeschwindigkeit hing demnach im Betriebsbereich des Reaktors nicht von der Frischgaszufuhr, sondern allein von der Rezirkulationsrate ab, die über die Pumpe/ Strahlpumpe eingestellt wurde. Aufgrund der hohen Rezirkulationsrate der Gas- und Flüssigkeitsphase wurden lokale Temperatur- oder Konzentrationsgradienten weitgehend vermieden, um möglichst einheitliche Reaktionsbedingungen im gesamten Reaktor zu realisieren. Ebenso wurden lokale Gradienten des Gasanteils in Folge der gasverbrauchenden Reaktion durch die Rezirkulation kompensiert.

Abbildung 14 veranschaulicht hierzu den Zusammenhang zwischen Flüssigkeitsvolumenstrom, Gasanteil und Rezirkulationsrate des Gases für einen Eingangsvolumenstrom von 60 l/h.

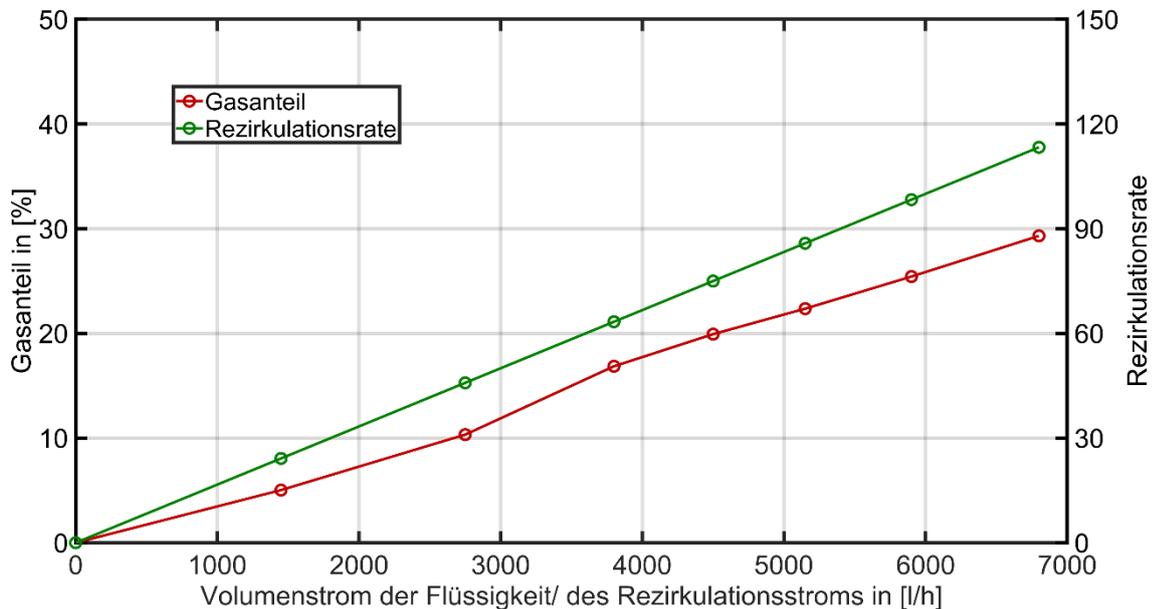


Abbildung 14: Kennlinie des Laborreaktors. Die Rezirkulationsrate (grün) und der Gasanteil des Systems (rot) wurden jeweils durch den Flüssigkeitsvolumenstrom der Pumpe vorgegeben.

3.1.2 Gasversorgung der Reaktoren

Die Versorgung des Reaktors mit Wasserstoff erfolgte über einen Elektrolyseur (HG 60, Heliocentris) oder Gasflaschen. CO₂ und Stickstoff wurden über Gasflaschen (Air Liquide) bereitgestellt. Alle Gase besaßen eine Reinheit von 2.5 oder höher. Die Gase wurden kontinuierlich über Volumenstromregler (Analyt-MTC 35832) dosiert. Wasserstoff und CO₂ wurden zunächst in der Zufuhrstrecke gemischt und anschließend den Reaktoren zugeführt. Die Dosierung von Stickstoff zur Inertisierung des Reaktors erfolgte unabhängig von der regulären Gasversorgung in einer separaten Gasstrecke. Jeder Reaktionskessel besaß jeweils Eingänge für das Eduktgasgemisch und für Stickstoff sowie einen Ausgang für das Produktgas. Alle Gasverbindungen wurden als beidseitig schließende Schnellkupplungen realisiert, um die Gasführung auch während des laufenden Betriebs anpassen zu können. Sowohl die Gaszufuhr der Edukt- und Inertgase als auch die Entnahme des Produktgases erfolgte in der Rezirkulationsstrecke, um nachteilige Strömungen und das Eindringen von Schaum in die Gasleitungen zu vermeiden.

Das Produktgas wurde druckgesteuert über die Entnahme eines Teilstroms des Re-zirkulationsstroms aus dem Reaktor abgeführt und verließ den Reaktor über ein Druckhalteventil bei einem Überdruck von ca. 50 mbar. Durch den leichten Überdruck wurde das Eindringen von Luftsauerstoff in den Reaktor, der zur Schädigung der anaeroben Mikroorganismen geführt hätte, vermieden. Am Reaktorausgang gelangte das Gas zunächst über eine Schaumfalle in die Gastrocknung bei 5 °C, bevor es zu den Messeinrichtungen geführt wurde.

3.1.3 Einstellung des Verweilzeitverhaltens der Gasphase

Über die Gasverteiler wurde die Gasversorgung so eingerichtet, dass jeder Reaktionskessel einzeln in der Gasversorgung angesteuert oder entkoppelt werden konnte. In der Parallelschaltung aller Reaktionskessel wurden die Ströme der Eduktgase, vergleichbar zur Führung des Flüssigkeitsstroms, zunächst auf die vier Reaktionskessel aufgeteilt. Die Produktgasströme der vier Kessel wurden einzeln aus der jeweiligen Re-zirkulationsstrecke entnommen und in einer gemeinsamen Produktgasstrecke zusammengeführt. In Abbildung 15 ist die Gasführung für die Parallelschaltung der vier Reaktionskessel veranschaulicht.

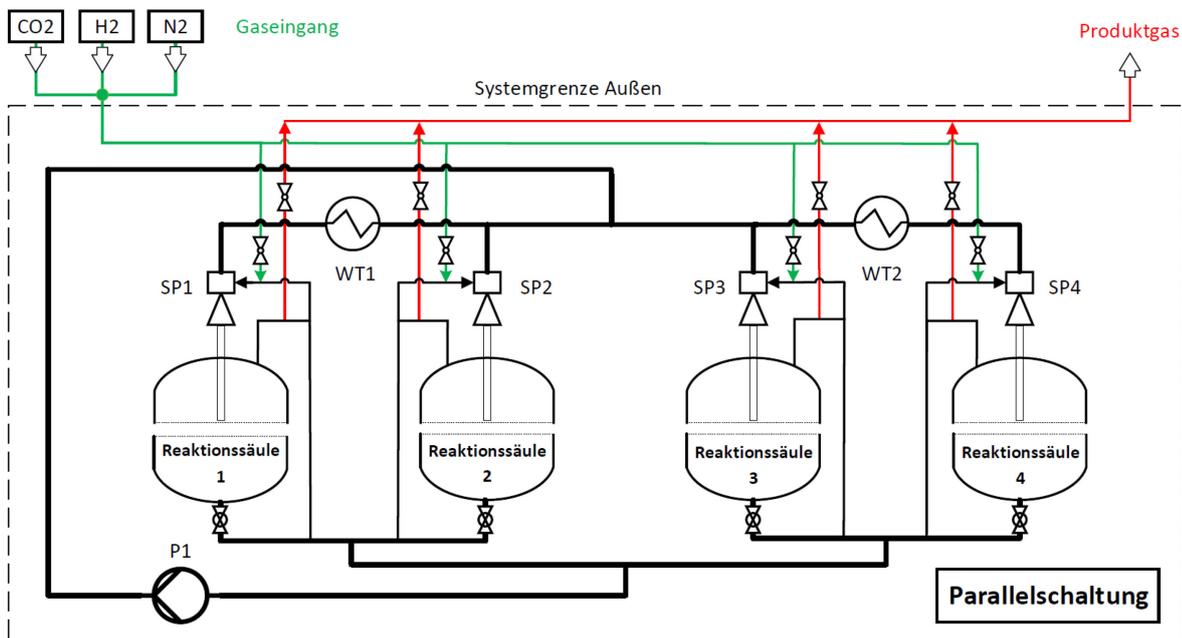


Abbildung 15: Gasführung in Parallelschaltung aller Reaktionssäulen. Die Gaszufuhr (grün) wurde gleichmäßig in die Re-zirkulationsstrecken der vier Reaktionssäulen dosiert. Die Entnahme des Produktgases (rot) erfolgte ebenfalls aus der Re-zirkulationsstrecke. Das Produktgas wurde in einer Gassammelleitung zusammengeführt und gelangt zur Messung.

Die Gasverteilung wurde darüber hinaus so aufgebaut, dass das Produktgas eines Reaktors als Frischgas in den nächsten Reaktor geleitet werden konnte. So bestand neben der Parallelschaltung aller Kessel die Möglichkeit einer gaseitigen Kaskadierung der Reaktionssäulen. Die Verschaltung ermöglichte eine Reihenschaltung von allen vier Kesseln sowie weitere Zwischenschaltungen. Zur Realisierung der gaseitigen Kaskadenschaltung wurde das Produktgas der ersten Reaktionssäule als Eduktgas der zweiten Säule eingebracht. Das Produktgas wurde ausschließlich aus dem letzten Reaktionskessel entnommen.

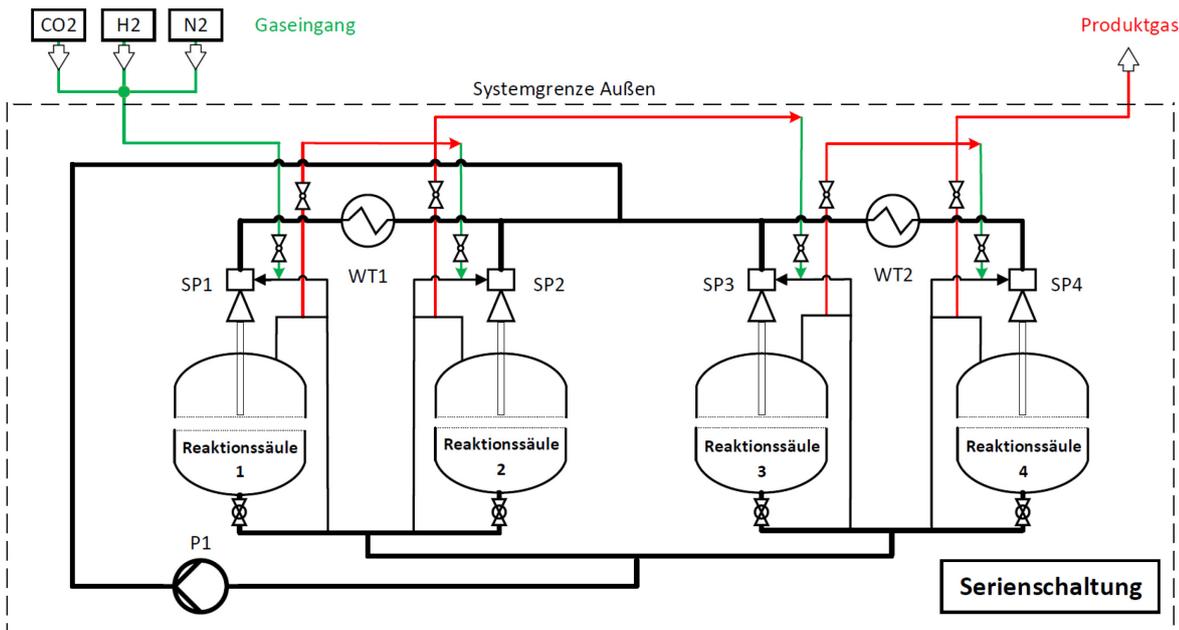


Abbildung 16: Gasführung in der Serienschaltung aller Reaktionssäulen. Das Eduktgas (grün) wurde nur in die erste Reaktionssäule dosiert. Anschließend diente das Produktgas jedes Kessels jeweils als Eingangsstrom des folgenden. Das Produktgas des Prozesses wurde aus dem letzten Kessel entnommen und zur Messstrecke geführt.

Eine Kaskade aus zwei Reaktoren wurde realisiert, in dem die ersten beiden Kessel mit Frischgas versorgt wurden. Deren Produktgas wurde zusammengeführt und gleichmäßig auf die beiden übrigen Kessel aufgeteilt. Das Produktgas aus diesen Kesseln wurde erneut zusammengeführt und zur Messung geleitet. Auf diese Weise entstand eine Reihenschaltung aus zwei gleich großen Reaktionskesseln mit dem Volumen von je zwei Reaktionssäulen.

Das Gasvolumen blieb dabei in allen Schaltungen gleich groß, es änderte sich lediglich die Art der Gasführung. Die Kreislauflführung der Flüssigkeit erfolgte davon unberührt in Parallelschaltung.

3.2 Untersuchungen mit Methansynthese

3.2.1 Physiologische Bedingungen

In den Versuchen zur Methansynthese wurde die methanogene Kultur *Methanobacterium formicicum* (DSM 6298) eingesetzt. Die Kultur wurde im wässrigen Medium suspendiert, die im Reaktor im Kreis geführt wurde. Die Kultur besitzt ein Temperaturoptimum bei 38 °C und ein pH-Optimum im Bereich um 7,2. Die Temperatur im Reaktor wurde in allen Versuchen bei 38 °C ($\pm 0,5$ °C) konstant gehalten. Die Einstellung des pH-Werts erfolgte über die Dosierung von Natronlauge (25%-ig) oder Salzsäure (2 mol/l) auf einen stabilen Wert von $7,2 \pm 0,2$. Im Handling der strikt anaeroben methanogenen Mikroorganismen und in den Reaktoren wurde völliger Sauerstoffausschluss sichergestellt. Die Überwachung der anaeroben Verhältnisse erfolgte über die Messung des Redoxpotenzials. Das Redoxpotenzial lag in allen Versuchen im stark reduzierenden Bereich unterhalb von -400 mV. Temperatur, Redoxpotenzial und pH-Wert wurden mit einer Elektrode inPro 3253i (Mettler Toledo) kontinuierlich erfasst.

3.2.2 Nährstoffversorgung der Mikroorganismen

Die Nährstoffversorgung mit Mikro- und Makronährstoffen erfolgte über eine Nährsalzlösung, in der die nötigen Bestandteile gelöst wurden. Die Lösung setzte sich aus einem Grundmedium (DSMZ 119), Spurenelementlösung SL 10 nach DSMZ 320, Wolfram-Selen-Lösung, Vitaminlösung (10 ml/l) (nach Brunner 1987) sowie einem pH-Puffer (MOPS 4 g/l) und Reduktionsmittel Natriumsulfid-Nonahydrat (0,3 g/l) zusammen. Alle Chemikalien (mit Ausnahme von Natriumsulfid-Nonahydrat, Sigma-Aldrich) wurden von Fa. Carl-Roth bezogen.

Die Gehalte von Stickstoff und Phosphor wurden gegenüber dem DSMZ-Medium 119 auf die fünffache Menge angehoben, um den Verbrauch dieser Verbindungen im Zuge des Biomassewachstums auszugleichen. Zur Bereitstellung des Mediums wurden zunächst alle Lösungen außer der hitzelabilen Vitaminlösung und dem Reduktionsmittel, aus den Stammlösungen gemischt und für 30 Minuten auf ca. 85 °C erhitzt und unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt. Die Zugabe des Reduktionsmittels und der sterilfiltrierten Vitaminlösung erfolgte unmittelbar vor der Dosierung in den Reaktor. Mit dem Redoxindikator Resazurin wurde kontrolliert, dass das Medium unter anaeroben Bedingungen in den Reaktor dosiert wurde.

Die Nährlösung wurde im Regelfall zwei Mal wöchentlich zu je fünf Litern kontinuierlich über Peristaltikpumpen (WT600-2J, behr Labortechnik) dosiert. Die Mengen von zugegebenem und entnommenem Medium wurden mit Hilfe einer gravimetrischen Messung kontrolliert. Über die Dosierung wurde auch die im Zuge der Reaktion entstehende Wassermenge ausgeglichen. Dazu wurde die entstehende Methanmenge kontinuierlich gemessen und aufsummiert, die korrespondierende Wassermenge bestimmt und aus dem Reaktor abgezogen. Im Falle einer Biomasserückhaltung wurde das Medium aus dem Reaktor über den Crossflow-Filter entnommen.

Die Biomassekonzentration wurde durch die Messung der organischen Trockensubstanz bestimmt. Dazu wurde jeweils eine Probe mit Biomasse und eine Probe ohne Biomasse über den Cross-Flow-Filter gezogen. Anschließend wurden jeweils 50 ml beider Proben bei 65 °C eine Woche lang im Trockenschrank getrocknet. Die organische Trockensubstanz wurde im Anschluss aus der Gewichts Differenz der beiden getrockneten Proben bestimmt.

Mit Hilfe von Küvetten-Tests wurden die Gehalte der wichtigsten Nährstoffe Stickstoff und Phosphor wöchentlich gemessen. Ebenso wurde der Gehalt von potenziell hemmenden Konzentrationen organischer Säuren wöchentlich überwacht. Hierzu wurde das Spektralphotometer DR 3900 von Hach-Lange mit den entsprechenden Küvettentests nach Anleitung angewendet.

3.2.3 Gasesstechnik

In den Versuchen mit Methansynthese wurden die Volumenströme von Wasserstoff und CO₂ und damit auch ihr Verhältnis im Eduktgas über die jeweiligen Volumenstromregler eingestellt. Die Erfassung der Zusammensetzung des trockenen Produktgases erfolgte über Infrarotmesssonden für CH₄ und CO₂ (Bluevary, Bluesens). Die Messungen wurden über zusätzliche Temperatur-, Feuchte- und Drucksensoren auf Standardbedingungen umgerechnet. Auf eine Messung von Wasserstoff im Produktgas wurde in den Versuchen mit Methansynthese aufgrund der hohen Messunsicherheit durch die Querempfindlichkeit gegenüber Methan verzichtet.

3.3 Untersuchung des Verweilzeitverhaltens

Die Edukte der Reaktion, Wasserstoff und CO₂, lagen im Reaktor gasförmig vor. Sie wurden dem Reaktor kontinuierlich zugeführt und entnommen. Die Reaktionskessel wurden für das Ziel einer möglichst idealen Durchmischung ausgelegt. Ziel der experimentellen Verweilzeitanalyse des Prozesses war es, qualitative Aussagen zum Durchmischungsverhalten der Gasphase treffen zu können.

Die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens der Gasphase wurde in Form einer Sprungmarkierung durchgeführt, um Messfehler aufgrund der Kompressibilität der gasförmigen Fluide zu reduzieren. Um möglichst ähnliche fluiddynamische Eigenschaften zwischen der Untersuchung des Verweilzeitverhaltens und der anaeroben Methansynthese zu gewährleisten, wurde Wasserstoff als Markierungssubstanz eingesetzt. Als Inertgas wurde in allen Versuchen Stickstoff genutzt.

Die fluiddynamische Verweilzeit des flüssigen Mediums war mit ca. vierzig Tagen so hoch, dass sie als quasi-diskontinuierlich angesehen wurde. Die flüssige Phase wurde als inert und aufgrund der Kreislaufführung als jederzeit ideal durchmischt angesehen. In Vorversuchen zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens neigte die Bakteriensuspension außerdem zur Schaumbildung, wodurch Messergebnisse verfälscht wurden. Anders als in den Versuchen mit Methansynthese bildete Wasser die flüssige Phase in den Verweilzeitversuchen. So wurden außerdem Messfehler, die durch den möglichen Umsatz des Tracers durch die methanogenen Mikroorganismen entstanden wären, ausgeschlossen. Unterschiede zwischen Wasser und Medium mit Biomasse z.B. im Koaleszenzverhalten oder der Viskosität wurden vernachlässigt. Es wurden keine signifikanten Abweichungen relevanter Einflussgrößen (Gasanteil, Betriebspunkt der Pumpe) zwischen Wasser und anaerobem Medium bei sonst gleichen Bedingungen beobachtet. Daher wurde angenommen, dass bestehende Unterschiede der fluiddynamischen Eigenschaften der beiden Medien keinen entscheidenden Einfluss auf das Verweilzeitverhalten der Gasphase besaßen.

3.3.1 Messtechnik

Die Zugabe von Stickstoff und Wasserstoff erfolgte jeweils über Volumenstromregler der Firma Analyt-MTC. Die Gase wurden in der Zuführung zum Reaktor gemischt und anschließend analog zu den anaeroben Versuchen auf die Reaktorkessel verteilt. Der Betrieb des Reaktors erfolgte stets unter stationären Bedingungen. Temperatur, Reaktordruck und Rezirkulationsrate wurden im Versuchsverlauf konstant gehalten. Am Reaktorausgang wurde das Gas wieder zusammengeführt, getrocknet und zur Messung weitergeleitet. Die Messung der Reaktorantwort erfolgte über einen Wärmeleitfähigkeitssensor (FTC 300, Messkonzept GmbH). Der Sensor diente zur Messung der Wasserstoffkonzentration in Stickstoff mit einer T90-Zeit von 1 s. Die Wasserstoffkonzentration wurde sekundlich erfasst. Außerdem wurde der Volumenstrom des Gases mit Hilfe eines Trommelgaszählers (TG 1/5 Dr. Ritter GmbH) gemessen. Die Messung des Volumenstroms diente zur Überprüfung der Stoffmengengleichheit, um mögliche Messfehler, z.B. durch Leckagen zu reduzieren.

3.3.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Der Reaktor wurde zu Versuchsbeginn so lange mit Stickstoff gespült, bis im Produktgas die Wasserstoffkonzentration dauerhaft unter 0,02 Vol.-% lag. Die Markierung erfolgte als Sprungmarkierung. Hierzu wurde zunächst ein konstanter Stickstoffstrom von 60 l/h in den Reaktor gegeben. Zum Zeitpunkt t_0 wurde gleichzeitig der Stickstoffstrom unterbrochen und der Wasserstoffstrom sprunghaft von 0 l/h auf 60 l/h eingestellt. Die Strömung in den Gasleitungen und Armaturen in der Zuführung und am Ausgang der Reaktorkessel sowie der Gastrocknung verursachte eine messbare Verzögerung der Messergebnisse. Die Strömung in den Leitungen besaß eine ausgeprägte Rohrreaktorcharakteristik, so dass sich der Transport in den Gasleitungen außerhalb des Reaktors als Totzeitglied äußerte. Da sich die Strecke in der Versuchsdurchführung nicht veränderte und das Totzeitglied in allen Versuchen gleich groß blieb, wurde es zunächst bestimmt, indem der Reaktor umfahren und Frisch- und Produktgasstrecke direkt miteinander verbunden wurden. Anschließend wurde das Totzeitglied in allen Versuchen gleichermaßen herausgerechnet.

Während des Experiments kam es zum geringfügigen Lösen des Tracers im Wasser. Wird vorausgesetzt, dass in einem Versuch mit einer Versuchsdauer von 10τ das Wasser im Reaktor mit Wasserstoff gesättigt war, wurden im Versuchsverlauf ca. 0,4 % des eintretenden Tracers im Wasser gelöst. Darüber hinaus traten Messfehler durch Messunsicherheiten und Trägheiten von Messgeräten und Volumenstromregler auf. Zur Bestimmung der Verweilzeitsummenfunktion wurde die gemessene Konzentration am Reaktorausgang auf die eingebrachte Konzentration am Reaktoreingang bezogen. Die gemessene Endkonzentration wich aufgrund der Messfehler und der Lösung des Wasserstoffs im Wasser geringfügig (<1 %) von der Eingangskonzentration ab. Die Messfehler traten jedoch systematisch in allen Versuchen gleichermaßen und unabhängig von den Versuchsbedingungen auf, so dass diese in der Auswertung der Versuche vernachlässigt wurden.

3.3.3 Bestimmung systemdefinierender Parameter

Die fluiddynamische Verweilzeit der Gasphase ergibt sich nach Formel (30) aus dem Quotienten aus Gasvolumen V_G und Volumenstrom des Gases. Zur Einstellung der fluiddynamischen Verweilzeit wurde der Reaktor zunächst vollständig mit Wasser gefüllt. Anschließend wurden, mit Messzylindern gemessen, genau 12 Liter Wasser aus dem Reaktor abgelassen. Mit dem definierten Volumenstrom von 60 l/h wurde die fluiddynamische Verweilzeit auf 0,2 h eingestellt.

Gemäß Kapitel 2.4.2 kann das Verweilzeitverhalten eines Reaktors über die mittlere Verweilzeit \bar{t} beschrieben werden. Die Gleichungen zur Berechnung der mittleren Verweilzeit für diskrete Messwerte sind in Formel (38) dargestellt (Goedeke 2008):

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t_i * c_i * dt}{\int_0^{\infty} c_i * dt} = \frac{\sum t_i * c_i * \Delta t_i}{\sum c_i \Delta t_i} \quad (38)$$

Im idealen Rührkessel sind mittlere Verweilzeit und fluiddynamische Verweilzeit gleich groß (Emig & Klemm 2017). Werden die beiden Größen ins Verhältnis zueinander gesetzt, kann eine qualitative Aussage über die Ausprägung von Fehlströmungen getroffen werden. Ist die mittlere Verweilzeit geringer als die fluiddynamische Verweilzeit, verlassen die Tracerteilchen den Reaktor aufgrund einer Kurzschlussströmung oder Totvolumens zu früh (Goedeke 2008).

3.4 Auswertung der Messergebnisse

3.4.1 Verfahrenstechnische Größen

Die Rezirkulationsrate berechnete sich aus dem Verhältnis des angesaugten (rezirkulierten) Volumenstroms der Strahlpumpe und dem Volumenstrom am Reaktorausgang:

$$R = \frac{\dot{V}_{\text{Rezirkulation}}}{\dot{V}_{\text{ein}}} \quad (39)$$

Die Rezirkulationsrate wurde in allen Versuchen mit Methansynthese, sofern nicht anders angegeben, so hoch eingestellt, dass die Gasphase des Reaktors als ideal durchmischt angesehen wurde. Die Gasbeschaffenheit, die am Reaktorausgang gemessen wurde, herrschte gemäß der Definition des idealen durchmischten Rührkesselreaktors auch in jedem Punkt innerhalb des Reaktors.

Die Gasleerrohrgeschwindigkeit eines Reaktors errechnete sich aus dem Quotienten aus dem Volumenstrom des rezirkulierten Gases und der Reaktorquerschnittsfläche jedes Reaktionskessels:

$$w_G = \frac{\dot{V}_{\text{Rezirkulation}}}{A_R} \quad (40)$$

Der Gasanteil des Systems wurde aus der Höhendifferenz des Flüssigkeitspegels zwischen begastem und unbegastem System ermittelt:

$$\varepsilon_G = \frac{h_{\text{begaster Reaktor}} - h_{\text{unbegaster Reaktor}}}{h_{\text{begaster Reaktor}}} \quad (41)$$

3.4.2 Bestimmung der Messgrößen der anaeroben Versuche

Die Bilanzierung des Prozesses erfolgte anhand volumetrischer Größen, da die Messwerte von den Volumenstromreglern und Messgeräten ebenfalls als volumetrische Werte ausgegeben wurden. Dazu wurden alle Größen auf Standardbedingungen umgerechnet. Die Wasserstoffkonzentration im trockenen Produktgas wurde mit Hilfe der Stoffmengenbilanz berechnet. Dazu wurde angenommen, dass sich neben Wasserstoff, Methan und CO₂ keine weiteren Stoffe im Produktgas befinden:

$$\varphi_{H_2,aus} = 1 - \varphi_{CH_4,aus} - \varphi_{CO_2,aus} \quad (42)$$

Die Berechnung des Partialdrucks erfolgte aus dem Produkt von Volumenkonzentration des Stoffs und dem absoluten Druck im Reaktor. Alle Experimente wurden bei atmosphärischem Druck durchgeführt:

$$p_i = p_{abs} * \varphi_i \quad (43)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet sich aus der zeitlichen Änderung der Stoffmenge von Wasserstoff pro Reaktorvolumen und Zeit. Da die Volumenströme unter stationären Bedingungen jeweils zeitlich konstant blieben, wurde die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit in der Versuchsauswertung direkt aus den Volumenströmen berechnet:

$$r_{eff,H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2,ein} - \dot{V}_{aus} * \varphi_{H_2,aus}}{V_M * V_L} \quad (44)$$

Der Volumenstrom des Produktgases wurde über einen Trommelgaszähler (Dr. Ritter GmbH) bestimmt. Die Stoffmengenströme der drei Reaktanden berechneten sich aus dem Produkt aus Volumenstrom und dem Partialdruck im Produktgas:

$$MBR = \dot{n}_{CH_4,aus} * V_M = \dot{V}_{aus} * \varphi_{CH_4} = \dot{V}_{CH_4} \quad (45)$$

Die Ströme von Wasserstoff und CO₂ wurden entsprechend berechnet.

Der Volumenstrom des Methans wurde als zentrales Qualitätskriterium des Prozesses als Methanbildungsrate MBR definiert. Da in keinem der Versuche Methan mit dem Eduktgas in den Reaktor eintrat, wurde im Produktgas enthaltenes Methan durch die Reaktion im Reaktor neu gebildet:

$$mbr = \frac{MBR}{V_L} = \frac{\dot{V}_{CH_4}}{V_L} \quad (46)$$

3.4.3 Definition eines Gleichgewichts

Die Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurden unter kontinuierlicher Zufuhr der Eduktgase bzw. Abführung des Produktgasstroms durchgeführt. Die Auswertung von Versuchen erfolgte daher stets unter Gleichgewichtsbedingungen. Es wurde sichergestellt, dass die flüssigkeitsseitigen Parameter wie Biomassekonzentration, Temperatur, Volumenstrom des Mediums bzw. der Rezirkulation und pH-Wert während einer vollständigen Messreihe innerhalb der angegebenen Toleranzen konstant gehalten wurden:

- Temperatur: $38 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$
- pH-Wert: $7,2 \pm 0,2$
- Biomassekonzentration: $\pm 0,2 \text{ g/l}$ des Messwerts
- Volumenstrom Medium: $\pm 5 \%$ des Messwerts
- Reaktordruck $1,05 \text{ bar} \pm 0,025 \text{ bar}$

Die Erfassung der Messgrößen im flüssigen Medium diente der Überprüfung und Sicherstellung konstanter Bedingungen für die Methansynthese im Versuchszeitraum. Die Bewertung der Ergebnisse erfolgte über die Bilanzierung der gasseitigen Messgrößen. Als Gleichgewicht wurde definiert, wenn die angegebenen Parameter sich innerhalb des Betrachtungszeitraums von 60 Minuten weniger als die folgenden Toleranzgrenzen veränderten:

- Methankonzentration am Reaktorausgang $\varphi_{CH_4,aus}: \pm 1 \%$
- CO_2 -Konzentration am Reaktorausgang $\varphi_{CO_2,aus}: \pm 0,5 \%$
- Volumenstrom am Reaktorausgang $\dot{V}_{aus}: \pm 5 \%$ des Messwerts

Abbildung 17 stellt hierzu exemplarisch einen Versuchsverlauf dar, aus dem zwei Gleichgewichtszustände abgeleitet wurden. Hierbei wurden beispielhaft die Volumenströme von Wasserstoff und CO₂ erhöht und die Konzentrationen von CO₂, CH₄ sowie der Volumenstrom am Rektorausgang gemessen.

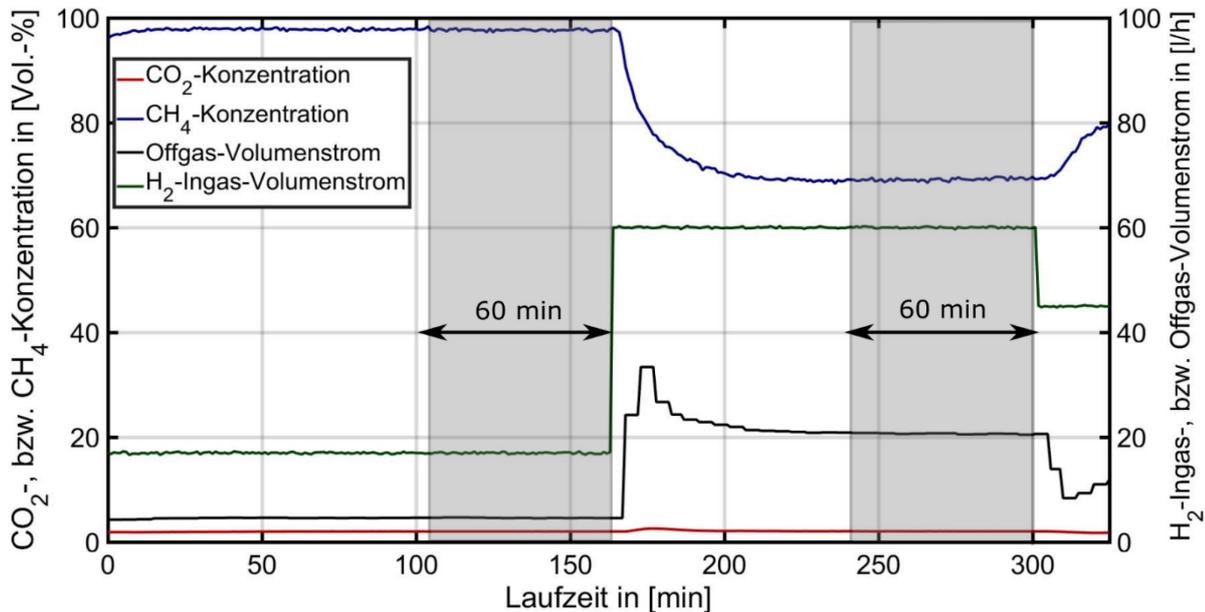


Abbildung 17: Beispielhafte Darstellung der Messwertaufzeichnung bei Erhöhung der Volumenströme von Wasserstoff und CO₂. Die grau unterlegten Bereiche wurden jeweils als Gleichgewichtszeitraum definiert. In diesem Zeitraum von 60 Minuten wurde aus dem arithmetischen Mittel der Messpunkte jeweils ein Gleichgewichtspunkt erzeugt.

In den gekennzeichneten Bereichen wurden jeweils die Gleichgewichtsbedingungen erfüllt. Die aufgezeichneten Messwerte wurden über den Gleichgewichtszeitraum von 60 Minuten minutengenau erfasst und arithmetisch gemittelt. Die im Folgenden angegebenen Messgrößen stellen jeweils immer gemittelte Werte über den Gleichgewichtszeitraum dar und sind in den Versuchsauswertungen jeweils als Gleichgewichtspunkte dargestellt.

Der stabile Betrieb der Reaktoren, die Steuerung der Aktoren sowie die Aufzeichnung und Auswertung der Versuchsergebnisse machten eine umfangreiche Automatisierung der Prozesse notwendig. Diese wurde dankenswerterweise weitgehend von Herrn M. Eng. Pascal Meisberger verantwortet. Die Programmierung der Auswerterroutinen der Experimente und der Modellierung in Matlab erfolgte unter der Mitarbeit von Frau M. Eng. Lena Winkler.

4 Ergebnisse

4.1 Entwicklungsziel

Die Entwicklung des Verfahrens zur biologischen Methanisierung erfolgte vor dem Hintergrund, den Prozess zukünftig als kommerzielles Verfahren zur Synthese von Methan aus Wasserstoff und CO₂ einzusetzen. Hierzu muss das Verfahren in der Lage sein, in kontinuierlicher Betriebsweise gleichzeitig hohe Methankonzentrationen im Produktgas und eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen. Die Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens wurde in dieser Arbeit, wie in Prozessen zur biologischen Methanisierung üblich, als volumenspezifische Methanbildungsrate (*mbr*) in $[\text{m}^3_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}_L^{-3} \cdot \text{h}^{-1}]$ angegeben.

Ziel des theoretischen Teils der Arbeit war die Entwicklung eines mathematischen Modells, mit dessen Hilfe die Kinetik des Prozesses abgeschätzt und limitierende Einflussgrößen identifiziert werden konnten. In Erweiterung des bisherigen Stands des Wissens wurde dabei die charakteristische Kinetik des biologischen Prozesses berücksichtigt. Im Mittelpunkt des experimentellen Teils der Arbeit standen die Verifizierung des mathematischen Modells und die Steigerung der Methankonzentration und Methanbildungsrate des Laborreaktors im Hinblick auf das Scale-Up für die technische Anwendung des Prozesses.

Sowohl im theoretischen als auch im experimentellen Teil der Arbeit wurde zunächst die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit des heterogenen Prozesses beschrieben. Durch Berücksichtigung des Durchmischungsverhaltens des Reaktors wurde die Kinetik der Reaktion auf das Umsatzverhalten des gesamten Reaktors übertragen. Dazu wurde die Durchmischung des Reaktors, zunächst losgelöst vom anaeroben Prozess, durch Bestimmung des Verweilzeitverhaltens ermittelt. Das Verweilzeitverhalten wurde anschließend in der Bilanzierung des Gesamtsystems berücksichtigt und im letzten Schritt so angepasst, dass Methankonzentration und Methanbildungsrate im Experiment maximiert wurden.

4.2 Reaktionskinetik der biologischen Methanisierung

4.2.1 Voruntersuchungen zur Reaktionskinetik

Alle bislang bekannten Forschungsansätze zur biologischen Methanisierung erwarten eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport des Wasserstoffs in die Lösung. Die Annahme der Limitierung durch Wasserstoff wird meist mit der deutlich schlechteren Löslichkeit des Wasserstoffs in wässriger Lösung im Vergleich zu CO_2 begründet. Der Einfluss von CO_2 auf die Reaktionskinetik wird dort üblicherweise nicht berücksichtigt (Wise et al. 1976, Schill et al. 1996, Burkhardt 2012, Seifert et al. 2014, Strübing et al. 2017). In Abbildung 18 ist ein Vorversuch dargestellt, in dem die Hypothese überprüft werden sollte, dass die Konzentration von CO_2 keine Auswirkung auf die Methanbildungsrate des Systems besitzt. In diesem Vorversuch wurden dazu die Konzentrationen der Edukte in der Gasphase variiert und ihr Einfluss auf die Methanbildungsrate beobachtet. Dabei zeigt der obere Plot in Abbildung 18 den Verlauf der Methanbildungsrate für verschiedene CO_2 -Volumenkonzentrationen (rot) im Produktgas. Die Wasserstoffkonzentration wurde dabei bei ca. 20 % konstant gehalten. Im unteren Plot wurde dagegen die CO_2 -Konzentration in der Gasphase bei ca. 2 Vol.-% konstant gehalten, während die Wasserstoffkonzentration (grün) schrittweise erhöht wurde. In beiden Fällen wurde jeweils die Auswirkung auf die Methanbildungsrate, in Blau dargestellt, gemessen.

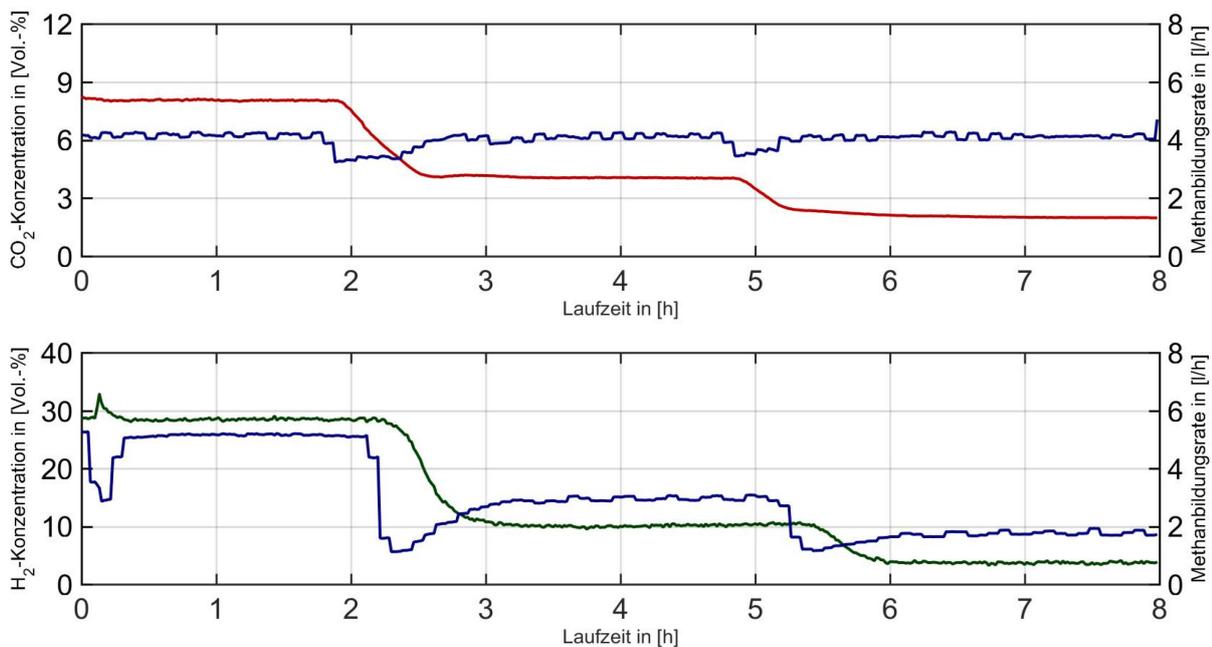


Abbildung 18: Vorversuch zur Bestimmung des Einflusses der Partialdrücke von Wasserstoff und CO_2 auf die Methanbildungsrate. Während die MBR unabhängig vom CO_2 -Partialdruck war, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Wasserstoffpartialdruck und MBR.

Die obere Darstellung der Abbildung zeigt, dass die *MBR* selbst bei sehr kleinen CO₂-Konzentrationen im Produktgas nicht durch diese beeinflusst wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint auch bei geringen CO₂-Konzentrationen unabhängig von dieser zu sein. Dagegen zeigt die untere Darstellung einen direkten Zusammenhang zwischen Wasserstoffkonzentration und *MBR*. Die schrittweise Erhöhung der Wasserstoffkonzentration in der Gasphase führte unmittelbar auch zur Steigerung der *MBR*. Die Hypothese, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Wasserstoff, aber nicht durch CO₂ definiert wird, wurde in diesem Vorversuch bestätigt.

4.2.2 Grundlagen der Reaktionskinetik

Wasserstoff wurde deshalb als Schlüsselkomponente der biologischen Methanisierung behandelt, so dass die Reaktionskinetik im Folgenden primär für Wasserstoff untersucht wurde. Zur Beschreibung des Prozesses wurde stets vorausgesetzt, dass CO₂ ständig im Überschuss vorlag. Dementsprechend lag der Modellierung und den Experimenten zu Grunde, dass die CO₂-Konzentration in den untersuchten Reaktionsbedingungen keinen Einfluss auf die Methanbildungsrate besaß.

Für ein repräsentatives Kontrollvolumen innerhalb des Reaktionsvolumens ist die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente Wasserstoff in einem heterogenen System definiert als (Emig & Klemm 2017, Kraume 2012):

$$r_{H_2,eff,R} = r_{eff,R} * |v_{H_2}| = \frac{1}{V_R} * \frac{dn_{H_2}}{dt} \quad (47)$$

Reaktionsgeschwindigkeit und Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Formel (47) sind über dessen stöchiometrischen Koeffizienten miteinander verbunden. Stoffmengenänderungen innerhalb des Volumenelements wurden im Modell lediglich durch die Stoffübertragung aus der Blase in die Flüssigkeit und den Verbrauch in Folge der Reaktion verursacht. Dazu wurde angenommen, dass die Reaktion ausschließlich an den Mikroorganismen im Kern der flüssigen Phase ablief. Stoffmengenänderungen innerhalb der Gasphase oder in der Grenzschicht wurden im Modell zunächst vernachlässigt. Wasserstoff musste demnach, bevor er durch die Mikroorganismen umgesetzt werden konnte, aus der Gasblase in den Kern der flüssigen Phase transportiert werden.

Das Bezugssystem des Umsatzes von Wasserstoff durch die Mikroorganismen bildete das flüssige Volumen im Reaktor. Dagegen wird der Stofftransport und die Makrokinetik heterogener Reaktionen, wie in Formel (16) bzw. Formel (47) dargestellt, meist auf das Reaktionsvolumen V_R bezogen. Zur Harmonisierung der beiden Bezugssysteme wurden Stoffmengenänderungen in Folge der Reaktion und deren Teilprozesse für das Volumen der flüssigen Phase V_L angegeben. Die Stoffmengenänderung wurde daher in dieser Arbeit stets auf das Volumen der flüssigen Phase bezogen:

$$r_{H_2,eff} = \frac{1}{V_L} * \frac{dn_{H_2}}{dt} = \frac{r_{H_2,eff,R}}{(1 - \varepsilon_G)} \quad (48)$$

Die Bildung von Nebenprodukten im Reaktionsverlauf, zu denen das Biomassewachstum zählt, wurde vernachlässigt. Der Umsatz von Wasserstoff in der flüssigen Phase wurde ausschließlich in der Modellierung von der Reaktion zu Methan verursacht. Die Stoffmengenänderung durch die Reaktion konnte demzufolge über das Michaelis-Menten-Modell für eine Ein-Substrat-Kinetik ermittelt werden. Dabei wurde das Michaelis-Menten-Modell in Formel (49) durch die Berücksichtigung des stöchiometrischen Koeffizienten des Wasserstoffs ν_{H_2} als die Wasserstoffumsatzrate, oder Hydrogen Uptake Rate (*hur*), ausgedrückt:

$$hur = |\nu_{H_2}| * \frac{v_{max} * c_{H_2,L}}{K_M + c_{H_2,L}} * x \quad (49)$$

Bei allen Versuchen wurde die methanogene Kultur *Methanobacterium formicicum* eingesetzt, so dass die relevanten kinetischen Daten (v_{max} , K_M) der biologischen Umsetzung bekannt und konstant waren. Die Kinetik der Stoffmengenänderung durch die Reaktion wurde daher nach dem Modell von Michaelis-Menten lediglich durch die Biomassekonzentration und die in der wässrigen Lösung zur Verfügung stehende Substratmenge variiert. Dabei wurde gemäß dem Modell von Michaelis-Menten vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit der Methansynthese so viel schneller war als das Biomassewachstum, dass die hierdurch bedingte Stoffmengenänderung vernachlässigbar gering war. Es wurde demnach nur eine irreversible Reaktion im Bilanzraum vorausgesetzt.

Das Stoffsystem des Prozesses (H₂, CO₂, CH₄, Nährmedium mit Biomasse) ist in der biologischen Methanisierung weitgehend vorgegeben. Die Nutzung von methanogenen Organismen zur Methansynthese erforderte zudem isotherme Bedingungen sowie einen neutralen pH-Wert. Wesentliche Eigenschaften des Systems wie Diffusionskoeffizienten, Viskosität und Koaleszenzverhalten der Blasen waren demzufolge weitgehend festgelegt, so dass der Stoffübergangskoeffizient k_L nicht gezielt verändert wurde. Die Stofftransportrate wurde daher primär über das treibende Konzentrationsgefälle und die zur Verfügung stehende Phasengrenzfläche a (durch Veränderung der Pumpenleistung) variiert. Stoffübergangskoeffizient und Stoffaustauschfläche wurden in den Experimenten und der Modellierung zum volumenspezifischen Stofftransportkoeffizienten, dem k_{La} -Wert, zusammengefasst. Der k_{La} -Wert wird meist auf das Reaktionsvolumen V_R bezogen. Zur Vereinheitlichung der Bezugsräume wurde der Stofftransportkoeffizient in dieser Arbeit auf das Volumen der flüssigen Phase V_L bezogen und als k_{La}' -Wert deklariert.

Die Stofftransportrate aerober biologischer Systeme wird häufig als Oxygen Transfer Rate (*otr*) angegeben. Analog dazu wurde in dieser Arbeit der pro Zeiteinheit aus der gasförmigen in die flüssige Phase transportierte Stoffmengenstrom des Wasserstoffs als Wasserstofftransportrate (*htr*) definiert. Die Wasserstofftransportrate über die Grenzfläche ergibt sich unter Berücksichtigung des Flüssigkeitsvolumens als Bezugssystem und des Henry'schen Gesetzes nach Formel (50) zu:

$$htr = k_L a * \frac{V_R}{V_L} * (c_{H_2,L}^* - c_{H_2,L}) = k_L a' * ((H_{H_2}^{cp} * p_{H_2}) - c_{H_2,L}) \quad (50)$$

Im Folgenden erfolgt die separate Angabe der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit in Folge des Stofftransports durch die Grenzschicht mit Hilfe der Angabe der Stofftransportrate oder Hydrogen Transfer Rate (*htr*). Wurde die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit durch den Umsatz der Mikroorganismen innerhalb des Kontrollvolumens isoliert betrachtet, wurde diese als Umsatzrate oder Hydrogen Uptake Rate (*hur*) angegeben. Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit $r_{H_2,eff}$ des Kontrollvolumens wurde dagegen angegeben, wenn die Überlagerung von Stofftransport und Reaktion berücksichtigt wurde. Die Angabe von $r_{H_2,eff}$ bezog sich demnach immer auf die Makrokinetik des heterogenen Regimes unter Berücksichtigung des Stofftransports über die Phasengrenze hinweg und des pseudohomogenen Umsatzes des Wasserstoffs in der flüssigen Phase.

4.2.3 Modellbetrachtungen zur biologischen Methanisierung

Im stationären Zustand ändern sich die Stoffmengen und Konzentrationen im Reaktor nicht mit der Zeit. Die pro Zeiteinheit durch den Stofftransport übertragene Stoffmenge des Wasserstoffs in die Flüssigkeit (htr) muss demnach genau so groß sein wie die durch die Reaktion in der flüssigen Phase umgesetzte Wasserstoffmenge (hur). Die beiden Teilprozesse können in diesem Fall mit der effektiven Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Wasserstoff $r_{H_2,eff}$ gleichgesetzt werden.

$$r_{H_2,eff} = htr = hur \quad (51)$$

Im stationären Zustand wird demnach genau so viel Wasserstoff durch die Mikroorganismen umgesetzt, wie durch den Stofftransport in Lösung gebracht wird. Diese Hypothese bildet die Basis des mathematischen Modells. $r_{H_2,eff}$ kann für beide Prozesse als Funktion der Konzentration des gelösten Wasserstoffs beschrieben werden. Da die Wasserstoffkonzentration in beiden Teilprozessen im Kern der Flüssigkeit desselben Systems angegeben wird, muss sie für Stofftransport und Reaktion gleich groß sein. Abbildung 19 veranschaulicht die Gleichgewichtsbeziehung der beiden Teilprozesse in einer schematischen Darstellung als Funktion der Wasserstoffkonzentration in der Lösung.

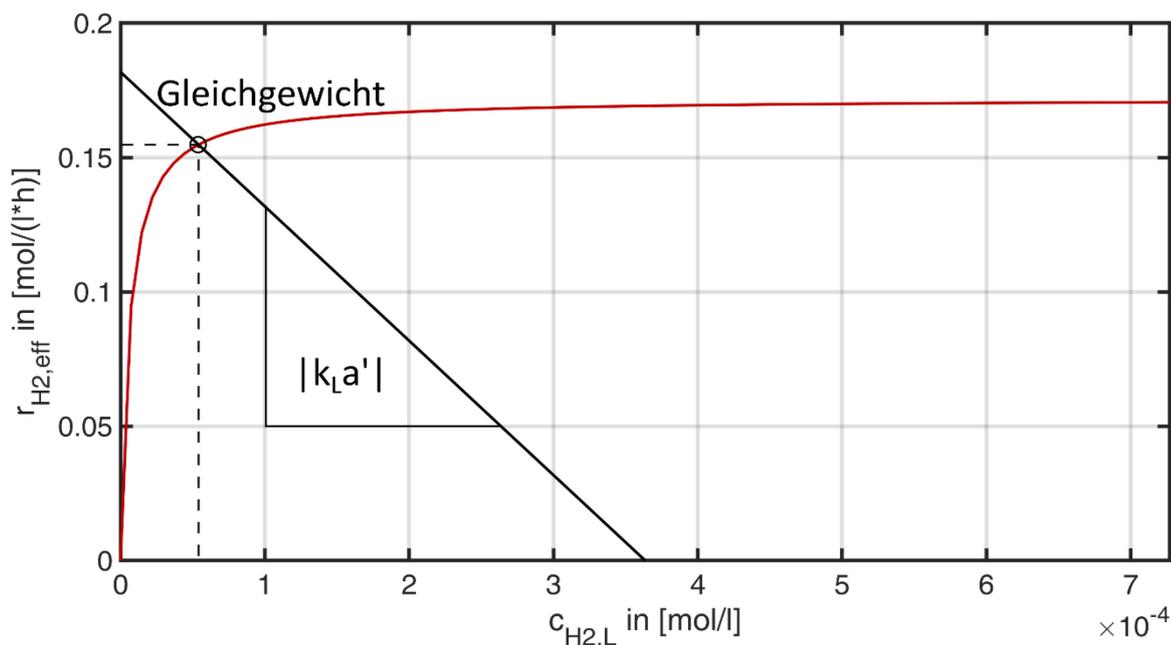


Abbildung 19: Darstellung der Kinetik von Stofftransport (schwarze Kurve) und Umsatz durch die Mikroorganismen im Modell von Michaelis-Menten (rote Kurve). Befindet sich das System im Gleichgewicht, können Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit und Wasserstoffkonzentration in der Lösung aus dem Diagramm abgelesen werden.

Der schwarz dargestellte Graph in Abbildung 19 veranschaulicht die lineare Abhängigkeit der Hydrogen Transfer Rate von der Konzentration des gelösten Wasserstoffs. Die Steigung des Graphen entspricht dem negativen Wert des Stofftransportkoeffizienten $k_{L}a'$. Der Schnittpunkt des Graphen mit der Ordinate, also für $c_{H_2,L}=0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, liegt bei $r_{H_2,\text{eff}}=k_{L}a' \cdot c_{H_2,L}^*$. Nimmt die Wasserstoffkonzentration in der Lösung die Gleichgewichtskonzentration nach dem Henry'schen Gesetz an, beträgt die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit $0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. In diesem Punkt findet demnach kein Stofftransport mehr statt.

Der Graph der Hydrogen Uptake Rate, in Rot dargestellt, entspricht dem Verlauf der Michaelis-Menten Kinetik. Stimmt die gelöste Konzentration von Wasserstoff mit dem K_M -Wert überein, beträgt die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit die Hälfte der maximalen Umsatzrate der Organismen. Im weiteren Verlauf nähert sie sich asymptotisch der maximalen Umsatzrate an.

Der Schnittpunkt der beiden Kurven bezeichnet diejenige Konzentration von gelöstem Wasserstoff, bei der die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit des Stofftransports und die durch den Umsatz durch die methanogenen Organismen gleich groß werden. Das System befindet sich in diesem Punkt im Gleichgewicht. Der Wert der Abszisse entspricht der Wasserstoffkonzentration in der Lösung, die im Gleichgewichtszustand herrscht. Der Wert der Ordinate bezeichnet die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit des Systems im Gleichgewicht. Werden einzelne Parameter des Prozesses variiert, ändert sich dabei auch die Lage des Gleichgewichts. Verschiebt sich das Verhältnis von hur und htr in Richtung der Umsatzrate der Mikroorganismen, folgt daraus ein Rückgang der Konzentration des gelösten Wasserstoffs in der Lösung. Damit steigt auch die Differenz zwischen der real herrschenden Wasserstoffkonzentration in der Lösung und der, die nach dem Henry'schen Gesetz erwartet würde. Abbildung 20 und Abbildung 21 zeigen jeweils exemplarisch, wie sich die Lage des Gleichgewichts verschiebt, wenn die beiden Stofftransportparameter $k_{L}a'$ -Wert und c^* (durch Anpassung des Wasserstoffpartialdrucks) verändert werden.

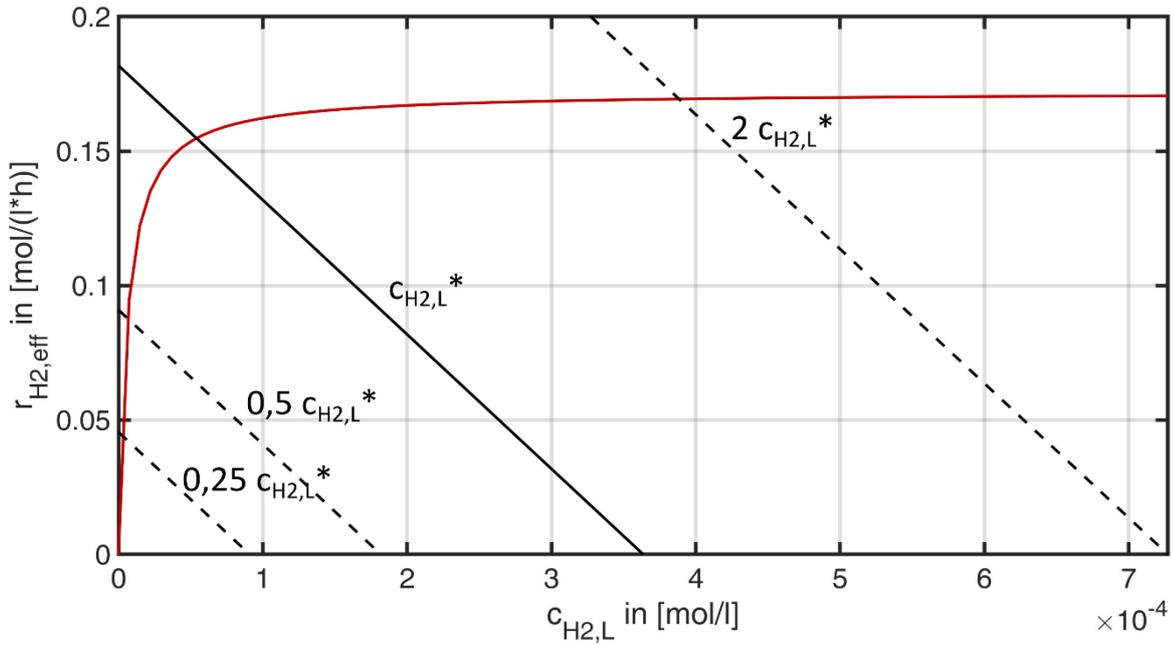


Abbildung 20: Verhalten des Reaktionssystems für variierende Wasserstoffpartialdrücke bei konstantem Stofftransportkoeffizienten und konstanter Biomassekonzentration. Gegenüber dem Ausgangsszenario wird in gestrichelten Linien das Verhalten des Reaktionssystems bei doppeltem, halbem und einem Viertel des Ausgangspartialdrucks dargestellt.

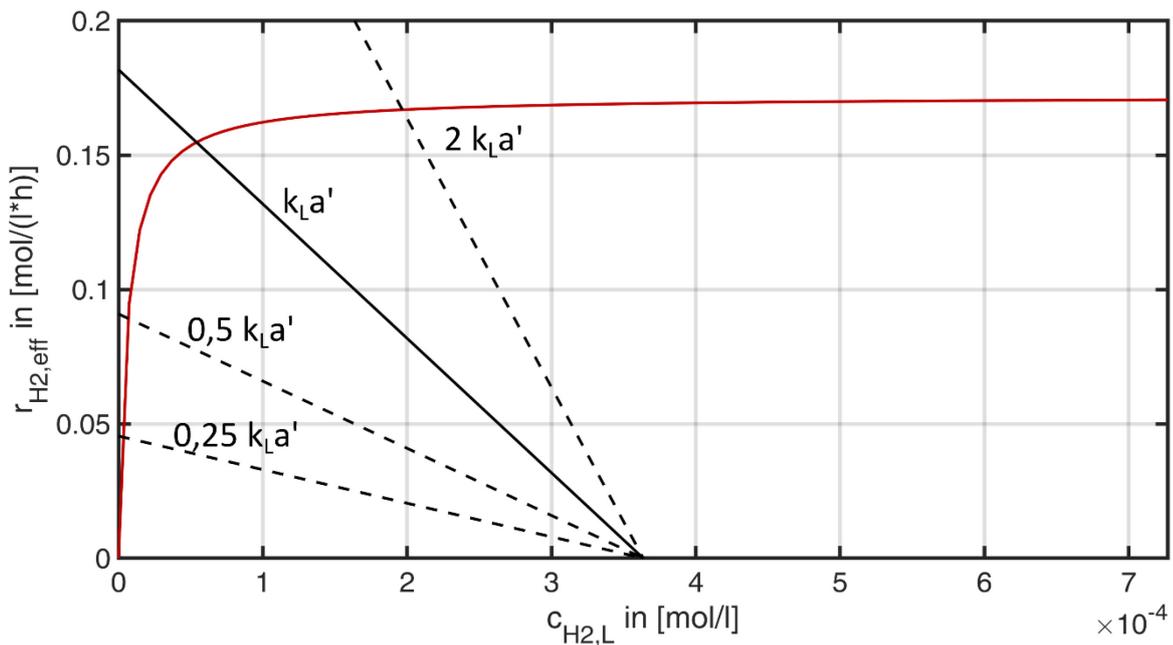


Abbildung 21: Verhalten des Reaktionssystems für variierende Stofftransportkoeffizienten bei konstantem Wasserstoffpartialdruck und konstanter Biomassekonzentration. Gegenüber dem Ausgangsszenario wird in gestrichelten Linien das Verhalten des Reaktionssystems bei doppeltem, halbem und einem Viertel des k_{La} -Werts dargestellt.

Wird der Wasserstoffpartialdruck im System variiert, verschiebt sich der Graph der Wasserstofftransportrate parallel nach links oder rechts. Bei Veränderung des k_{La} -Werts im System bleibt die Nullstelle des Systems konstant. Stattdessen verändert sich die Steigung des Graphen. Die Umsatzrate der Mikroorganismen wird durch diese Vorgänge nicht beeinflusst, so dass sich in der Folge jeweils neue Gleichgewichtspunkte des Systems einstellen. In beiden Darstellungen lassen sich grob zwei Bereiche abgrenzen: Im Bereich niedriger Wasserstoffkonzentrationen in der Lösung führt eine Verdopplung des k_{La} -Werts oder des Partialdrucks (ausgehend von der jeweils unteren Kurve) nahezu zur Verdopplung von $r_{H_2,eff}$, während die Wasserstoffkonzentration selbst fast nicht verändert wird. Im Bereich hoher Wasserstoffkonzentrationen führt eine Erhöhung des Stofftransports zwar zu einer starken Steigerung der Wasserstoffkonzentration, $r_{H_2,eff}$ steigt dagegen kaum an. In den Abbildungen entspricht dies dem Übergang von der durchgezogenen Referenzkurve zur oberen gestrichelten Kurve.

Abbildung 22 veranschaulicht die Veränderung der Gleichgewichtslage, wenn bei konstanter Stofftransportrate über die Biomassekonzentration die Umsatzrate der Mikroorganismen variiert wird. Dazu stellen die rot gestrichelten Linien jeweils das Verhalten stark erhöhter und verringerter Biomassekonzentration gegenüber dem Referenzszenario dar.

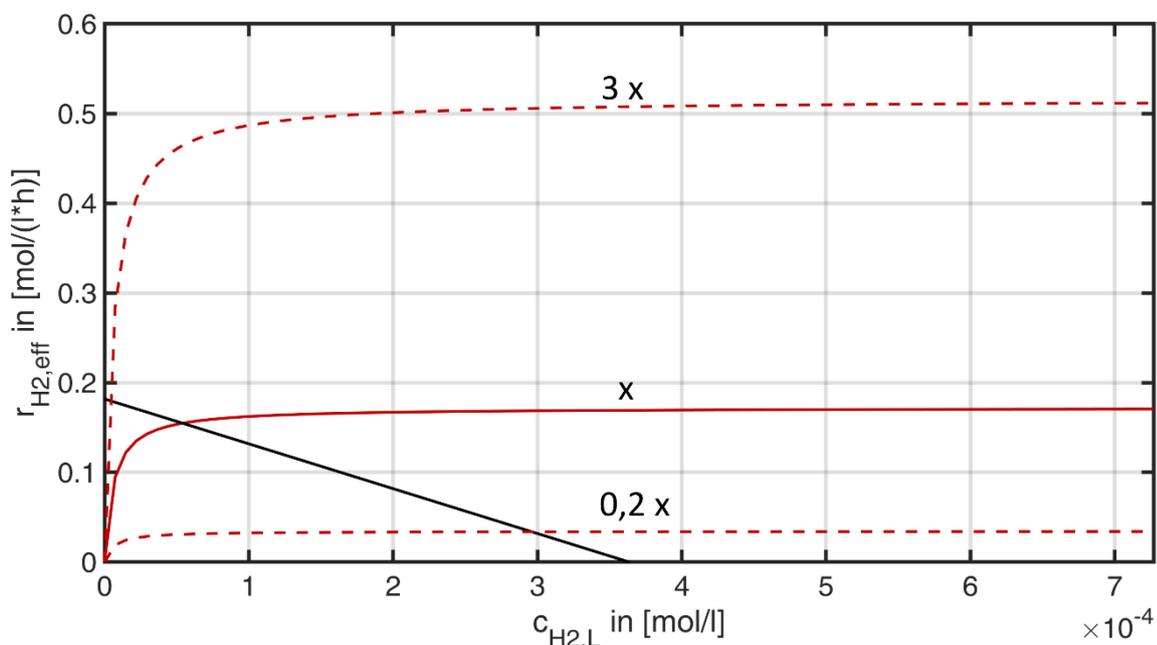


Abbildung 22: Verhalten des Reaktionssystems für variierende Biomassekonzentrationen bei konstantem Wasserstoffpartialdruck und konstantem Stofftransportkoeffizienten. Gegenüber dem Ausgangsszenario wird in gestrichelten Linien das Verhalten des Reaktionssystems bei einem Fünftel und bei der dreifachen Biomassekonzentration dargestellt.

Die Erhöhung der Biomassekonzentration zeigt ein gegenläufiges Verhalten zu dem Verhalten der Stofftransportparameter: Im System mit der geringsten Biomassekonzentration liegt im System eine hohe Wasserstoffkonzentration vor. Die Erhöhung der Biomassekonzentration führt nahezu im selben Maß zu einem Anstieg von $r_{H_2,eff}$, während die Wasserstoffkonzentration im System stark abnimmt. Eine weitere Erhöhung der Biomassekonzentration (oberer gestrichelter Graph), führt im abgebildeten Beispielsystem nur noch zu einer geringen Steigerung von $r_{H_2,eff}$. Parallel dazu nähert sich die Wasserstoffkonzentration in der Lösung 0 mol/l an.

Durch die Betrachtung der Grenzwerte der Wasserstoffkonzentration in der Lösung kann das Extremverhalten des Systems angenähert werden. Ist die Biomassekonzentration so hoch, dass übergehende Wasserstoffteilchen sofort umgesetzt werden, strebt die Konzentration des gelösten Wasserstoffs im Gleichgewicht gegen $0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann primär durch die Wasserstofftransportrate in die Lösung definiert. Das System ist hier stofftransportlimitiert. Formel (50) vereinfacht sich in diesem Fall demnach zu:

$$r_{H_2,eff} = k_L a' * c_{H_2,L}^* \quad (52)$$

Geht demgegenüber durch den Stofftransport so viel Wasserstoff in die Lösung über, dass sich die Konzentration des gelösten Wasserstoffs auf ein Mehrfaches des K_M -Werts anreichert, wird $r_{H_2,eff}$ zunehmend durch die Umsatzrate der Mikroorganismen vorgegeben. Das System wird in diesem Fall als biomasselimitiertes Regime bezeichnet. In Formel (8) übersteigt $c_{H_2,L}$ den K_M -Wert so stark, dass dieser vernachlässigt werden kann. In diesem Fall entfällt der Einfluss der Stoffmengenkonzentration auf die *hur*. Wird über den Stofftransport genug Wasserstoff zur Verfügung gestellt, so dass die methanogenen Mikroorganismen ihre maximale Umsatzrate erreichen, vereinfacht sich die Berechnung der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit nach Formel (8) zu:

$$r_{H_2,eff} = |v_{H_2}| * v_{max} * x \quad (53)$$

In diesem Fall kann die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit also nicht mehr durch eine weitere Steigerung des k_{La}' -Werts oder des Partialdrucks von Wasserstoff erhöht werden. Zwischen den beiden Extrema erfolgt die Steigerung von $r_{H_2,eff}$ in Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen Stofftransport- und Umsatzrate.

4.2.3.1 Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit mittels Messgrößen

Die Konzentration des gelösten Wasserstoffs, die für beide Teilprozesse relevant ist, konnte wegen fehlender geeigneter Messsonden messtechnisch nicht mit hinreichender Genauigkeit erfasst werden. $r_{H_2,eff}$ wurde daher über messtechnisch bestimmbare Größen berechnet. Dazu wurde die Wasserstoffkonzentration in der Lösung durch Umformen und Gleichsetzen isoliert:

$$c_{H_2,L} = \frac{k_L a' * (H_{H_2}^{cp} * p_{H_2}) - r_{H_2,eff}}{k_L a'} = \frac{r_{H_2,eff} * K_M}{|v_{H_2}| * x * v_{max} - r_{H_2,eff}} \quad (54)$$

Durch Auflösen nach $r_{H_2,eff}$ resultiert Formel (55). Hierin wird $r_{H_2,eff}$ nicht mehr mit Hilfe der Gelöstkonzentration, sondern anhand der Gleichgewichtskonzentration c^* definiert. Diese konnte anhand des Partialdrucks in der Gasphase über das Henry-Gesetz messtechnisch bestimmt werden:

$$r_{H_2,eff} = \frac{1}{2} A \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2} A\right)^2 - k_L a' * (H_{H_2}^{cp} * p_{H_2}) * |v_{H_2}| * v_{max} * x} \quad (55)$$

$$\text{mit: } A = |v_{H_2}| * v_{max} * x + K_M * k_L a' + k_L a' * (H_{H_2}^{cp} * p_{H_2})$$

Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit $r_{H_2,eff}$ in Formel (55) ist das Ergebnis einer quadratischen Gleichung mit zwei Lösungen, die sich durch das Vorzeichen vor dem Wurzelterm unterscheiden. Durch Einsetzen der Nullstellen für x , $k_L a$ und p_{H_2} kann gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit Addition der Wurzel nicht $0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ergibt. Da diese Lösung nicht sinnvoll ist, wurde im Folgenden lediglich die Lösung mit Subtraktion der Wurzel berücksichtigt.

Unter der Voraussetzung, dass die kinetischen Parameter der Mikroorganismen (v_{max} , K_M) für *Methanobacterium formicum* konstant bleiben, wird die Reaktionsgeschwindigkeit in Formel (55) als Funktion der Biomassekonzentration, des Stofftransportkoeffizienten $k_L a'$ und des Wasserstoffpartialdrucks beschrieben.

Abbildung 23 zeigt den Verlauf der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Wasserstoff im Beispielsystem mit einer Biomassekonzentration von 1 g/l nach Formel (55). Die beiden stofftransportrelevanten Parameter Wasserstoffpartialdruck und $k_L a'$ -Wert wurden in einem typischen Wertebereich variiert.

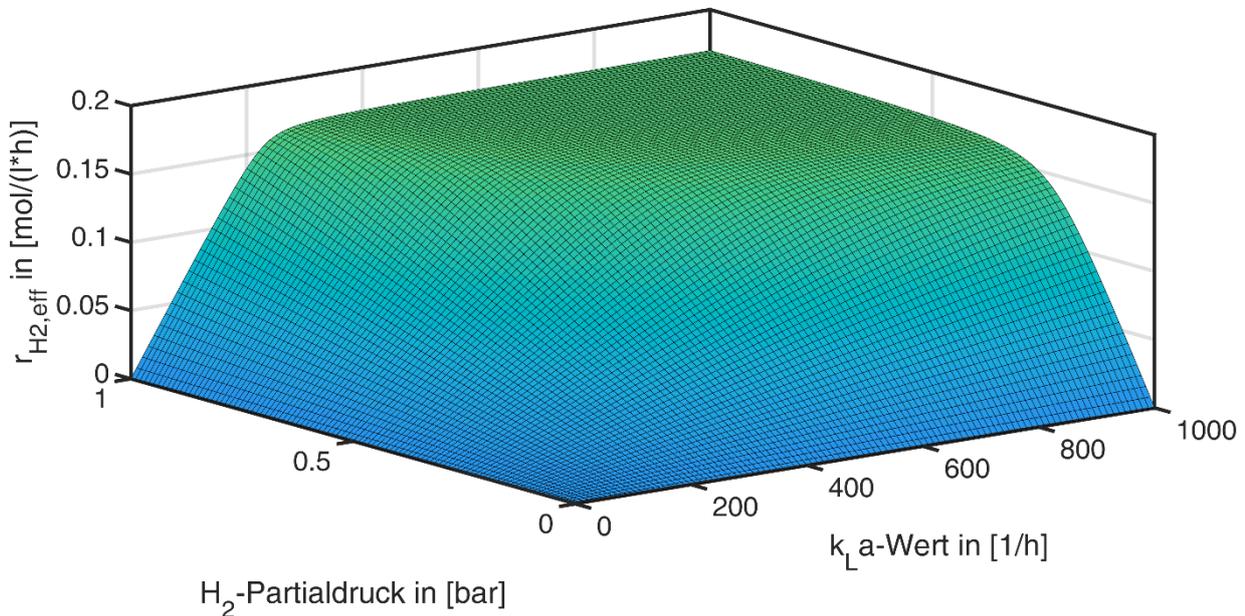


Abbildung 23: Effektive Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdrucks (0-1 bar) und dem Stofftransportkoeffizienten (0 - 1000 1/h) bei konstanter Biomassekonzentration (1 g/l)

In Abbildung 23 steigt die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit in Folge der Erhöhung der Stofftransportparameter soweit an bis $r_{H_2,eff}$ die maximale Umsatzrate der methanogenen Organismen erreicht. Dabei besteht für geringe Partialdrücke und $k_L a'$ -Werte gleichermaßen ein linearer Zusammenhang zwischen Stofftransportrate und $r_{H_2,eff}$ (blauer Bereich). Nehmen beide Stofftransportparameter gleichzeitig hohe Werte an, nimmt die Steigung der Kurve ab und nähert sich einem Maximum. Die maximale $r_{H_2,eff}$ entspricht der maximalen Umsatzrate der Mikroorganismen (dunkelgrün dargestellter Bereich). Über diese hinaus kann die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei beliebig hohen $k_L a'$ -Werten und Partialdrücken nicht gesteigert werden.

In Abbildung 24 wurde dagegen der Wasserstoffpartialdruck bei einem Wert von 0,25 bar konstant gehalten, während die Biomassekonzentration und der Stofftransportkoeffizient (k_{La} -Wert) variiert wurden.

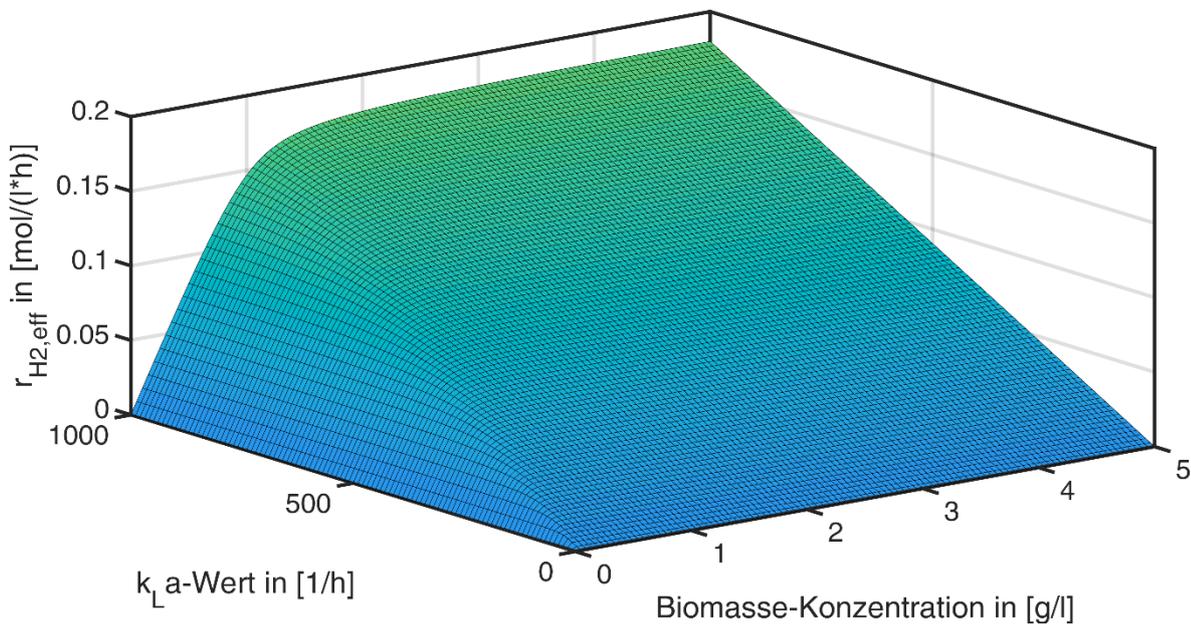


Abbildung 24: Effektive Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Abhängigkeit der Biomassekonzentration (0-5 g/l) und dem Stofftransportkoeffizienten (0-1000 1/h) bei konstantem Wasserstoffpartialdruck (0,25 bar)

Die beiden Diagramme haben gemein, dass die Reaktion zum Erliegen kommt, sofern entweder einer der stofftransportdefinierenden Parameter (k_{La} , c^*) null erreicht oder aufgrund fehlender Biomasse kein Umsatz des Wasserstoffs in der flüssigen Phase stattfindet. Bei einer hohen Biomassekonzentration und einer gleichzeitig niedrigen Stofftransportrate wird die Reaktion durch eine Veränderung der Biomassekonzentration nicht beeinflusst. Die Abbildung veranschaulicht, dass eine Steigerung der Konzentration der Biomasse nur dann zu einer Steigerung von $r_{H_2,eff}$ führt, wenn der Stofftransport entsprechend hoch ist. Hohe Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten lassen sich gemäß den gezeigten Abbildungen nur dann erzielen, wenn die Umsatzrate der Mikroorganismen und die Stofftransportrate gleichermaßen hoch sind.

Mit Hilfe von Formel (55) kann die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems anhand messtechnisch bestimmbarer Größen abgeschätzt werden. So können anhand des Modells die Wirkung von Anpassungen des Reaktionssystems, beispielsweise durch Veränderung des k_{La}' -Werts im Zuge eines Scale-Ups oder eines veränderten Begasungssystems, auf die Reaktionsgeschwindigkeit beurteilt werden. Das Verhältnis von Hydrogen Transfer Rate und Hydrogen Uptake Rate gibt außerdem Hinweise darauf, in welchem Maße die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Mikroorganismen bzw. den Stofftransport vorgegeben wird. Diese Aussage ist essenziell, um limitierende Faktoren der Reaktionsgeschwindigkeit zu identifizieren und ggf. anpassen zu können. Wird $r_{H_2,eff}$ beispielsweise durch die Umsatzrate der Mikroorganismen begrenzt, kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine weitere Steigerung des k_{La}' -Werts nicht mehr erhöht werden. Eine Steigerung von $r_{H_2,eff}$ kann hier nur durch die Erhöhung der Biomassekonzentration erreicht werden. Im Folgenden soll die Identifikation des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Reaktion konkretisiert werden. Dazu werden die Regime mit Hilfe messbarer Größen voneinander abgegrenzt. Im formalkinetischen Ansatz wird der Reaktionsmechanismus so vereinfacht, dass eine Beschreibung des Gesamtsystems erfolgen kann.

4.2.3.2 Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts

Abbildung 25 zeigt exemplarisch einen Kurvenverlauf von $r_{H_2,eff}$ für eine Biomassekonzentration von 0,2 g/l und einem k_{La}' -Wert von ca. 150 1/h. Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit ist über dem Wasserstoffpartialdruck auf der Abszisse aufgetragen. Auf der Sekundärachse ist die nach Formel (54) ermittelbare Konzentration des gelösten Wasserstoffs im System dargestellt. Die Wasserstoffkonzentration nach dem Henry-Gesetz, die sich in einem System ohne Reaktion einstellen würde, ist als Referenzkurve in gestrichelten Linien dargestellt. Zudem sind auf der sekundären Achse der K_M -Wert sowie das Zehnfache der Konzentration des K_M -Werts gezeigt.

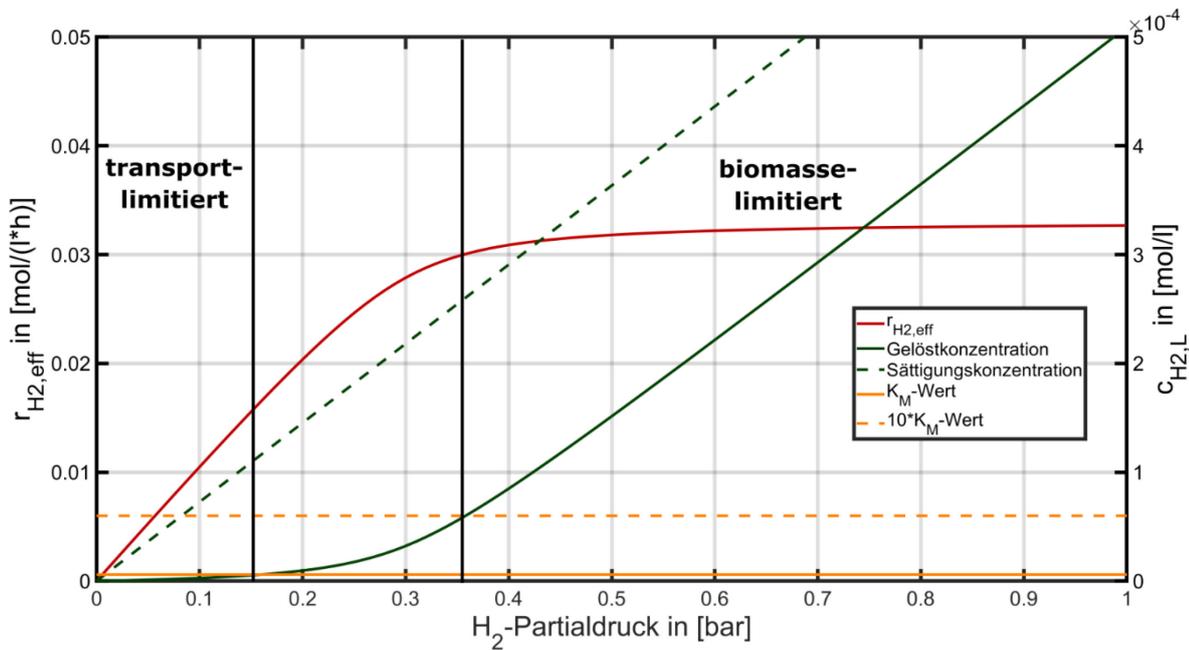


Abbildung 25: Modellierung der tatsächlich gelösten Wasserstoffkonzentration (dunkelgrüne Kurve) bei Umsatz des Wasserstoffs in der Flüssigphase. Bis zum Erreichen des K_M -Werts weicht die reale Konzentration des gelösten Verhaltens deutlich vom linearen Verhalten nach dem Henry'schen Gesetz (gestrichelte Kurve) ab. Übersteigt die Gelöstkonzentration den K_M -Wert, verändert sich die Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit (rote Kurve).

Gemäß Formel (11) steigt die Gelöstkonzentration von Wasserstoff in einem System ohne chemische Reaktion linear mit Erhöhung des Partialdrucks an. Durch den Verbrauch des Wasserstoffs in Folge der Reaktion liegt die tatsächliche Konzentration jedoch stets unterhalb der Konzentration nach dem Henry'schen Gesetz. Es existiert ein Bereich, in dem die Gelöstkonzentration zunächst unabhängig von der Zunahme des Wasserstoffpartialdrucks nahezu 0 mol/l beträgt. Die Mikroorganismen stellen in diesem Fall eine derart starke Senke für den übertragenen Wasserstoff dar, dass in das flüssige Medium übergehender Wasserstoff unmittelbar umgesetzt wird. Die Grenze dieses Bereichs liegt etwa bei der Wasserstoffkonzentration in der Lösung, die dem K_M -Wert der Mikroorganismen entspricht. In Abbildung 25 bezeichnet der Schnittpunkt der gelben und der dunkelgrünen Kurve die Grenze des stofftransportlimitierten Regimes. Hier erreichen die Organismen ihre halbmaximale Umsatzrate. $r_{H_2,eff}$ berechnet sich für $c_{H_2,L} = K_M$ zu:

$$r_{H_2,eff} = h_{ur} = \frac{1}{2} |v_{H_2}| * v_{max} * x \quad (56)$$

Liegt die Stofftransportrate unterhalb der halbmaximalen Umsatzrate der methanogenen Organismen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Kinetik des Stofftransports vorgegeben. Das Regime ist in diesem Bereich demnach transportlimitiert. Im Umkehrschluss sind die Organismen in der Lage, bis zum Erreichen ihrer halbmaximalen Umsatzrate die Konzentration des gelösten Wasserstoffs in der Lösung unterhalb ihres K_M -Werts zu halten. Der K_M -Wert von *Methanobacterium formicum* ist mit $6 \cdot 10^{-6}$ mol/l so niedrig, dass die Gelöstkonzentration in der Berechnung des Stofftransports vernachlässigt werden kann. Für $r_{H_2,eff}$ folgt mit $c_{H_2,L} \rightarrow 0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ im Gleichgewicht:

$$r_{H_2,eff} = htr = k_L a' * c_{H_2,L}^* = k_L a' * H_{H_2}^{cp} * p_{H_2} \quad (57)$$

Die Berechnung von $r_{H_2,eff}$ nach Formel (57) ist so lange zulässig, wie diese unterhalb der halbmaximalen Umsatzrate der Mikroorganismen liegt. Der Partialdruckbereich, in dem das transportlimitierte Regime angenommen werden kann, wird durch die Biomassekonzentration und $k_L a'$ -Wert bestimmt. Ist die Biomassekonzentration im System bekannt, können daraus die Parameter des Stofftransports ermittelt werden, bis zu denen die Mikroorganismen das transportlimitierte Regime aufrecht halten können.

Wird der Partialdruck weiter erhöht, überschreitet die Konzentration des gelösten Wasserstoffs den K_M -Wert der methanogenen Mikroorganismen. $r_{H_2,eff}$ steigt zwar in diesem Bereich weiterhin mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck an, es besteht jedoch kein linearer Zusammenhang mehr. In Abbildung 25 zeigt sich der Übergang zwischen den Regimen an der Rechtskrümmung des Graphen von $r_{H_2,eff}$. Gemäß der Michaelis-Menten-Kinetik steigt in diesem Konzentrationsbereich die Umsatzrate der Mikroorganismen durch Erhöhung der Substratkonzentration immer langsamer an. Die htr nimmt demzufolge bei Erhöhung des Partialdrucks überproportional zur hur der Mikroorganismen zu. Das Regime wird im Übergangsbereich zunehmend kinetisch kontrolliert. Es besteht demzufolge ein starker Zusammenhang zwischen der immer kleiner werdenden Steigung der Michaelis-Menten-Kinetik oberhalb ihres K_M -Werts und dem Übergang vom transportlimitierten zum biomasselimitierten Regime. Im zunehmend biomasselimitierten Regime entfernt sich der Graph vom linearen Zusammenhang zwischen Wasserstoffpartialdruck und Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit.

Ist der Wasserstoffpartialdruck so hoch, dass die Konzentration des gelösten Wasserstoffs in der Lösung das Zehnfache des K_M -Werts überschreitet, steigt diese fortan nahezu linear an. Die Erhöhung der Gelöstkonzentration führt jedoch zu keiner weiteren Steigerung von $r_{H_2,eff}$ mehr. $r_{H_2,eff}$ wird in diesem Bereich von der (maximalen) Umsatzrate der Mikroorganismen definiert, das Regime ist demnach eindeutig biomasselimitiert.

Nimmt im Umkehrschluss $r_{H_2,eff}$ nicht mehr mit Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks zu, ist dies gemäß den Ergebnissen der Modellierung ein starkes Indiz dafür, dass das Regime biomasselimitiert ist und die Mikroorganismen nahezu ihre maximale Umsatzrate erreicht haben. Abbildung 26 zeigt hierzu eine modellierte Kurvenschar für charakteristische k_{La}' -Werte, die aus Abbildung 23 entnommen wurden. Sie veranschaulicht den Verlauf von $r_{H_2,eff}$ bei konstanter Biomassekonzentration (1 g/l) bei wachsender Stofftransportrate in Folge der Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks.

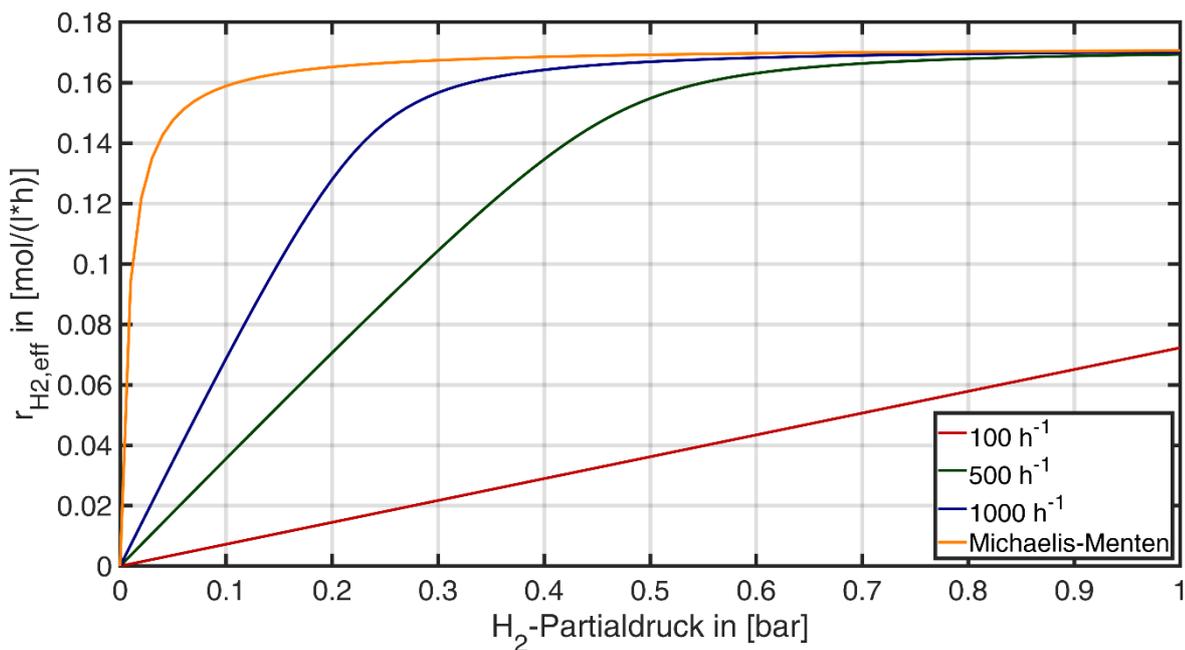


Abbildung 26: Schnittdarstellung von Abbildung 23. Gezeigt wird die effektive Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit des Reaktionssystems mit einer Biomassekonzentration von 1 g/l in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck für charakteristische k_{La}' -Werte.

Für geringe k_{La}' -Werte wird die halbmaximale Umsatzrate der Organismen auch bei hohem Wasserstoffpartialdruck nicht erreicht. Im gesamten Diagrammbereich bildet sich ein stofftransportlimitiertes Regime aus, in dem $r_{H_2,eff}$ linear ansteigt. Mit steigendem k_{La}' -Wert wird die halbmaximale Umsatzrate der Mikroorganismen bei sinkendem Wasserstoffpartialdruck erreicht und das stofftransportlimitierte Regime in der Folge immer früher verlassen. Der Verlauf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit nähert sich bei Erhöhung der Stofftransportrate zunehmend der Kinetik nach Michaelis-Menten an. Je höher der k_{La}' -Wert eingestellt wird, desto geringer muss der Partialdruck sein, um die Reaktionsgeschwindigkeit durch Umsatzkinetik der Mikroorganismen zu beschreiben. Im Grenzfall eines unendlich hohen k_{La}' -Werts entspricht die Reaktionskinetik des Prozesses unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck der Kinetik nach Michaelis-Menten.

4.2.3.3 Beschreibung des Reaktionsregimes mit Hilfe dimensionsloser Kennzahlen

Wie Abbildung 26 zeigt, ist die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit nach dem Michaelis-Menten-Modell im stofftransportlimitierten Regime um ein Vielfaches höher als die tatsächliche Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung des Stofftransports. So zeigt die Abbildung bei einem Wasserstoffpartialdruck von 0,05 bar eine etwa vierfach höhere $r_{H_2,eff}$ im Michaelis-Menten-Modell ohne Hemmung durch den Stofftransport gegenüber der $r_{H_2,eff}$ beim höchsten dargestellten k_{La}' -Wert von 1000 1/h.

Mit Hilfe der Damköhlerzahl (zweiter Ordnung) kann das Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit einer homogenen Reaktion, bezogen auf die Konzentration an der Phasengrenzfläche, zur maximalen, diffusiven Stofftransportgeschwindigkeit ohne Einfluss einer Reaktion beschrieben werden (Kraume 2012, Baerns et al. 2013). Diese entspricht dem Quadrat der Hattazahl (Kögl & Moser 1981, Kraume 2012). Im Reaktionssystem der biologischen Methanisierung wurde zur Bestimmung der Damköhlerzahl die Wasserstoffumsatzrate der Mikroorganismen in der Flüssigphase und die maximale Stofftransportrate des Wasserstoffs zueinander ins Verhältnis gesetzt. Die Substratkonzentration der Michaelis-Menten-Kinetik (hur^*) wurde der Sättigungskonzentration des Wasserstoffs an der Phasengrenzfläche nach dem Henry'schen Gesetz gleichgesetzt. hur^* entspricht somit der Umwandlungskinetik, die in einem homogenen System bzw. in einem heterogenen System mit unendlich hohem k_{La}' -Wert erzielt werden würde.

Die Stofftransportrate htr^* wurde für eine Konzentration von $c_{H_2,L} = 0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ berechnet, die sich in einem System mit einer unendlich schnellen homogenen Reaktion in der Flüssigphase einstellen würde:

$$Da = \frac{hur^* |c_{H_2,L} \rightarrow c_{H_2,L}^*|}{htr^* |c_{H_2,L} \rightarrow 0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}|} = \frac{|v_{H_2}| * \frac{v_{max} * c_{H_2,L}^*}{K_M + c_{H_2,L}^*} * x}{k_L a' * c_{H_2,L}^*} \quad (58)$$

Es folgt:

$$Da = \frac{v_{max} * x * |v_{H_2}|}{k_L a' * (K_M + H_{H_2}^{cp} * p_{H_2})} \quad (59)$$

Wie aus Formel (59) hervorgeht, ist die Damköhlerzahl in der biologischen Methanisierung direkt proportional zur Biomassekonzentration und umgekehrt proportional zum Wasserstoffpartialdruck im Reaktor. Hierzu zeigt Abbildung 27 die Damköhlerzahl als Funktion des Wasserstoffpartialdrucks bei einer konstanten Biomassekonzentration von 1 g/l für k_{La}' -Werte von 250 1/h, 500 1/h und 1000 1/h.

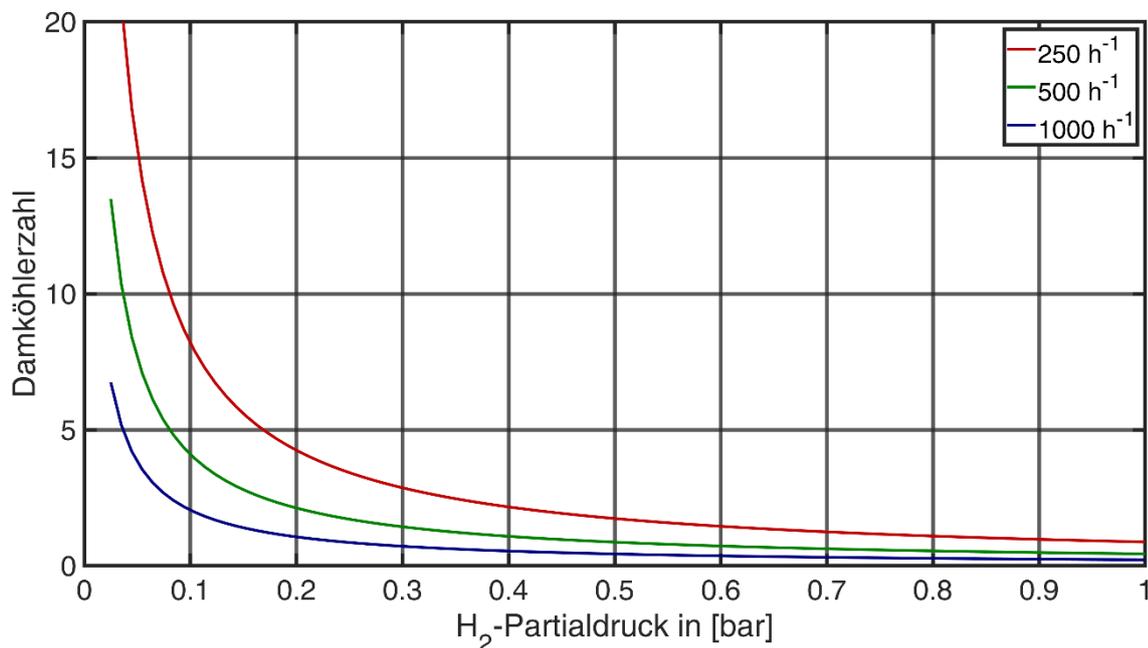


Abbildung 27: Darstellung der Damköhlerzahl als Funktion des Partialdrucks für k_{La}' -Werte von 250 1/h, 500 1/h, 1000 1/h in der biologischen Methanisierung mit einer Biomassekonzentration von 1 g/l.

Es zeigt sich, dass die Damköhlerzahl für niedrige Wasserstoffpartialdrücke hohe Werte annimmt und mit steigendem Partialdruck hyperbolisch abnimmt. Die Damköhlerzahl strebt dabei mit zunehmendem Partialdruck umso schneller gegen 0 je größer der $k_L a'$ -Wert des Systems ist. Für $c_{H_2,L}^* > 10 K_M$ wird K_M gegenüber $c_{H_2,L}^*$ vernachlässigbar klein, so dass sich die Damköhlerzahl zum Quotienten aus maximaler Umsatzrate (nach Formel (53)) und maximalem Stofftransport (nach Formel (52)) reduziert. Für $Da \approx 1$ werden die beiden Terme gleich groß, so dass die zuvor definierte Grenze des biomasselimitierten Regimes von ca. $10 K_M$ auch mit Hilfe der Damköhlerzahl definiert werden kann. Nimmt die Damköhlerzahl kleinere Werte als eins an, ist das Reaktionsregime demnach zunehmend biomasselimitiert.

Im entgegengesetzten Fall befindet sich das System nach den Ergebnissen der Modellierung in dieser Arbeit im stofftransportlimitierten Regime, wenn $r_{H_2,eff}$ niedriger als die halbmaximale Umsatzrate der Mikroorganismen liegt. Vereinfachend entspricht dies ca. $Da > 2$. Die Konzentration des gelösten Wasserstoffs liegt demgemäß niedriger als der K_M -Wert der Mikroorganismen, so dass die Näherung $c_{H_2,L} \rightarrow 0$ mol/l in diesem Bereich für $Da > 2$ anwendbar ist.

4.2.3.4 Beschleunigung des Stofftransports

Für $Da > 2$ übersteigt die potenzielle Umsatzrate der Mikroorganismen nach dem Michaelis-Menten-Modell die Stofftransportrate erheblich, so dass eine schnelle Reaktion in der flüssigen Phase vorliegt. In diesem Bereich ist eine Beschleunigung des Stofftransports zu erwarten, weil ein Teil des übergehenden Wasserstoffs bereits in der Grenzschicht umgesetzt wird (Kraume 2012). In der technischen Anwendung der biologischen Methanisierung werden meist geringe Konzentrationen von Wasserstoff (< 2%) im Produktgas gefordert. Für die technische Anwendung ist gerade der Bereich von Bedeutung, in der die höchsten Damköhlerzahlen vorliegen bzw. in dem sich die Stofftransportbeschleunigung am stärksten auf die Reaktionskinetik auswirkt.

Zur Abschätzung des Einflusses einer Stofftransportbeschleunigung auf die Reaktionsgeschwindigkeit soll der Enhancementfaktor E des Reaktionssystems bestimmt werden. Der Enhancementfaktor kann daher mit Hilfe von Formel (22) aus der Damköhlerzahl ermittelt werden:

$$E = \frac{\text{Stoffstrom mit Reaktion}}{\text{Stoffstrom ohne Reaktion}} = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \sim \frac{\sqrt{Da}}{\tanh(\sqrt{Da})} \quad (22)$$

Abbildung 28 zeigt die Abhängigkeit des Enhancementfaktors E vom Partialdruck im Reaktor.

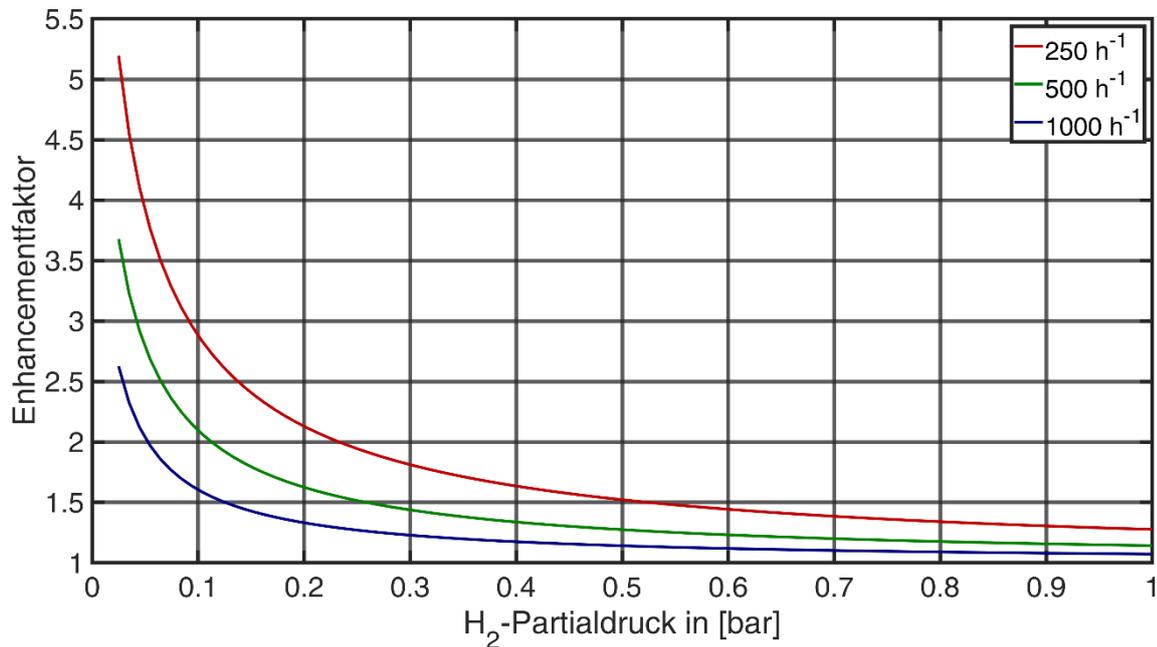


Abbildung 28: Modellierung des Enhancementfaktors als Funktion des Partialdrucks im Reaktionssystem der biologischen Methanisierung bei einer Biomassekonzentration von 1 g/l. Aufgrund der Michaelis-Menten-Kinetik der Reaktionsgeschwindigkeit in der flüssigen Phase ergibt sich ein hyperbolisches Verhalten des Enhancementfaktors gegenüber dem Wasserstoffpartialdruck.

4.2.3.5 Formalkinetische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit

Der formalkinetische Ansatz vereinfacht die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit zu einer Funktion einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und einem konzentrationsabhängigen Term jeder Komponente, die jeweils in einer definierten Potenz eingehen. Für die Beschreibung der Makrokinetik des heterogenen Reaktionssystems der biologischen Methanisierung wird der konzentrationsabhängige Term als Partialdruck des Stoffs in der Gasphase angegeben:

$$r_{eff} = k_{eff}(T) * p_{CO_2}^{b_{CO_2}} * p_{H_2}^{b_{H_2}} \quad (60)$$

Im Vorversuch, dargestellt in Abbildung 18, wurde gezeigt, dass die Methanbildungsrate des Systems im relevanten Bereich unabhängig vom Partialdruck von CO₂ ist. Die Reaktionsordnung gegenüber dem CO₂-Partialdruck beträgt demnach null.

Die Ordnung, in der die Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck abhängt, verändert sich dagegen je nach herrschendem Regime. Die Ordnung der Reaktion ist demnach nicht konstant, sondern wird in jedem Punkt in Abhängigkeit der Parameter Biomassekonzentration, k_{La} -Wert und Partialdruck des Wasserstoffs selbst neu definiert. Liegt die Stofftransportrate unterhalb der halbmaximalen Umsatzrate der Mikroorganismen, kann ein eindeutig transportlimitiertes Regime zu Grunde gelegt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt dem Partialdruck linear. Es liegt demzufolge eine Reaktion erster Ordnung vor. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kann unmittelbar aus dem k_{La} -Wert hergeleitet werden. $r_{H_2,eff}$ berechnet sich demnach zu:

$$r_{H_2,eff} = |v_{H_2}| * r_{1,eff} = k_{La} * H_{H_2}^{cp} * p_{H_2}^1 \quad (61)$$

Übersteigt die Stofftransportrate die halbmaximale Umsatzrate der Organismen, wird das stofftransportlimitierte Regime verlassen. In der Folge nähert sich $r_{H_2,eff}$ asymptotisch der maximalen Umsatzrate der Organismen an, so dass die Reaktion zunehmend in die nullte Reaktionsordnung übergeht. Erreicht die Reaktion die nullte Ordnung, entspricht die Reaktionsgeschwindigkeit der maximalen Umsatzrate der methanogenen Mikroorganismen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Bereich unabhängig vom Partialdruck. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im Bereich nullter Ordnung entspricht hier nicht mehr dem k_{La} -Wert, sondern berechnet sich nach Formel (62) aus der maximalen Umsatzrate der Mikroorganismen:

$$r_{H_2,eff} = |v_{H_2}| * r_{eff,0} = k_{eff,0} * p_{H_2}^0 = |v_{H_2}| * v_{max} * x * p_{H_2}^0 \quad (62)$$

4.2.4 Vergleich experimenteller Ergebnisse mit der Modellierung der biologisch katalysierten Methansynthese

Zur experimentellen Überprüfung des Modells wurde $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$ von Wasserstoff in Abhängigkeit der zentralen Parameter Biomassekonzentration, k_{La}' -Wert und Wasserstoffpartialdruck gemessen. Die Konzentration von CO_2 im Produktgas wurde in allen Versuchen bei 3 Vol.-% konstant gehalten, um einen stabilen pH-Wert sicherzustellen und einen Einfluss des CO_2 -Partialdrucks auf die Reaktionskinetik auszuschließen. Jeder der experimentell bestimmten Messpunkte repräsentierte einen Gleichgewichtszustand über 60 Minuten. Jedes Gleichgewicht wurde dabei durch die drei Parameter Partialdruck, k_{La}' -Wert und Biomassekonzentration eindeutig definiert.

Die Berechnung von $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$ erfolgte jeweils als Funktion des Wasserstoffpartialdrucks. Dazu wurde je eine Messreihe aus mehreren Gleichgewichtszuständen ermittelt, wobei k_{La}' -Wert und Biomassekonzentration pro Messreihe konstant gehalten, der Wasserstoffpartialdruck aber schrittweise erhöht wurde. Die experimentell bestimmten Messpunkte wurden mit den Graphen, die sich aus der Modellierung ergaben, verglichen. Dazu wurden die experimentell bestimmten Messwerte jeder Messreihe mit den Parametern Biomassekonzentration und k_{La}' -Wert des Modells nachvollzogen.

Die maximal erreichte Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit wurde im biomasselimitierten Regime nur von den kinetischen Eigenschaften der Mikroorganismen und deren Konzentration bestimmt. Über Formel (62) wurde aus den Messwerten im biomasselimitierten Regime mit der maximalen Umsatzrate von *Methanobacterium formicicum* die Biomassekonzentration der Modellierung ermittelt. Die berechneten Werte der Biomassekonzentration wurden mit Hilfe der direkten Messung der organischen Trockensubstanz verglichen.

Der Wasserstoffpartialdruck und die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit des Systems wurden messtechnisch ermittelt, so dass im stofftransportlimitierten Regime lediglich der k_{La}' -Wert des Systems unbekannt war. Nach Formel (61) bildete der k_{La}' -Wert den Gradienten des linearen Verhaltens von $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$ nach dem Wasserstoffpartialdruck ab. Der k_{La}' -Wert wurde daher aus der Steigung der Ausgleichsgeraden aller Messwerte im stofftransportlimitierten Regime bestimmt. Sofern durch die Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks ein Übergang im Reaktionsregime erfolgte, wurde zur Berechnung der Modellierungskurve Formel (55) unter Berücksichtigung der Biomassekonzentration und des k_{La}' -Werts genutzt.

4.2.4.1 Einfluss der Biomassekonzentration auf die Methansynthese

Abbildung 29 zeigt vier Messreihen eines Versuchs, in denen die Biomassekonzentration erhöht wurde. Der Leistungseintrag der Pumpe wurde währenddessen konstant gehalten.

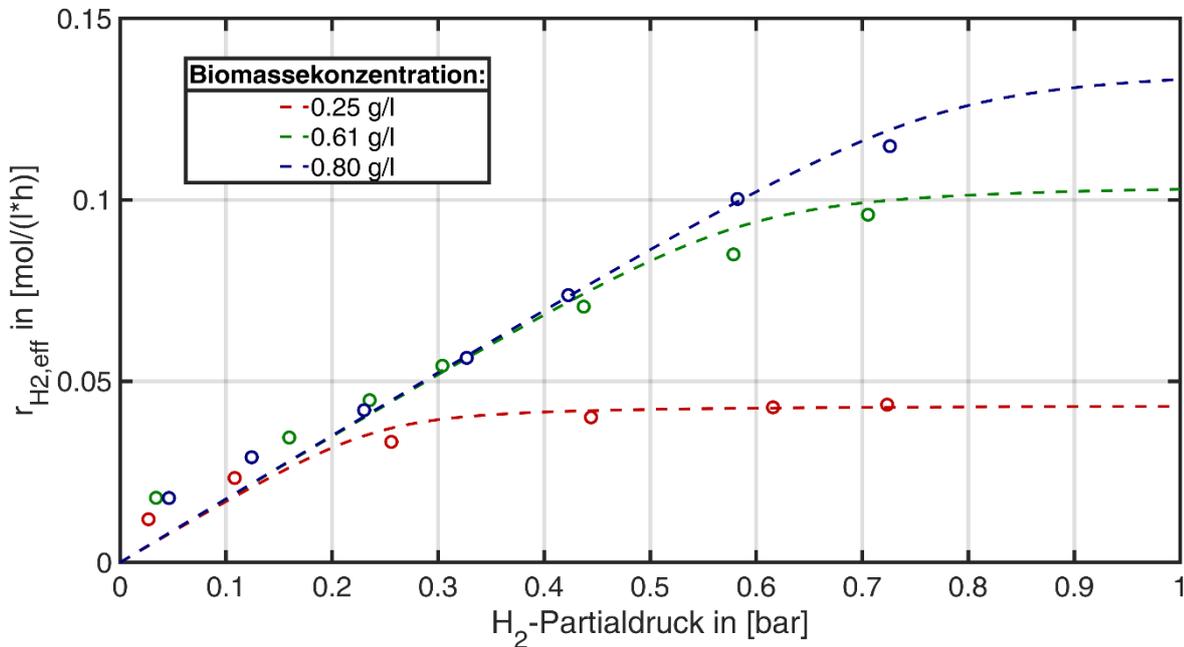


Abbildung 29: Darstellung von $r_{H_2,eff}$ als Funktion des Wasserstoffpartialdrucks für unterschiedliche Biomassekonzentrationen bei konstantem Volumenstrom in der Modellierung (gestrichelte Linien) und im Experiment (Gleichgewichtspunkte). Mit zunehmender Biomassekonzentration wird der Wechsel vom stofftransportlimitierten zum biomasselimitierten Reaktionsregime zu immer höheren Wasserstoffpartialdrücken verschoben.

In allen Versuchsreihen nahm $r_{H_2,eff}$ für geringe Partialdrücke vergleichbare Werte an. Während jedoch im Versuch mit der geringsten Biomassekonzentration (ca. 0,16 g_{oTS}/l – rote Messpunkte) ein ausgeprägter Bereich eines biomasselimitierten Regimes existierte, ging dieses in den Versuchsreihen mit höherer Biomassekonzentration zurück (ca. 0,6 g_{oTS}/l – grüne Messpunkte). Das Reaktionsregime der Messreihe mit der höchsten Biomassekonzentration (ca. 0,89 g_{oTS}/l – blaue Messpunkte) war nahezu im gesamten Messbereich transportlimitiert. Die gestrichelten Kurven in Abbildung 29 zeigen jeweils die Ergebnisse der Modellierung, mit der die experimentellen Ergebnisse verglichen wurden. Die Modellierungskurven wurden mit Biomassekonzentrationen von 0,25 g_{oTS}/l (rote Kurve), 0,61 g_{oTS}/l (grüne Kurve) und 0,8 g_{oTS}/l (blaue Kurve) bestimmt.

Unter Vorgabe von Formel (55) und den Messwerten für Biomassekonzentration sowie Wasserstoffpartialdruck wurde mit Hilfe des Curve Fitting Tools von Matlab der k_{LA}' -Wert des Systems für die blau dargestellten Messpunkte mit 244 1/h ermittelt. Auch die Verläufe der beiden Graphen mit niedrigerer Biomasse wurden mit dem gleichen k_{LA}' -Wert von 244 1/h beschrieben. Der Umstand, dass $r_{H_2,eff}$ in allen Messreihen für sehr niedrige Partialdrücke nicht gegen $0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ strebt, wurde hier zunächst noch vernachlässigt. Diese Charakteristik wird im nächsten Kapitel detailliert betrachtet.

Das Ergebnis der Modellierung, dass $r_{H_2,eff}$ im transportlimitierten Bereich weitgehend unabhängig von der Biomassekonzentration ist, wurde im Experiment bestätigt. Die Biomassekonzentration gab jedoch über ihre Umsatzrate vor, bei welchem Partialdruck der Übergang zwischen den Reaktionsregimen stattfand. In den Versuchen mit geringer Biomassekonzentration näherte sich $r_{H_2,eff}$ aufgrund des Übergangs in das biomasselimitierte Regime einem Maximum an, wobei der Einfluss der Stofftransportrate auf $r_{H_2,eff}$ zunehmend verschwand. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte im biomasselimitierten Bereich nicht mehr durch die Erhöhung der Stofftransportrate gesteigert werden.

4.2.4.2 Versuche im stofftransportlimitierten Regime

Im Folgenden wurden die Versuche mit der höchsten Biomassekonzentration von ca. 2 g/l fortgeführt. Dabei wurde die Biomassekonzentration konstant gehalten und stattdessen die über die Pumpe eingetragene Leistung variiert. Über die Erhöhung der Pumpenleistung wurde der Volumenstrom der Flüssigkeit gesteigert. Über die Ejektordüse wurde dadurch auch der Gasvolumenstrom der Rezirkulation erhöht. Daraus resultierte eine höhere Gasleerrohrgeschwindigkeit im Reaktor und damit ein höherer k_{LA}' -Wert. In Abbildung 30 sind hierzu drei Messreihen mit unterschiedlichen k_{LA}' -Werten dargestellt. Dazu wurden die Pumpenleistung und daraus folgend die Volumenströme von Flüssigkeit und Gas im Reaktor variiert.

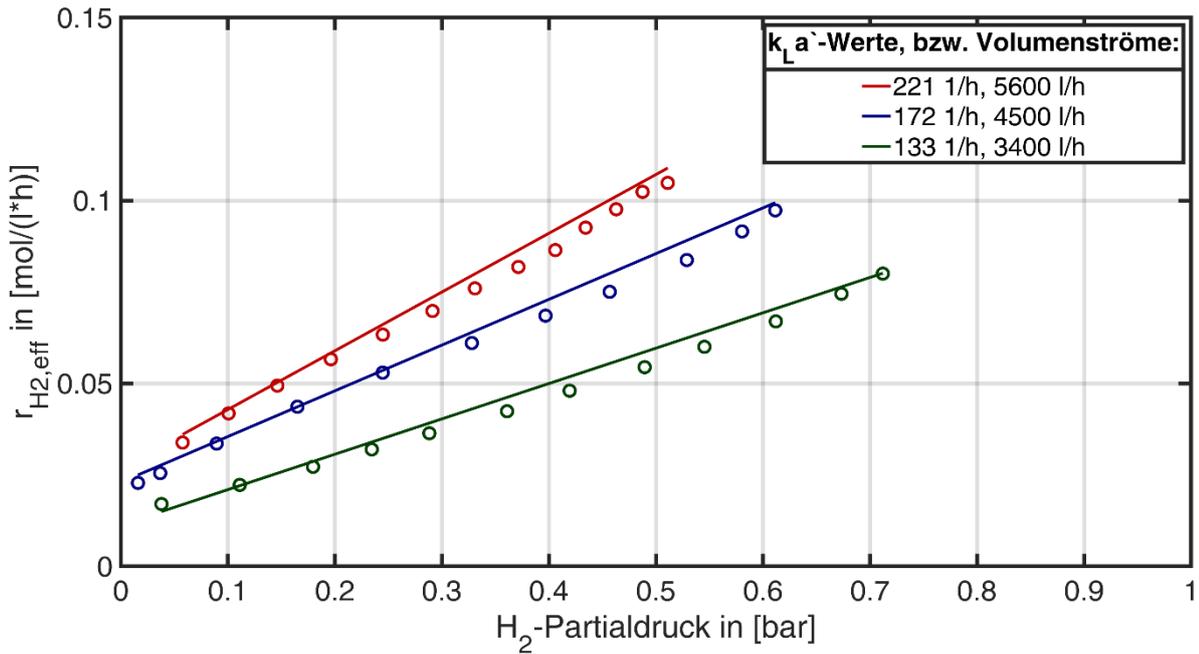


Abbildung 30: Darstellung von $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$ als Funktion des Wasserstoffpartialdrucks bei hoher Biomassekonzentration für unterschiedliche k_{La}' -Werte. Das System hält aufgrund der hohen Umsatzrate der Mikroorganismen die erste Reaktionsordnung auch bei hohen Partialdrücken ein. Keiner der Graphen für die effektive Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit bildet eine Ursprungsgerade aus.

Die Abbildung zeigt, dass die Biomassekonzentration hoch genug war, um auch für hohe Wasserstoffpartialdrücke die Reaktionsordnung von eins einzuhalten. Es lag demnach im gesamten Messbereich ein transportlimitiertes Regime vor. Die Steigung von $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$ entspricht in diesem Fall dem k_{La}' -Wert des Systems, der mit Hilfe des Curve Fitting Tools über Formel (61) für die drei Messreihen bestimmt wurde. So wurden aus der Steigung der Regressionsgeraden die k_{La}' -Werte des Versuchs mit 221 1/h (rote Kurve), 172 1/h (blaue Kurve) und 133 1/h (grüne Kurve) ermittelt. Die Werte für $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$ bei jeweils gleichem Wasserstoffpartialdruck nahmen, wie im stofftransportlimitierten Regime erwartet, das etwa gleiche Verhältnis an wie die Volumenströme des flüssigen Mediums. Die Steigerung von $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$ ist demnach auf die Erhöhung des k_{La}' -Werts in Folge des höheren Flüssigkeitsvolumenstroms und der dadurch verursachten höheren Gasleerrohrgeschwindigkeit zurückzuführen.

Die höchste gemessene $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$ des Versuchs war dabei geringer als die halbmaximale Umsatzrate der Kultur bei der vorliegenden Konzentration von 2 g/l, so dass jederzeit das stofftransportlimitierte Regime aufrechterhalten wurde. Demzufolge hing $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$ im gesamten Messbereich linear vom Wasserstoffpartialdruck und dem k_{La}' -Wert ab. Ein Übergang in das biomasselimitierte Regime bzw. in einen Bereich mit nullter Reaktionsordnung fand hier nicht statt. In der Konsequenz wurde die

höchste $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$ in den Versuchsreihen mit der höchsten Biomassekonzentration erzielt. Nachteilige Auswirkungen auf den Prozess durch Erhöhung der Biomassekonzentration wurden nicht beobachtet.

Voraussetzung zum Erzielen einer möglichst hohen Reaktionsgeschwindigkeit ist demzufolge, über die Mikroorganismen eine so hohe Umsatzrate sicherzustellen, dass $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$ jederzeit unterhalb der halbmaximalen Umsatzrate der Mikroorganismen bleibt. In diesem Fall läuft die Reaktion im stofftransportlimitierten Regime ab, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses durch die Steigerung des Partialdrucks oder des k_{La} -Werts linear gesteigert werden kann. Das biologische System muss daher in der Lage sein, den transportierten Wasserstoff unmittelbar umzusetzen, um so die Konzentration des Wasserstoffs in der Lösung unterhalb ihres K_{M} -Werts zu halten. Auf diese Weise wird die Konzentrationsdifferenz als treibende Kraft des Stofftransports (und damit $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$) bei sonst gleichen Parametern maximiert. Die Organismen erreichen bei derart niedrigen Wasserstoffkonzentrationen in der Lösung nur noch einen Bruchteil ihrer maximalen Umsatzrate. Ein essenzielles Kriterium der Verfahrensentwicklung besteht daher in der Maximierung der Leistungsfähigkeit des biologischen Systems über ideale physiologische Bedingungen und eine möglichst hohe Biomassekonzentration.

4.2.4.3 Beschleunigung des Stofftransports

In allen Versuchen mit hoher Biomassekonzentration lag $r_{\text{H}_2,\text{eff}}$ auch für sehr geringe Wasserstoffpartialdrücke signifikant höher als $0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Die Reaktion lief demnach bei niedrigem Partialdruck deutlich schneller ab als nach Formel (61) für eine Reaktion erster Ordnung erwartet wurde. In allen Messreihen mit hoher Biomassekonzentration war zu beobachten, dass auch dann noch relevante Mengen Methan gebildet wurden, wenn nahezu kein Wasserstoff mehr im Produktgas enthalten war. Es ist nicht auszuschließen, dass diese Ergebnisse teilweise auf Ungenauigkeiten der Gasmesssonden zurückzuführen sein könnten. Jedoch war dieser Effekt in den Versuchen mit hoher Biomassekonzentration deutlich stärker ausgeprägt als bei niedriger Biomassekonzentration, so dass hier ein prozessbedingter Zusammenhang naheliegt.

Die Differenz zwischen gemessener oder modellierter Makrokinetik des Prozesses führt zur Hypothese, dass die methanogenen Organismen die Edukte der Reaktion bereits teilweise in der Grenzschicht der Blasen zu Methan umsetzen und so den Stofftransport beschleunigen. Zur Berücksichtigung einer möglichen Beschleunigung des Stofftransports in Folge der Reaktion wurde der Enhancementfaktor E des

Systems für den in Abbildung 30 gezeigten Versuch mit einem k_{La}' -Wert von 221 1/h ermittelt. Die Stofftransportrate unter Berücksichtigung der Reaktion entsprach dabei der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit, die im Experiment erzielt wurde. Zur Berechnung der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit des Stofftransports ohne Reaktion wurden die oben ermittelten k_{La}' -Werte für den jeweils höchsten Wasserstoffpartialdruck genutzt und in Formel (61) eingesetzt. Es folgt:

$$E = \frac{r_{H_2,eff} (mit\ Reaktion)}{r_{H_2,eff} (ohne\ Reaktion)} = \frac{r_{H_2,eff} (Messwert)}{k_{La}' * p_{H_2} * H_{H_2}^{cp}} \quad (63)$$

Abbildung 31 stellt hierzu den nach Formel (63) ermittelten Enhancementfaktor für den in Abbildung 30 gezeigten Versuch mit dem höchsten k_{La}' -Wert von 221 1/h (rote Messpunkte) dar. In gestrichelten Linien sind zudem nach Formel (22) modellierte Enhancementfaktoren gezeigt. Diese wurden mit Hilfe der Damköhlerzahl gemäß Formel (59) berechnet. Die beiden gestrichelten Kurven zeigen jeweils den modellierten Graphen für eine Biomassekonzentration von 2 g/l (blaue Kurve) bzw. 0,5 g/l (rote Kurve), also ein Viertel der messtechnisch ermittelten Biomassekonzentration. Dieser Wert oblag jedoch keiner wissenschaftlichen Herleitung, sondern wurde gewählt, um eine größtmögliche Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment zu erzielen.

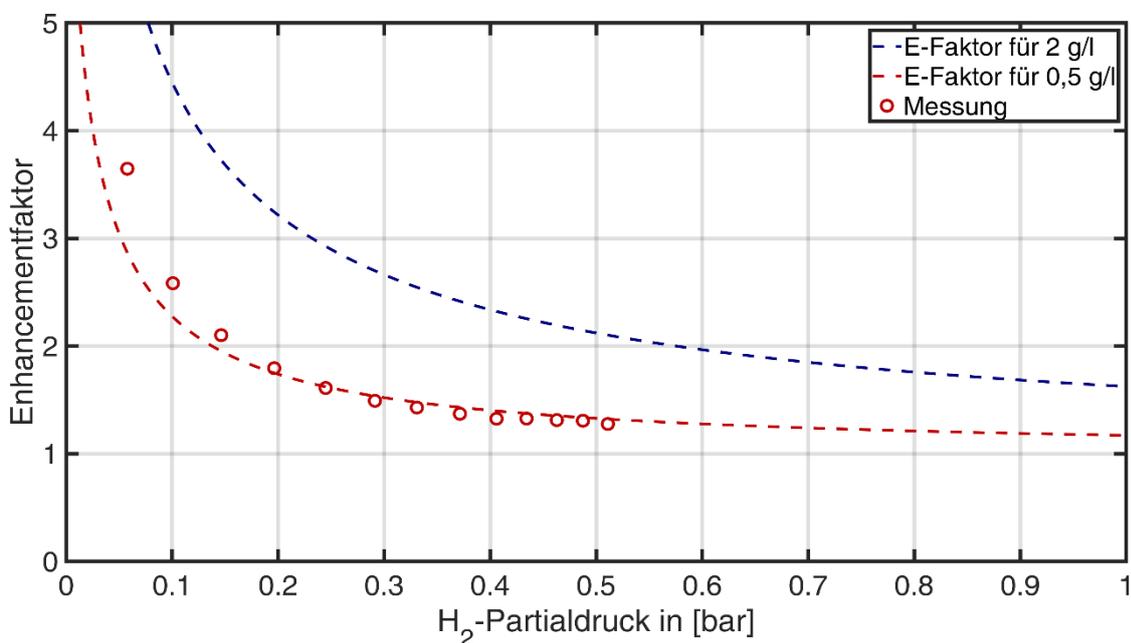


Abbildung 31: Der Enhancementfaktor gibt an, in welchem Maß die htr im Experiment gegenüber der htr bei rein physikalischem Stofftransport ohne chemische Reaktion beschleunigt wurde.

Abbildung 31 veranschaulicht, dass der Enhancementfaktor umso größer wird, je kleiner der Wasserstoffpartialdruck im System ist. Der Stofftransport wird dabei im Maximum um etwa den Faktor vier gegenüber einem System ohne Reaktion beschleunigt. Die Abbildung zeigt zudem, dass der experimentell ermittelte Enhancementfaktor mit Hilfe der Modellierung anhand der Damköhlerzahl grundsätzlich nachvollzogen werden kann. Die Ergebnisse der Modellierung zeigen, dass der Stofftransport umso stärker beschleunigt wird, je höher die Biomassekonzentration und je kleiner der Partialdruck der Reaktion sind. Sie sind demnach konsistent zu den Ergebnissen der Experimente. Jedoch wird eine hohe Übereinstimmung zwischen Modellierung und Experiment nur dann erzielt, wenn die Modellkurve mit einem Viertel der tatsächlichen Biomassekonzentration erfolgt.

Eine hohe Biomassekonzentration diene somit nicht nur der Sicherung des transportlimitierten Regimes bei hoher Stofftransportrate, sondern wirkte sich auch bei niedrigen Stofftransportraten positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

4.3 Charakterisierung des Reaktorverhaltens

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit in einem heterogenen Reaktionssystem definiert die Stoffmengenänderung in einem möglichst kleinen, repräsentativen Bilanzraum innerhalb des Reaktors. Die Beschreibung der Makrokinetik einer Reaktion ist für sich genommen jedoch nicht geeignet, Aussagen über das Verhalten eines Reaktors zu treffen, in dem die Stoffumwandlung durchgeführt wird. Hierzu muss der Bilanzraum der Stoffmengenbilanz auf den gesamten Reaktor erweitert werden, in dem der Durchmischungszustand des Reaktors berücksichtigt wird.

Die Beschreibung des Durchmischungszustands des Reaktors erfolgte in dieser Arbeit durch die Messung des Verweilzeitverhaltens. Da die Edukte des Prozesses gasförmig vorlagen, stand die Untersuchung des Verweilzeitverhaltens in der Gasphase im Mittelpunkt. Die Durchmischung des flüssigen Mediums wurde aufgrund der großen Verweilzeit im System und der starken Umwälzung durch die Pumpe als ideal durchmischt angesehen.

Die Analyse des Verweilzeitverhaltens erfolgte dabei in einem System ohne chemische Reaktion, um das Reaktorverhalten isoliert betrachten zu können. Ziel der Verweilzeituntersuchungen war es, grundsätzliche Aussagen über das Reaktorverhalten zu treffen. Messunsicherheiten durch das geringfügige Lösen des Tracers in der Lösung oder durch abweichende fluiddynamische Eigenschaften aufgrund des Wechsels zwischen anaerobem Medium und Wasser wurden vernachlässigt. In den Versuchen zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens wurde demzufolge ausschließlich die Gasphase V_G des Reaktors betrachtet.

4.3.1 Bedeutung der Rezirkulation für die Durchmischung

Aufgrund der, im Vergleich zu chemischen Reaktionen, relativ langsamen Makrokinetik der biologisch katalysierten Reaktion ist der Volumenstrom des eingetragenen Gases gering. Der geringe Gaseintrag verursacht ohne (oder bei geringer) Rezirkulation der Gasphase eine geringe Gasleerrohrgeschwindigkeit in der Blasensäule. In Blasensäulenreaktoren werden wesentliche Leistungsdaten des Reaktors durch die Blasenströmung festgelegt. Ohne die durch die Pumpe in den Reaktor eingetragene Leistung, die jeweils höhere Volumenströme der Flüssig- und Gasphase verursachte, traten in den Experimenten eine geringe Durchmischung, niedrige Gasanteile und damit niedrige k_{La} -Werte auf.

Parallel dazu wurden die Volumenströme im Laborversuch, wie auch in der technischen Anwendung zu erwarten, in einem breiten Wertebereich variiert, so dass wesentliche Kennwerte des Prozesses wie Gasleerrohrgeschwindigkeit, Gasanteil und Durchmischungsverhalten im System ohne Rezirkulation vom Durchsatz des Reaktors selbst abhängig waren.

Darüber hinaus waren in den Experimenten Fehlströmungen im Reaktor zu beobachten. Zum einen wurden aufgrund des geringen Volumenstroms der Gasphase nicht alle Bereiche der Reaktionssäulen von der Blasenströmung erfasst, so dass unbegaste Totzonen entstanden. Zum anderen bestand für einen Teil des eingebrachten Volumenstroms die Option, nicht durch die Reaktionssäule, sondern als Kurzschlussströmung entgegen der Flussrichtung der Gasstrecken direkt zum Reaktorausgang zu fließen. Die räumliche Nähe von Reaktoreingang und -ausgang in den Rezirkulationsstrecken am Kopf der Reaktionssäulen begünstigte dieses Verhalten.

Mit Hilfe der Rezirkulation wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in der Rezirkulationsstrecke und in den Reaktionssäulen erhöht. Die Rezirkulation beeinflusste das Reaktorverhalten in mehrfacher Hinsicht:

- Durch die Erhöhung der Gasleerrohrgeschwindigkeit in der Reaktionszone wird der Gasanteil und damit der Stofftransport erhöht. Gleichzeitig wird die Gasleerrohrgeschwindigkeit von den Volumenströmen an den Systemgrenzen entkoppelt. Diese wird nur noch durch den angesaugten Volumenstrom des Ejektors vorgegeben.
- Lokale Gradienten der Konzentration, des Gasanteils und der Temperatur in der Reaktionszone werden reduziert. Inhomogenitäten, die zu ungleichen Versuchsbedingungen innerhalb der Reaktionszone oder zur Verringerung der h_{tr} oder h_{ur} führen könnten, werden so vermindert.
- Durch die höhere Gasleerrohrgeschwindigkeit in der Reaktionszone werden unbegaste Totzonen vermieden. Außerdem wird in Folge des erhöhten Volumenstroms in der Rezirkulationsstrecke ein Konvektionsstrom vom Gaseingang zum Ejektor erzeugt. Die primär durch Diffusion verursachte Kurzschlussströmung zwischen Gaseingang und –ausgang kann auf diese Weise reduziert werden.

Die Realisierung der Rezirkulation erfolgte, indem das Gas durch den Unterdruck der Ejektordüse aus dem Reaktorkopf angesaugt und über diese wieder in die Reaktionszone zurückgeführt wurde. Die Veränderung des angesaugten Volumenstroms bestimmte infolgedessen auch die Rezirkulationsrate. Die Strahlpumpe war dabei in der Lage, ein Mehrfaches des Edukt- bzw. Produktgasvolumenstroms zu transportieren. Die Rezirkulationsrate des Systems wurde gemäß Formel (64) über das Verhältnis des angesaugten Volumenstroms der Strahlpumpe und des Gasvolumenstroms am Eingang des Reaktors angegeben:

$$R = \frac{\dot{V}_{\text{Rezirkulation}}}{\dot{V}_{\text{ein}}} \quad (64)$$

Das Strömungsverhalten der Gasphase im Reaktor wurde mit Hilfe von Messungen des Verweilzeitverhaltens abgeschätzt. Die Untersuchungen des Verweilzeitverhaltens verfolgten dabei nicht das Ziel, detaillierte Vorhersagen zur Methanbildungsrate oder Produktgaszusammensetzung im realen Reaktionssystem tätigen zu können. Stattdessen sollte primär die Wirkung wesentlicher Konstruktionselemente des Reaktors wie die Rezirkulation oder die Kaskadierung der Reaktionssäulen auf den Prozess beurteilt werden.

Da der Volumenstrom am Eingang des Reaktors in allen Versuchen gleich blieb, berechnete sich die Rezirkulationsrate gemäß Formel (64). In der Parallelschaltung der vier Reaktionskessel stellte jeder einzelne Kessel einen Rezirkulationsvolumenstrom zur Verfügung, so dass sich die Rezirkulationsraten der einzelnen Reaktionskessel addierten. Der Durchmischungszustand mehrerer parallel geschalteter Reaktionskessel verhielt sich wie ein großer Reaktionskessel mit einer Rezirkulationsrate, die der Summe der Rezirkulationsraten der Einzelkessel entspricht.

In Abbildung 32 ist die Summenantwort auf eine Sprungfunktion mit vier parallel geschalteten Reaktionskesseln dargestellt. Dabei wurde über die Pumpenleistung der rezirkulierte Volumenstrom variiert.

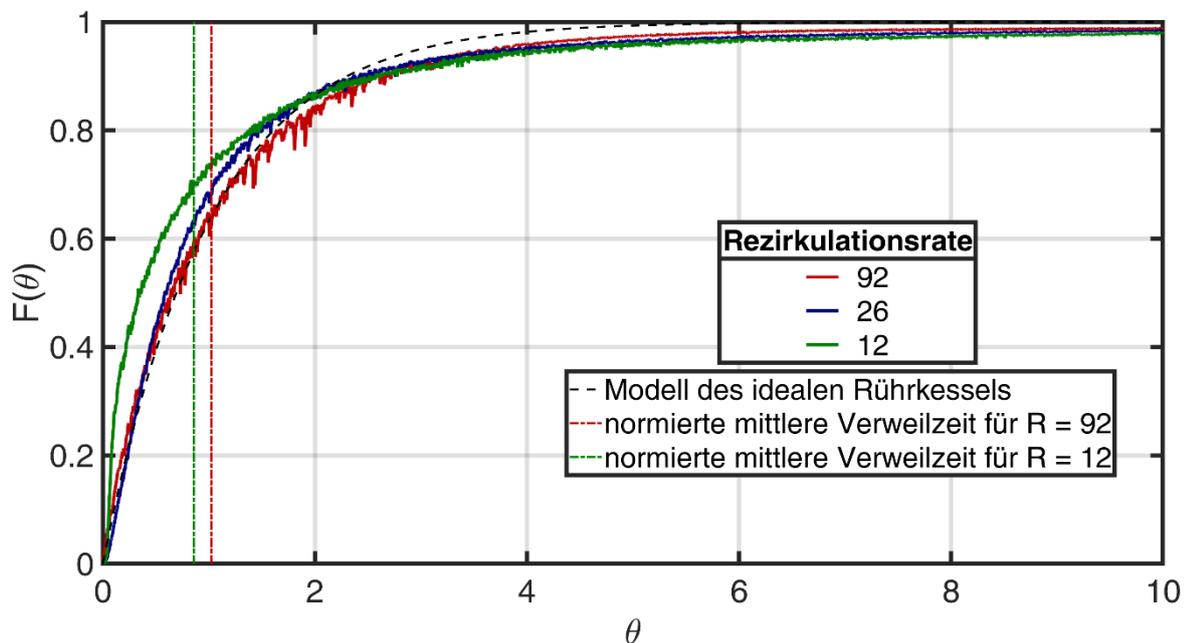


Abbildung 32: Verweilzeitverhalten des Reaktors bei Parallelschaltung der Reaktionskessel. Die schwarz gestrichelte Linie bezeichnet das Verhalten des idealen Rührkesselreaktors bei einem Gasvolumen von 12 l. Je höher die Rezirkulationsrate eingestellt wurde, desto mehr näherte sich das Verweilzeitverhalten an das des idealen Rührkesselreaktors an.

Der Vergleich der Summenantworten bei verschiedenen Rezirkulationsraten zeigt, dass sich das Reaktorverhalten mit steigender Rezirkulationsrate dem idealen Verhalten annäherte. Das ideale Verhalten wurde mit Hilfe der Verweilzeitsummenfunktion des idealen Rührkesselreaktors nach Formel (31) mit Hilfe der in diesem Versuch eingestellten Parameter $V_G = 12 \text{ l}$ und $\dot{V}_{\text{ein}} = 60 \text{ l/h}$ im Modell berechnet.

In diesem Versuch wurde ein nahezu ideales Reaktorverhalten ab etwa 26-facher Rezirkulation erreicht. Für hohe Rezirkulationsraten konnte der Reaktor als ideal rückvermischt angenommen werden, so dass die gemessenen Konzentrationen am Reaktorausgang gemäß der Definition des idealen Rührkessels den Bedingungen im Reaktor gleichgesetzt wurden. Diese Annahme wurde in den Versuchen zur Bestimmung der Reaktionskinetik bereits implizit vorausgesetzt.

Unterhalb einer Rezirkulationsrate von 26 war eine starke Abweichung vom idealen Reaktorverhalten zu beobachten. Die Abweichung vom idealen Verhalten zeigt auch der Vergleich der normierten mittleren Verweilzeiten, die im Diagramm als senkrechte, gestrichelte Linien dargestellt sind. Bei einer Rezirkulationsrate von 92 waren fluiddynamische und mittlere Verweilzeit nahezu gleich groß ($\theta = 1$), was als Kriterium der idealen Durchmischung dienen kann. Dagegen war die mittlere Verweilzeit im Versuch mit einer 12-fachen Rezirkulation deutlich kleiner als die fluiddynamische Verweilzeit. Die Tracerteilchen wurden also gegenüber der idealen Durchmischung zu früh wieder aus dem Reaktor gespült.

Der Vergleich mit den Ersatzschaltungen des Verweilzeitverhaltens deutet dabei auf eine Kurzschlussströmung hin. Das eintretende Gas wurde demnach nicht vollständig von der Strahlpumpe angesaugt, sondern strömte teilweise sofort zum Reaktorausgang ohne die Reaktionssäulen durchlaufen zu haben. Dementsprechend konnte dieser Teil des Gasstroms nicht mit der flüssigen Phase in Kontakt gebracht werden, um den Stofftransport sicherzustellen. Den Edukten stand bei ausgeprägter Kurzschlussströmung weniger Zeit zur Verfügung, um in die flüssige Phase überzugehen und dort zu reagieren (Müller-Erlwein 2015).

Abweichungen vom idealen Verhalten wirken sich allgemein negativ auf die Raum-Zeit-Ausbeute des untersuchten Verfahrens aus. Wie das Experiment zeigt, bewirkte eine steigende Rezirkulationsrate nicht nur eine stärkere Durchmischung des Systems, sondern reduzierte auch Fehlströmungen, die sich negativ auf die Methanbildungsrate des Systems auswirken können.

4.3.2 Kaskadierung der Reaktionskessel

Die starke Durchmischung der Gasphase in Reaktionskesseln ist ein zentraler Faktor zum Erreichen hoher Stofftransportraten und zur Vermeidung von Fehlströmungen. Die Annäherung an das Verhalten des idealen Rührkessels zieht jedoch auch zwei zentrale Nachteile nach sich, die für das Verfahren von zentraler Bedeutung sind:

- Die technische Anwendung des Verfahrens setzt geringe Wasserstoffkonzentrationen am Reaktorausgang voraus. Gemäß der Definition des idealen Rührkessels entspricht die Konzentration des Wasserstoffs in jedem Punkt des Reaktors der am Reaktorausgang. Wird eine hohe Methankonzentration im Produktgas gefordert, folgt daraus, dass im gesamten Reaktor ein relativ geringer Wasserstoffpartialdruck bestehen muss. Als Konsequenz herrschen im Reaktor niedrige Stofftransportraten und damit niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten.
- Die Reaktanden besitzen im idealen Rührkessel ein sehr breites Verweilzeitspektrum. Dadurch verbleibt auch Methan als Produkt der Reaktion noch sehr lange im Reaktor. Insbesondere bei hohen Methankonzentrationen im Reaktor wird ein großer Teil der eingetragenen Pumpenleistung darauf verwendet, Methan als Teil des Rezirkulationsstroms immer wieder im Kreis zu führen.

Werden die einzelnen Reaktionskessel nicht parallel, sondern in Serie geschaltet, geht das System vom vollständig durchmischten System in ein System mit zunehmender Rohrreaktorcharakteristik über. Im vorliegenden System wurde der Gasstrom in der Kaskadenschaltung nicht mehr gleichmäßig auf alle Reaktoren aufgeteilt. Stattdessen wurde er von Reaktor zu Reaktor übergeben. Der Gasstrom am Ausgang des n -ten Kessels diente damit als Eingangsstrom des $n+1$ -ten Kessels. Die Ausführung der Kaskadenschaltung erfolgte über die veränderte Gasführung entsprechend Abbildung 16.

In der Versuchsdurchführung betrug die Rezirkulationsrate jeder Kaskadenstufe nur noch ein Viertel der Rate in der Parallelschaltung. Der Versuch wurde daher bei maximaler Rezirkulationsrate durchgeführt, um dennoch eine nahezu ideale Durchmischung der einzelnen Kessel zu erzielen.

Abbildung 33 stellt hierzu die Summenantwort des idealen Rührkessels und der Kaskadierung aller Reaktionskessel gegenüber. In gestrichelten Linien ist jeweils das ideale Verhalten des Rührkessels und der Serienschaltung mehrerer Reaktionskessel dargestellt.

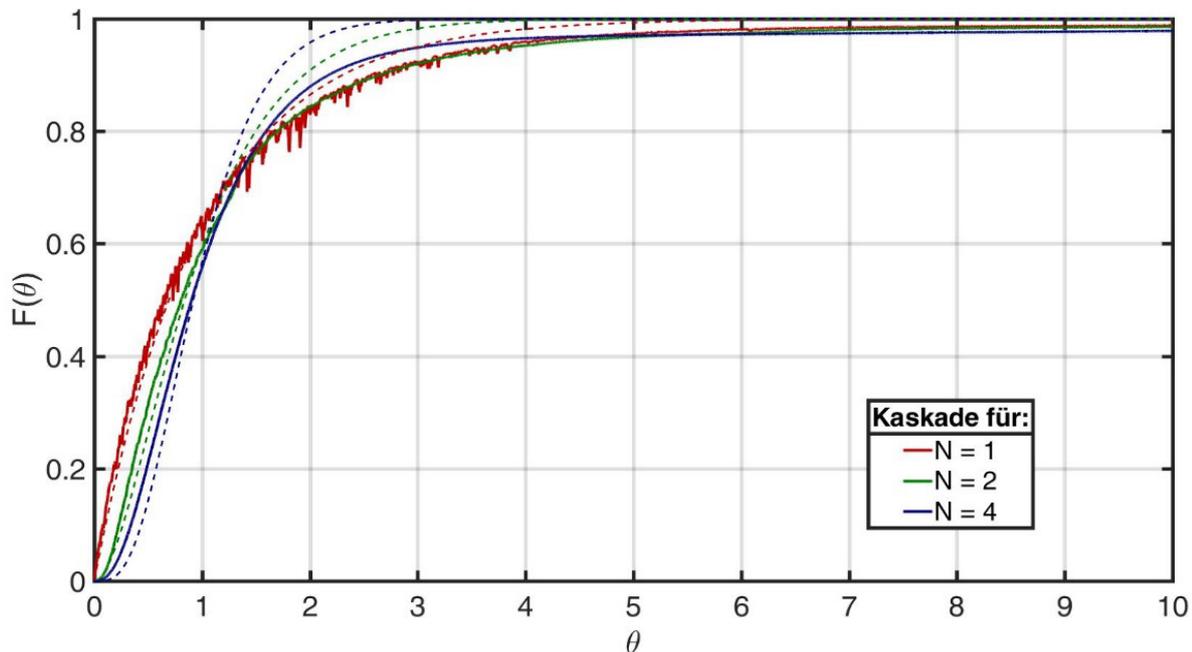


Abbildung 33: Auswirkung der Kaskadierung auf das Verweilzeitverhalten. Die Summenantwort der Kaskade kann im Experiment nachvollzogen werden. Die Summenantwort der Kaskade weicht jedoch deutlicher vom idealen Verhalten (gestrichelte Linien) ab als bei Parallelschaltung der Reaktoren.

Die Abbildung zeigt, dass sich die Durchmischung der Gasphase dem Verhalten eines Rohrreaktors annähert. Mit Hilfe der gasseitigen Kaskadierung der Reaktionskessel wurde das Verweilzeitverhalten des Reaktors gezielt in Richtung einer zunehmenden Rohrreaktorcharakteristik angepasst. In der Summenantwort der vierfachen Kaskade sind jedoch Abweichungen vom idealen Verhalten deutlicher zu erkennen als in der Antwort der Parallelschaltung aller Kessel. Die Abweichung vom idealen Verhalten der Kaskade ist durch Fehlströmungen der Einzelkessel aufgrund der geringeren Rezirkulationsrate sowie die teilweise Rückvermischung zwischen den Kesseln zu erklären.

Im Experiment konnte damit zwar einerseits gezeigt werden, dass eine gasseitige Kaskadierung der Reaktionssäulen realisiert wurde. Andererseits nehmen mit der stärkeren Kaskadierung der Reaktoren auch Fehlströmungen zu, die eine Verringerung der mbr gegenüber dem idealen Verhalten erwarten lassen.

4.4 Bilanzierung der biologischen Methanisierung

Bisher wurden Reaktorverhalten und Reaktionskinetik des Prozesses unabhängig voneinander betrachtet. In der Bilanzierung des Prozesses wurden die Teilaspekte zusammengeführt. Ziel der Modellierung des Prozesses war es, die Methankonzentration und Methanbildungsrate des Prozesses anhand von Eingangsgrößen vorherzusagen bzw. das Reaktorverhalten so anzupassen, dass die Methanbildungsrate bei gleichbleibend hoher Methankonzentration gesteigert wird.

Die Rezirkulation des Gasstroms im Reaktor legte über die Gasleerrohrgeschwindigkeit die Stofftransportrate unabhängig vom Volumenstrom der Eduktgase fest. Bei einer ausreichend hohen Rezirkulationsrate wurde zudem eine nahezu ideale Durchmischung der Gasphase erreicht. Als Bilanzraum wurden jeweils die einzelnen Reaktionskessel definiert. Bei der Parallelschaltung von mehreren Reaktionskesseln wurden diese als ein Kessel behandelt, bei dem sich das Gesamtvolumen aus der Summe der Einzelkessel ergab. Die Rezirkulation erfolgte jeweils nur innerhalb eines Reaktionskessels, so dass durch die Rezirkulation keine Stoffströme zwischen den Reaktionskesseln verursacht wurden. Die Rezirkulation wurde demnach in der Stoffmengenbilanz nicht berücksichtigt.

Zur Bilanzierung des Reaktors wurde angenommen, dass die Rezirkulationsrate hoch genug war, um eine ideale Durchmischung in den Reaktionskesseln erwarten zu können. Die Formulierung der Stoffmengenbilanz von Wasserstoff erfolgte daher für den kontinuierlich betriebenen idealen Rührkesselreaktor (CSTR). Der Partialdruck des Wasserstoffs war somit im Reaktor ortsunabhängig und entsprach stets dem Zustand am Reaktorausgang. In allen Messungen und Berechnungen wurde der stationäre Zustand vorausgesetzt, so dass die Stoffmenge des Wasserstoffs im System zeitlich unabhängig war. Das Wesen des Verfahrens als biologisch katalysierte Reaktion setzt außerdem eine isotherme Reaktionsführung voraus und es traten keine Druckänderungen im Reaktionssystem auf. Die Aufstellung einer Energiebilanz wurde daher vernachlässigt.

Die Messwerte von Volumenstromreglern und Gasmesstechnik wurden jeweils als volumetrische Größen ausgegeben. Die volumetrischen Größen am Reaktorausgang wurden deshalb mit Hilfe des molaren Volumens in Stoffmengenströme umgerechnet, um eine höhere Vergleichbarkeit zwischen Modell und Experiment zu erhalten. Dazu wurden alle Stoffströme in der Messung und in der Modellierung bei Standardbedingungen (25 °C, 1,013 bar) betrachtet.

4.4.1 Reaktormodellierung im kontinuierlichen Rührkesselreaktor

4.4.1.1 Umsatzverhalten im kontinuierlichen Rührkesselreaktor

Aus der allgemeinen Stoffmengenbilanz des idealen Rührkessels in Formel (25) leitet sich die Stoffmengenbilanz von Wasserstoff des heterogenen Reaktionssystems im stationären Zustand ab:

$$0 = \frac{dn_{H_2}}{dt} = \varphi_{H_2, \text{ein}} * \frac{\dot{V}_{\text{ein}}}{V_M} - \varphi_{H_2, \text{aus}} * \frac{\dot{V}_{\text{aus}}}{V_M} - r_{H_2, \text{eff}} * V_L \quad (65)$$

Für den Umsatzgrad von Wasserstoff folgt aus Formel (23):

$$\chi_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2, \text{ein}} - \dot{n}_{H_2, \text{aus}}}{\dot{n}_{H_2, \text{ein}}} = \frac{\dot{V}_{H_2, \text{ein}} - \dot{V}_{\text{aus}} * \varphi_{H_2, \text{aus}}}{\dot{V}_{H_2, \text{ein}}} \quad (66)$$

Das Eduktgas setzte sich stets ausschließlich aus Wasserstoff und CO₂ zusammen:

$$\dot{V}_{\text{ein}} = \dot{V}_{H_2, \text{ein}} + \dot{V}_{CO_2, \text{ein}} = \dot{V}_{\text{ein}} * (\varphi_{H_2, \text{ein}} + \varphi_{CO_2, \text{ein}}) \quad (67)$$

Die Bilanzierung erfolgte dabei unter der Annahme, dass die Komponenten im Verhältnis 4:1 in den Reaktor gegeben wurden. Der geringfügige Überschuss in der Zugabe von CO₂, der dazu diente, die Konzentration im Produktgas in den Experimenten konstant auf 3 Vol.-% einzustellen, wurde in der Bilanzierung vernachlässigt. Der in den Reaktor eintretende Volumenstrom von CO₂ entsprach gemäß den stöchiometrischen Faktoren der Reaktionsgleichung einem Viertel des eingebrachten Wasserstoffvolumenstroms:

$$\dot{V}_{CO_2, \text{ein}} = \frac{1}{4} \dot{V}_{H_2, \text{ein}} \quad (68)$$

Das im Reaktionsverlauf gebildete Wasser verblieb aufgrund der Temperaturbedingungen von 38 °C als flüssiges Wasser im Reaktor. In der praktischen Umsetzung wurde die mit dem Gasstrom ausgetragene Feuchtigkeit in einer Kühlfalle abgeschieden. Das Produktgas bestand daher ausschließlich aus einem Gemisch aus Wasserstoff, CO₂ und Methan. Die Volumenströme der einzelnen Komponenten folgten jeweils aus dem Produkt aus (gemessener) Konzentration am Reaktorausgang und Volumenstrom am Reaktorausgang:

$$\dot{V}_{aus} = \dot{V}_{CH_4,aus} + \dot{V}_{H_2,aus} + \dot{V}_{CO_2,aus} = \dot{V}_{aus} * (\varphi_{CH_4,aus} + \varphi_{CO_2,aus} + \varphi_{H_2,aus}) \quad (69)$$

Die Bildung von Nebenprodukten, zum Beispiel in Form von Biomasse, wurde in der Bilanzierung der Reaktion vernachlässigt. Wasserstoff und CO₂ wurden demnach entsprechend ihrer stöchiometrischen Koeffizienten ausschließlich zu Methan umgesetzt:

$$\dot{V}_{CH_4,aus} = \dot{V}_{CO_2,ein} - \dot{V}_{CO_2,aus} = \frac{1}{4}(\dot{V}_{H_2,ein} - \dot{V}_{H_2,aus}) \quad (70)$$

Anhand der Definitionen für den Umsatzgrad der Edukte, eingesetzt in Formel (71), folgt:

$$\varphi_{CH_4,aus} = \frac{\frac{1}{4} \chi_{H_2} * \dot{V}_{H_2,ein}}{\frac{1}{4} \chi_{H_2} * \dot{V}_{H_2,ein} + (1 - \chi_{H_2}) * \dot{V}_{H_2,ein} + \frac{1}{4} (1 - \chi_{H_2}) * \dot{V}_{H_2,ein}} \quad (71)$$

Durch Umformen resultiert eine Form, mit der der Umsatzgrad der Reaktion anhand der Messgröße der Methankonzentration am Reaktorausgang berechnet werden kann:

$$\chi_{H_2} = \frac{5 * \varphi_{CH_4,aus}}{1 + 4 * \varphi_{CH_4,aus}} \quad (72)$$

Die Konzentrationen der Reaktanden am Rektorausgang können jeweils als Funktion des Umsatzes angegeben werden. Hierzu zeigt Abbildung 34 den Verlauf der Konzentrationen für einen fortschreitenden Umsatzgrad.

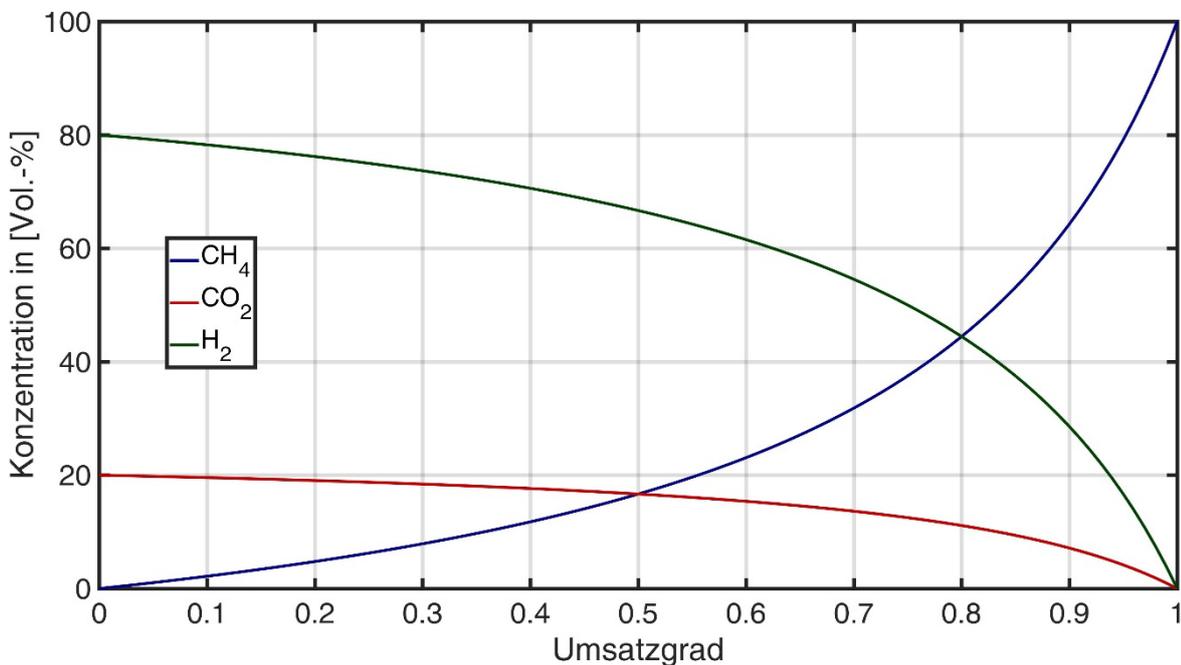


Abbildung 34: Darstellung der Wasserstoff-, CO₂- und Methankonzentration im Produktgas als Funktion des Umsatzes bei stöchiometrischer Zugabe der Edukte. Bei einem Umsatzgrad von 0,5 enthält das Gas weniger als 20 % Methan, bei einem Umsatzgrad von 0,9 sind es ca. 63 %.

Die Abbildung veranschaulicht die Wirkung des hohen stöchiometrischen Koeffizienten von Wasserstoff in der Methanisierungsreaktion. Der Umsatzgrad des Wasserstoffs ist in der vorliegenden Reaktion stets signifikant höher als die Methankonzentration. Um eine Methankonzentration von ca. 91 % am Rektorausgang zu erreichen, muss der eintretende Wasserstoff zu 98 % umgesetzt werden. Die Zusammensetzung der Gasphase verändert sich vor allem bei geringem Umsatzgrad nur geringfügig. Bei einem Umsatzgrad von 62,5 % setzt sich das Gas im Reaktor zu 25 % aus Methan, zu 15 % aus CO₂ und zu 60 % aus Wasserstoff zusammen. Der Wasserstoffpartialdruck liegt unter diesen Bedingungen nur ca. 25 % niedriger als im System ohne Umsatz. Allgemein folgt daraus, dass auch die Reaktionsgeschwindigkeit im stofftransportlimitieren Regime für geringe Umsätze kaum von diesem abhängig ist. In diesem Bereich sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit (in Folge des Rückgangs des Wasserstoffpartialdrucks) mit steigendem Umsatzgrad nur geringfügig. Demgegenüber geht der Wasserstoffpartialdruck und damit die Reaktionsgeschwindigkeit bei hohem Umsatzgrad (> 90%) mit zunehmendem Umsatzgrad stark zurück.

4.4.1.2 Umsatzbedingte Volumenkompression

Die Reaktion von Wasserstoff und CO₂ zu Methan erfolgt unter Verbrauch der gasförmigen Reaktanden. Dabei reagieren jeweils fünf Mol der gasförmigen Edukte zu einem Mol gasförmigem Produkt. Das im Reaktionsverlauf gebildete Wasser verblieb in der flüssigen Phase. Allgemein gibt die Dilatations- oder Ausdehnungszahl α einer Reaktion an, wie das Volumen einer nicht volumenbeständigen Reaktion in Folge des Umsatzes verändert wird. Ist diese negativ, wird das Volumen durch die Reaktion komprimiert. Der Einfluss physikalischer Parameter wie Druck und Temperatur werden im Faktor β zusammengefasst. Für die Berechnung der umsatzbedingten Volumenänderung folgt nach Baerns et al. (2013):

$$\dot{V}_\chi = \dot{V}_{\chi=0} * \beta * (1 + \alpha * \chi) \quad (73)$$

Da die Reaktion im untersuchten System unter isothermen Bedingungen bei konstantem Druck ablief, wurde die Volumenänderung ausschließlich durch den Umsatz der Edukte verursacht. Für die Dilatationszahl in der biologischen Methanisierung folgt:

$$\alpha = \frac{\dot{V}_{\chi=1} - \dot{V}_{\chi=0}}{\dot{V}_{\chi=0}} = -\frac{4}{5} \quad (74)$$

Der hohe stöchiometrische Faktor bewirkte, dass das Volumen der gasförmigen Reaktanden umsatzbedingt stark komprimiert wurde. Ausgehend von Formel (69) kann die umsatzbedingte Volumenkompression formuliert werden, wobei in der ursprünglichen Definition $\dot{V}_{\chi=0}$ mit \dot{V}_{ein} und \dot{V}_χ mit \dot{V}_{aus} gleichgesetzt wird:

$$\dot{V}_{aus} = \dot{V}_{ein} * (1 - \frac{4}{5} * \chi_{H_2}) \quad (75)$$

Durch Einsetzen von Formel (72) in Formel (75) resultiert eine Form, in der die umsatzbedingte Kompression des Volumens direkt als Funktion der Methankonzentration am Ausgang beschrieben werden kann:

$$\frac{\dot{V}_{aus}}{\dot{V}_{ein}} = \frac{1}{1 + 4 * \varphi_{CH_4,aus}} \quad (76)$$

Abbildung 35 zeigt hierzu das Verhältnis des in den Reaktor eintretenden Volumenstroms zu dem am Reaktorausgang in Abhängigkeit von der Methankonzentration am Reaktorausgang.

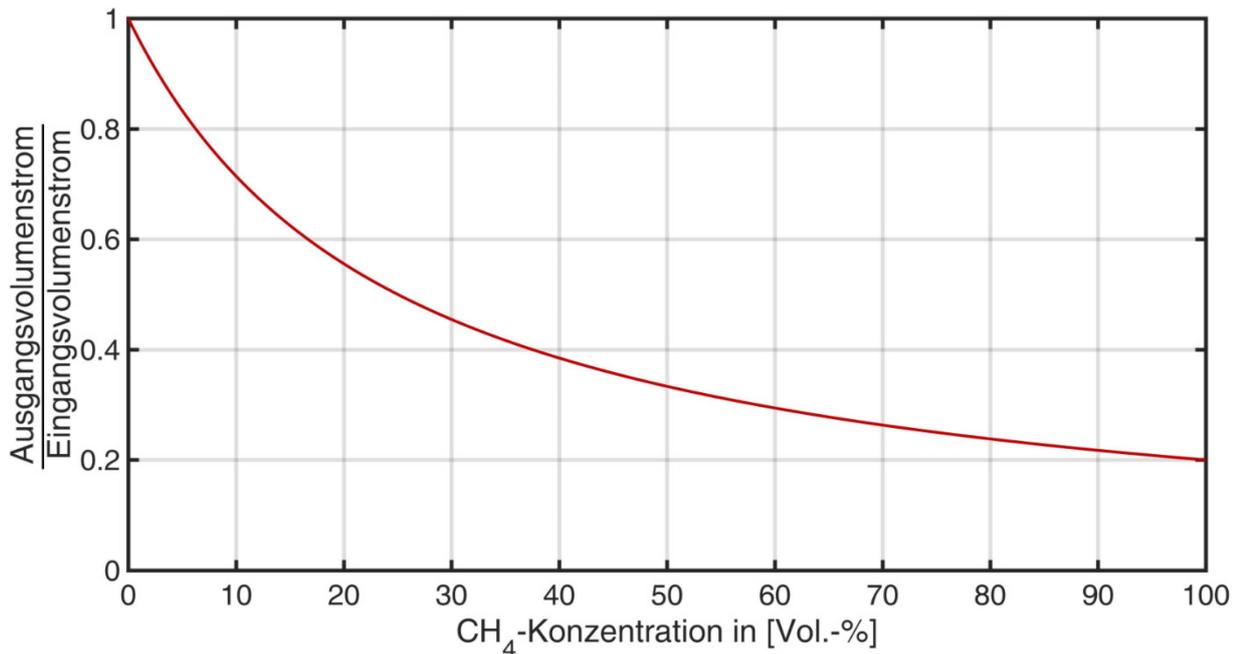


Abbildung 35: Die umsatzbedingte Volumenkompression bewirkt einen Rückgang des Volumenstroms. Bei etwa 25 % Methankonzentration im Produktgas ist der Volumenstrom am Reaktorausgang nur noch halb so groß wie am Reaktoreingang.

Eine der zentralen Modellvorstellungen, die dem idealen Rührkesselreaktor zu Grunde liegen, ist die Eigenschaft, dass die Konzentrationsverhältnisse am Reaktorausgang die im gesamten Reaktor wiedergeben. Üblicherweise gilt dies primär für den Konzentrationsverlauf der Reaktanden, in der Methanisierungsreaktion wirkt sich dies auch auf den Volumenstrom am Reaktorausgang bzw. im Reaktor selbst aus. So reduziert sich der Volumenstrom am Ausgang des Reaktors bei einem Umsatzgrad von ca. 62,5 %, entsprechend einer Methankonzentration von ca. 25 %, auf die Hälfte des Volumenstroms am Reaktoreingang. Damit verdoppelt sich aufgrund der starken umsatzbedingten Volumenkompression die zur Verfügung stehende fluiddynamische Verweilzeit. Der Reaktion steht damit deutlich mehr Zeit zur Verfügung als dies in einer vergleichbaren, volumenstabilen Reaktion der Fall wäre.

Bleibt der angesaugte Volumenstrom der Ejektordüse konstant, bewirkt der Rückgang des Volumenstroms in Folge der umsatzbedingten Volumenkompression zudem ein höhere Rezirkulationsrate. Bei (nahezu) vollständigem Umsatz der Edukte wird das Gasgemisch bis zu fünfmal öfter in die Reaktionszone zurückgeführt als es ohne Umsatz der Fall wäre. Die Volumenkompression begünstigt damit indirekt ein idealeres Verweilzeitverhalten der Gasphase.

4.4.1.3 Umsatz im idealen Rührkesselreaktor mit Volumenkompression

Die höchste effektive Reaktionsgeschwindigkeit wurde in den Versuchen erzielt, in denen die Biomasse in der Lage war, das transportlimitierte Regime im gesamten Messbereich aufrecht zu erhalten. In diesem Fall konnte die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems durch die Erhöhung des Stofftransports gesteigert werden. Es resultierte eine Reaktion pseudo-erster Ordnung gegenüber dem Wasserstoffpartialdruck, die Gelöstkonzentration war vernachlässigbar gering. Für $r_{H_2,eff}$ folgt unter Berücksichtigung des Enhancementfaktors E:

$$r_{H_2,eff} = E * k_L a' * H_{H_2}^{cp} * p_{H_2} \quad (77)$$

Mit Hilfe der Definition für den Umsatz und Formel (77) eingesetzt in Formel (65) folgt:

$$0 = \varphi_{H_2,ein} * \dot{V}_{ein} - \varphi_{H_2,ein} * \dot{V}_{ein} (1 - \chi_{H_2}) - E * k_L a' * H_{H_2}^{cp} * p_{H_2} * V_M * V_L \quad (78)$$

Die umsatzbedingte Volumenkompression wird durch Berücksichtigung der Dilationszahl eingerechnet. Der Wasserstoffpartialdruck im System definiert sich damit über den Zusammenhang:

$$p_{H_2} = p_{abs} * \varphi_{H_2,aus} = p_{abs} * \varphi_{H_2,ein} \left(\frac{1 - \chi_{H_2}}{1 + \alpha \chi_{H_2}} \right) \quad (79)$$

Durch Einsetzen von Formel (79) in Formel (78) und Vereinfachen folgt die allgemeine Form für die Berechnung des Umsatzes von Wasserstoff:

$$\chi_{H_2} = E * k_L a' * H_{H_2}^{cp} * p_{abs} * V_M \left(\frac{1 - \chi_{H_2}}{1 + \alpha \chi_{H_2}} \right) * \frac{V_L}{\dot{V}_{ein}} \quad (80)$$

Mit Hilfe der Definition der fluiddynamischen Verweilzeit τ in Formel (30) kann diese für vorgegebene Wasserstoffumsätze im idealen Rührkessel angegeben werden:

$$\tau = \chi_{H_2} * \frac{V_G}{V_L} * \frac{1}{E * k_L a' * H_{H_2}^{cp} * p_{abs} * V_M \left(\frac{1 - \chi_{H_2}}{1 + \alpha \chi_{H_2}} \right)} \quad (81)$$

4.4.2 Umsatzverhalten des Laborprozesses

In Abbildung 36 wird die benötigte fluiddynamische Verweilzeit als Funktion des Umsatzgrads dargestellt. Die Berechnung der Graphen für die Reaktionen erster Ordnung mit und ohne Berücksichtigung der Volumenreduktion erfolgte mit Hilfe der zuvor ermittelten Reaktionskinetik. Der k_{LA}' -Wert von 221 1/h und der Enhancementfaktor (für $x = 0,5$ g/l) wurden aus den Versuchen zur Bestimmung der Reaktionskinetik mit maximaler Biomassekonzentration übernommen. Die Berechnung der Referenzkurve ohne Volumenkompression erfolgte anhand der gleichen kinetischen Daten, jedoch mit der Bedingung $\alpha = 1$. Die zweite Referenzkurve zeigt den Umsatzverlauf der Reaktion nullter Ordnung ohne Volumenkompression. Beide Referenzkurven sollen nicht der Überprüfung der Sensitivität des Verfahrens gegenüber anderen Versuchsbedingungen dienen, sondern den Umsatzverlauf des Prozesses gegenüber einfachen Reaktionen einordnen. Der Verlauf der Reaktion nullter Ordnung entspricht nahezu im gesamten Wertebereich dem (hypothetischen) Fall, dass die Mikroorganismen jederzeit ihre maximale Umsatzrate erreichen. Die Reaktion nullter Ordnung simuliert damit das Verhalten des Prozesses, in dem der k_{LA}' -Wert so hoch ist, dass das Regime jederzeit biomasselimitiert ist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der modellierten Reaktion nullter Ordnung wurde daher mit Hilfe von Formel (53) für die maximale Umsatzrate von *Methanobacterium formicicum* mit einer Konzentration von 2 g/l bestimmt.

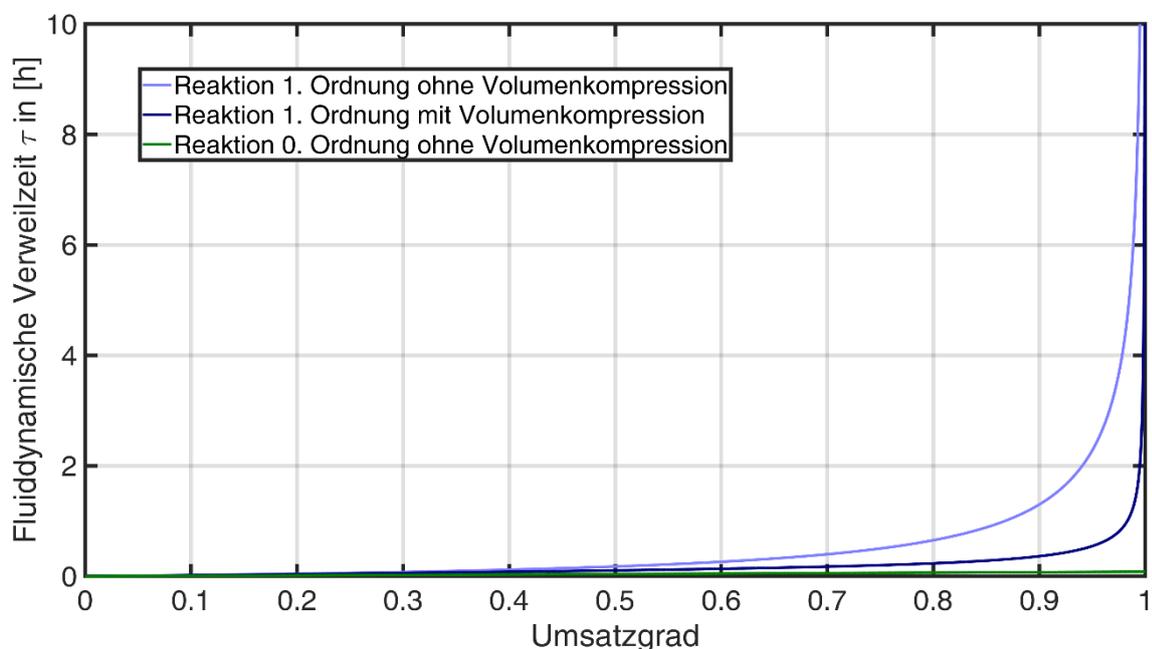


Abbildung 36: Entwicklung der erforderlichen fluiddynamischen Verweilzeit von Wasserstoff in einem idealen Rührkesselreaktor bei einem k_{LA}' -Wert von 221 1/h in einer Reaktion erster Ordnung unter Berücksichtigung der Volumenkompression (dunkelblau), ohne Berücksichtigung der Volumenkompression für eine Reaktion erster Ordnung (hellblau) und für eine Reaktion nullter Ordnung (grün)

Die Graphen der Reaktionen nullter und erster Ordnung zeigen den typischen Verlauf für den Umsatzgrad im idealen Rührkessel. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion nullter Ordnung ist unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck. Der Graph der fluiddynamischen Verweilzeit ist daher eine Gerade mit konstanter Steigung. Im Unterschied dazu zeigt der Graph der Reaktion erster Ordnung bei hohen Umsatzgraden eine starke Zunahme der erforderlichen fluiddynamischen Verweilzeit, weil die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund des geringer werdenden Wasserstoffpartialdrucks immer weiter zurückgeht. Die starke Zunahme der nötigen fluiddynamischen Verweilzeit setzt in der Reaktion mit Volumenkompression erst bei einem Umsatzgrad oberhalb von 0,9 ein und ist dabei deutlich weniger stark ausgeprägt als die der Reaktion erster Ordnung ohne Volumenkompression.

Allgemein liegt die benötigte fluiddynamische Verweilzeit zum Erreichen eines definierten Umsatzgrads der biologischen Methanisierung im stofftransportlimitierten Regime zwischen den Kurvenverläufen nullter und erster Ordnung ohne Volumenkompression. Die Vergrößerung der fluiddynamischen Verweilzeit in Folge der umsatzbedingten Volumenkompression wirkt dem Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit durch den geringeren Wasserstoffpartialdruck entgegen. Während die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich der Reaktion erster Ordnung jedoch linear sinkt, wirkt sich die Volumenkompression im Bereich niedriger Umsätze stärker aus als bei hohen Umsätzen, wie in Abbildung 35 gezeigt. Bis zu einem Umsatzgrad von ca. 0,85 wirkt die Volumenkompression so stark, dass das Umsatzverhalten des Prozesses mit einer Reaktion nullter Ordnung ohne Volumenkompression vergleichbar ist. Erst bei höheren Umsätzen geht der Einfluss der Volumenkompression zurück, so dass sich das Umsatzverhalten dem Verhalten einer Reaktion erster Ordnung annähert.

Die Ergebnisse zeigen, wie stark die Volumenkompression die fluiddynamische Verweilzeit bei hohen Umsätzen beeinflusst. Bei einem Umsatzgrad von 0,98 liegt die fluiddynamische Verweilzeit der Reaktion erster Ordnung ohne Volumenkompression um das 4,6-fache höher als im Fall mit Volumenkompression. Allgemein bewirkt die Volumenkompression eine Verringerung der nötigen fluiddynamischen Verweilzeit gegenüber einer volumenstabilen Reaktion erster Ordnung, die umso ausgeprägter ist, je höher der Umsatzgrad ist. Reaktoren für den Prozess der biologischen Methanisierung können daher aufgrund der umsatzbedingten Volumenkompression erheblich kleiner dimensioniert werden als die Bilanzierung einer volumenstabilen Reaktion erster Ordnung erwarten ließe.

Mit Hilfe der Stoffmengenbilanz von Wasserstoff kann die für die praktische Umsetzung relevante Methankonzentration des Prozesses in Abhängigkeit des Eingangsvolumenstroms berechnet werden. Hierzu zeigt Abbildung 37 den Vergleich der Messergebnisse experimenteller Untersuchungen und der Modellierung im idealen Rührkessel. Für die Modellierung wurde dabei der zuvor ermittelte k_{LA} -Wert des Systems von 221 1/h sowie der Enhancementfaktor für ein Viertel der tatsächlichen Biomasse angenommen.

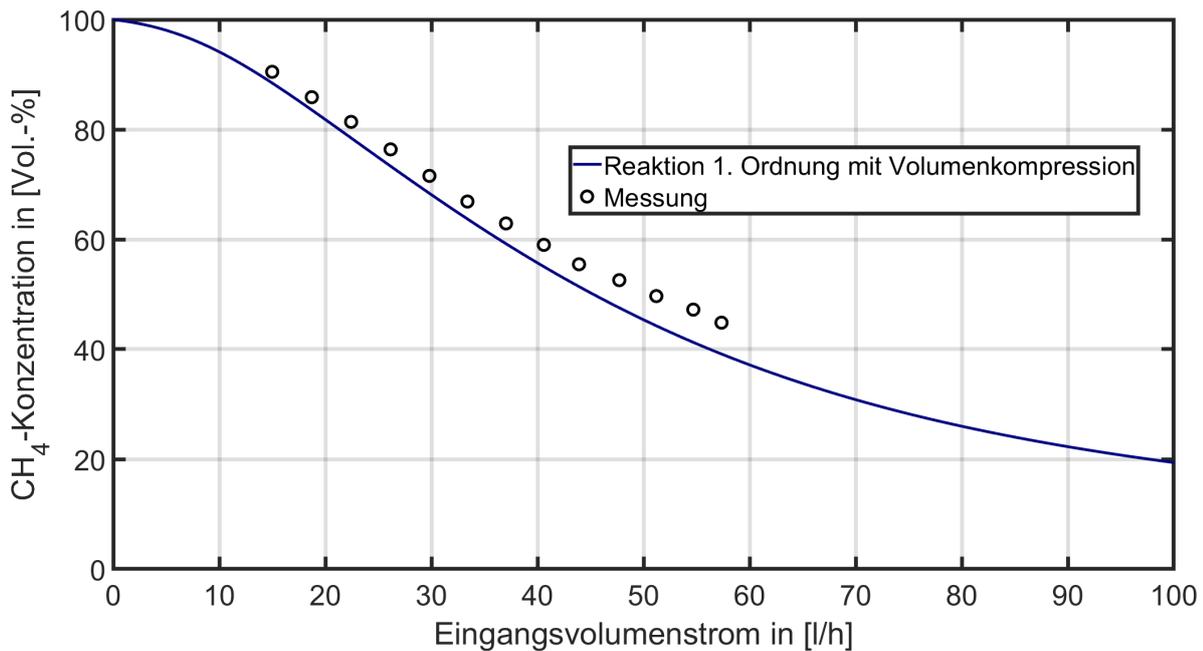


Abbildung 37: Methankonzentration in Abhängigkeit vom Volumenstrom am Reaktoreingang

Wie die Abbildung verdeutlicht, können auf Basis der Stoffmengenbilanz von Wasserstoff experimentell ermittelte Ergebnisse mathematisch nachvollzogen werden. Allerdings ist die hohe Übereinstimmung auch auf die Anpassung des Enhancementfaktors der Biomassekonzentration zurückzuführen. Die Berechnung der zur Ermittlung des Enhancementfaktors nötigen Damköhlerzahl in Gleichung (59) erfolgte für lediglich ca. ein Viertel der tatsächlich gemessenen Biomassekonzentration, um eine höhere Übereinstimmung von Modell und Experiment zu erzielen. Aufgrund der starken Volumenkompression verursacht ein höherer Volumenstrom im Bereich niedriger Umsätze (niedriger Methankonzentrationen) nur noch einen geringeren Rückgang der Methankonzentration.

4.4.3 Gasseitige Kaskadierung der Reaktionskessel

Wie die bisherigen Ergebnisse zeigen, bildete der Prozess im stofftransportlimitierten Regime eine Reaktion erster Ordnung gegenüber dem Wasserstoffpartialdruck in der Gasphase aus. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte demnach durch die Steigerung des Wasserstoffpartialdrucks linear gesteigert werden.

Anders als im idealen Rührkessel nimmt im idealen Rohrreaktor die Konzentration des Wasserstoffs nicht unmittelbar nach dem Eintritt in den Reaktor die Konzentration am Reaktorausgang an, sondern wird kontinuierlich abgebaut. So wird im Mittel über den gesamten Reaktor ein höherer Wasserstoffpartialdruck realisiert und daraus folgend die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses gesteigert, ohne dass dadurch die Zusammensetzung des Produktgases am Reaktorausgang verändert wird. Daraus leitet sich die Hypothese ab, dass eine höhere Methanbildungsrate bei gleicher Produktgaszusammensetzung erzielt werden kann, wenn der Reaktor eine stärkere Rohrreaktorcharakteristik aufweist.

Mit Hilfe der Serienschaltung der zuvor parallel geschalteten Reaktionskessel wurde ein Zustand zwischen den beiden Grenzfällen der Durchmischung im idealen Rührkessel bzw. im idealen Rohrreaktor realisiert. In der Kaskadenschaltung der als ideal angesehenen Rührkessel nahm der Wasserstoffpartialdruck stufenweise ab. Da die Zusammensetzung der Gasphase nur im letzten Kessel der am Reaktorausgang entsprach, herrschte auch nur dort die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit wie im gesamten Reaktor bei Parallelschaltung aller Reaktionskessel.

4.4.3.1 Durchführung der Versuche mit Kaskadenschaltung

Der Einfluss der Kaskadierung auf den Prozess wurde bei einem definierten Umsatzgrad von 0,98, entsprechend einer Methankonzentration von ca. 91 %, untersucht. Hierzu wurden Methanbildungsraten in der Parallelschaltung mit denen der zwei- und der vierstufigen Kaskade verglichen. Die Stofftransportrate und Biomassekonzentration wurden in allen Versuchen konstant zu den Versuchen mit Parallelschaltung aller Reaktionskessel gehalten. Auch das Gasvolumen des Reaktors blieb in allen Versuchen und Berechnungen mit Kaskadenschaltung gegenüber der Parallelschaltung der Reaktionskessel konstant und verteilte sich gleichmäßig auf die Anzahl der Kessel. Aufgrund der umsatzbedingten Volumenkompression veränderte sich die Verweilzeit in jedem Kessel abhängig von den Stoffmengenströmen, die aus dem vorhergehenden Kessel übergeben wurden. Die fluiddynamische

Verweilzeit berechnete sich daher auf der Grundlage des dort herrschenden Volumenstroms in jedem Kessel neu.

Die Umsatzberechnung konnte deshalb nicht mit einer einfachen analytischen Formel für den gesamten Prozess beschrieben werden, sondern erfolgte kesselweise. Der Volumenstrom und die Gaszusammensetzung am Eingang des n+1-ten Kessels folgte jeweils den Bedingungen am Ausgang des n-ten Kessels.

Zur Ermittlung der Reaktionskinetik wurde der k_{La} -Wert anhand von Formel (80) über den Umsatz von Wasserstoff unter Berücksichtigung der Volumenkompression zunächst bei Parallelschaltung aller Kessel bestimmt. Unter der Annahme eines jederzeit stofftransportlimitierten Regimes wurde die Reaktionskinetik in den einzelnen Kesseln auf Grundlage einer Reaktion erster Ordnung beschrieben. Die Abhängigkeit des Enhancementfaktors vom Partialdruck wurde in der Berechnung der Umsatzkinetik der Kaskade vernachlässigt. Die so bestimmte Reaktionskinetik erster Ordnung wurde zur Bilanzierung der Kaskade auf alle Rührkessel einheitlich angewendet. Das Umsatzverhalten des Reaktors wurde unter Anwendung von Formel (80) für jeden Reaktionskessel anhand der an ihn übergebenen Bedingungen berechnet. Demnach stellte sich in jedem Kessel eine andere Zusammensetzung der Gasphase ein, aus der sich für jeden Kessel eigene Reaktionsbedingungen ergaben. Dazu wurde der Eingangsvolumenstrom des ersten Kessels so lange iteriert, bis der Umsatzgrad der gesamten Kaskade, also im bzw. nach dem letzten Kessel, 0,98 betrug.

4.4.3.2 Reaktionsbedingungen innerhalb der Reaktorkaskade

Abbildung 38 zeigt den Verlauf der Methankonzentration nach jedem Kessel der vierfachen Kaskade für einen Umsatzgrad am Ausgang des letzten Kessels von 98 %. Die blaue Säule bezeichnet jeweils das Ergebnis der Modellierung, die rote Säule das Ergebnis der Messung der Methankonzentration im Experiment. In der Versuchsdurchführung wurde der Wasserstoffvolumenstrom zunächst so eingestellt, dass am Reaktorausgang die geforderte Methankonzentration von 91 % erreicht wurde. Anschließend wurde der Volumenstrom nicht mehr am Reaktorausgang entnommen und zur Messstrecke geführt, sondern jeweils nach dem angegebenen Kessel. Der Gasstrom wurde nach dem Durchlaufen der Messstrecke wieder in den jeweils nächsten Kessel zurückgeleitet.

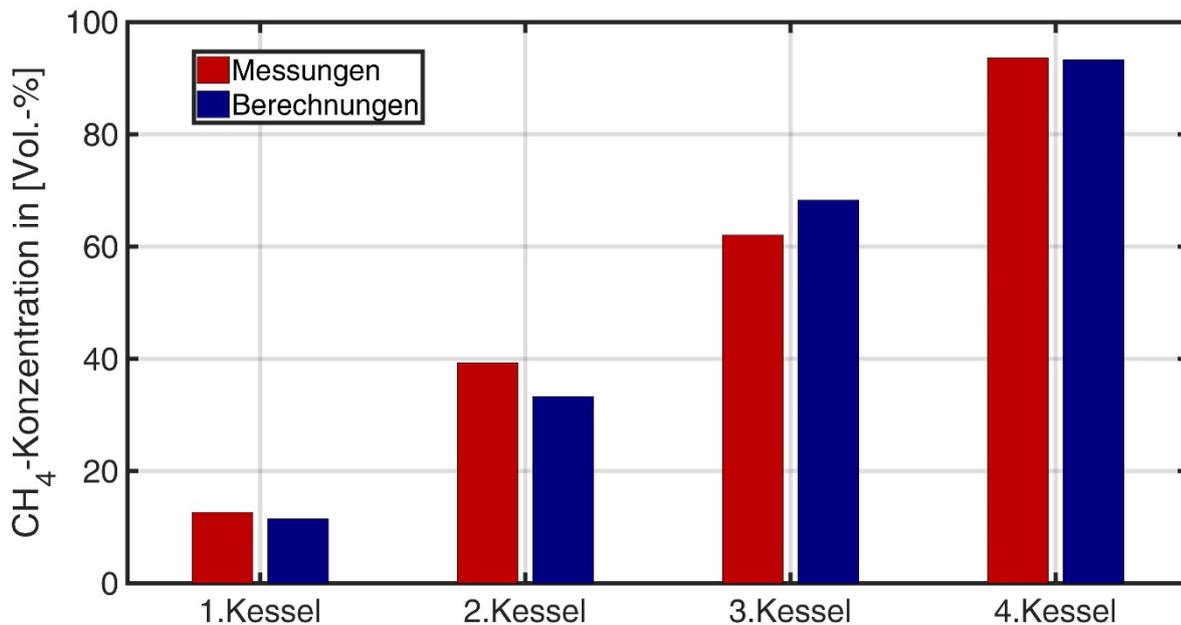


Abbildung 38: Entwicklung der Methankonzentration in einer Kaskade aus vier Reaktionskesseln. Der Verlauf der modellierten und der gemessenen Methankonzentration zeigen eine hohe Übereinstimmung.

Abbildung 38 zeigt eine hohe Übereinstimmung zwischen gemessener und modellierter Entwicklung der Methankonzentration nach den einzelnen Kesselstufen, mit dessen Hilfe der Wasserstoffpartialdruck in jeder Kesselstufe bestimmt werden konnte. Der Wasserstoffpartialdruck im ersten Kessel der vierstufigen Kaskade betrug ca. 0,72 bar, während im letzten Kessel ein Partialdruck von ca. 0,06 bar herrschte. In Folge der Kaskadierung lief die Reaktion in den ersten Kesselstufen bei deutlich höherem Wasserstoffpartialdruck ab als im Rührkesselreaktor. Im stofftransportlimitierten Regime bestand ein linearer Zusammenhang zwischen Wasserstoffpartialdruck und Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit war demzufolge im ersten Reaktionskessel um das 12-fache höher als im vierten Kessel.

Erst mit zunehmender Kesselzahl gingen Wasserstoffpartialdruck und Reaktionsgeschwindigkeit gleichermaßen schrittweise zurück. Daraus folgt, dass auch der Mittelwert des Wasserstoffpartialdrucks über alle vier Reaktionskessel höher war als bei der Parallelschaltung der Reaktionskessel. Dadurch wurde im gesamten Reaktor eine höhere mittlere Reaktionsgeschwindigkeit erzielt.

4.4.3.3 Auswirkung der Kaskadierung auf die Methanbildungsrate

Vor dem Hintergrund der technischen Anwendung des Verfahrens wird in der biologischen Methanisierung ein Umsatzgrad von über 0,98 gefordert, um das Produktgas als synthetisches Erdgas verwenden zu können. Dieser Umsatzgrad wurde mit Hilfe der Rezirkulation im kontinuierlichen Rührkesselreaktor erreicht, jedoch bei einer geringen volumenspezifischen Methanbildungsrate. Mit Hilfe der Reaktorkaskade und der dadurch bedingten Steigerung des mittleren Wasserstoffpartialdrucks ist bei gleichem Umsatz eine Steigerung der Methanbildungsrate zu erwarten. Abbildung 39 stellt hierzu die jeweils normierte Methanbildungsrate des Prozesses der Modellierung und des Experiments für die Parallelschaltung aller Reaktionskessel sowie die zwei- und die vierstufige Reaktorkaskade dar.

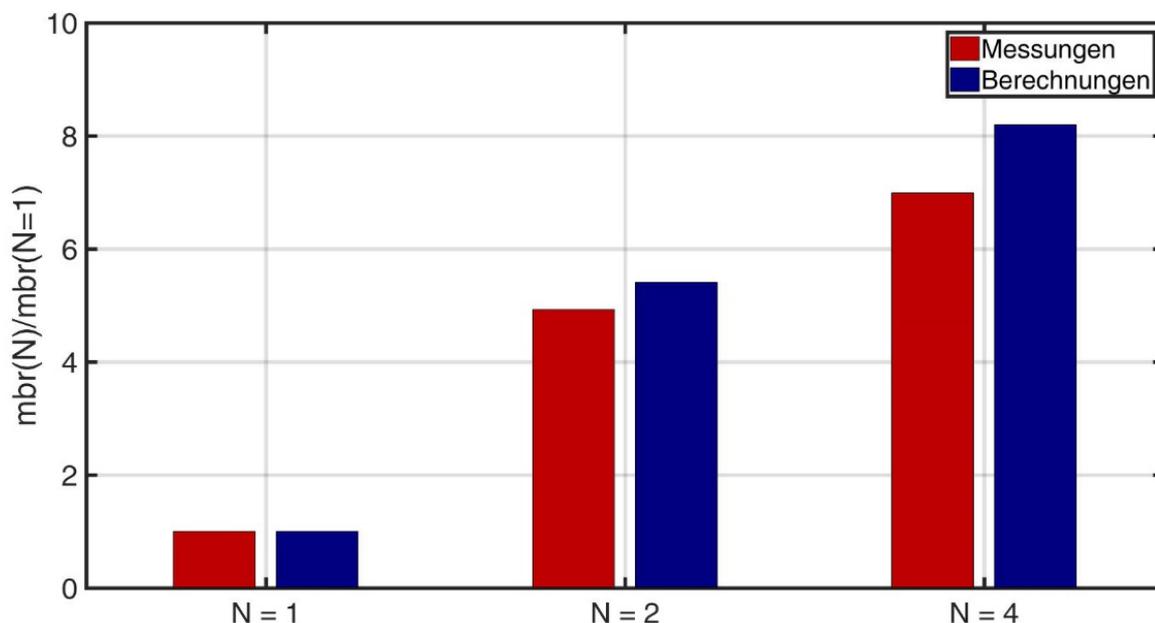


Abbildung 39: Auswirkung der Kaskadierung auf die Methanbildungsrate des Prozesses bei konstanter Reaktionsgeschwindigkeit. Die Methanbildungsrate wurde jeweils auf den Wert des idealen Rührkessels normiert.

Die Abbildung verdeutlicht, wie stark sich die Kaskadierung auf den Prozess auswirkt. Durch die Serienschaltung von vier Reaktoren wurde die Methanbildungsrate bei gleichbleibendem Umsatzgrad im Experiment um das 6,2-fache gesteigert. Die Serienschaltung von vier Reaktionskesseln führte in der Theorie zu einer Steigerung der Methanbildungsrate um das Achtfache gegenüber dem Rührkesselreaktor. Der Modellierung des Prozesses lag dabei ein ideales Reaktorverhalten zu Grunde, welches durch die nicht vollständig ideale Durchmischung der Einzelkessel sowie die Rückvermischung der Reaktanden zwischen den Kesselstufen in den Experimenten nicht erreicht werden konnte. Die experimentell bestimmten Methanbildungsraten lagen daher stets unterhalb der berechneten Werte. Mit zunehmender

Kesselzahl vergrößerte sich die Diskrepanz zwischen simulierten und gemessenen Ergebnissen. Das Entwicklungsziel einer hohen Methanbildungsrate und einer gleichzeitig hohen Methankonzentration im Produktgas wurde im kontinuierlichen Prozess durch die Anpassung des Verweilzeitverhaltens in der Kaskade massiv begünstigt. Die höhere Methanbildungsrate des Prozesses in der Kaskadenschaltung kann dabei vereinfachend auf die Erhöhung des mittleren Wasserstoffpartialdrucks zurückgeführt werden.

Wie die Ergebnisse der Versuche im Rührkesselreaktor gezeigt haben, wirkt sich die umsatzbedingte Volumenkompression stark auf den zu erzielenden Umsatzgrad aus. In Folge der umsatzbedingten Volumenkompression verringerte sich der an den jeweils nächsten Kessel übergebene Volumenstrom. Da die Volumina aller Kessel gleich groß waren, nahm die zur Verfügung stehende fluiddynamische Verweilzeit in jedem Kessel mit steigender Kesselzahl zu. Für die vierfache Kaskade zeigt Abbildung 40 die Verhältnisse des Ausgangsvolumenstroms nach der jeweiligen Kesselstufe zum Eingangsvolumenstrom in den Reaktor vor dem ersten Kessel.

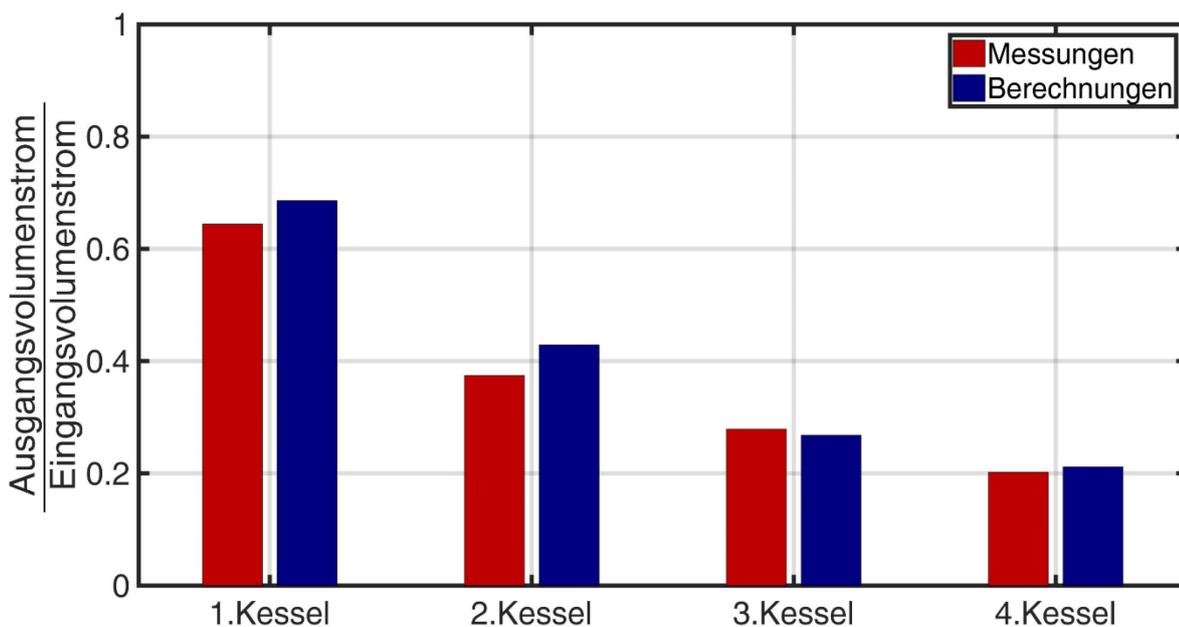


Abbildung 40: Umsatzbedingte Volumenkompression des Prozesses, dargestellt als Verhältnis zwischen Ausgangsvolumenstrom des jeweiligen Kessels und des Eingangsvolumenstroms. Der Volumenstrom wurde aufgrund der umsatzbedingten Volumenkompression nach dem zweiten Kessel gegenüber dem Eingangsstrom um 57 % reduziert, am Ausgang des letzten Kessels um 78 %.

Wie Abbildung 40 zeigt, betrug der an den letzten Kessel übergebene Volumenstrom ca. ein Viertel des Volumenstroms am Reaktoreingang. Die fluiddynamische Verweilzeit war vergleichbar mit einer volumenstabilen Reaktion, in der das Volumen des letzten Kessels etwa viermal so groß war wie erwartet. Aufgrund der umsatzbedingten Volumenkompression stieg die fluiddynamische Verweilzeit mit zunehmender Kesselzahl an, so dass den Edukten dort mehr Zeit zur Reaktion zur Verfügung stand als in den ersten Kesselstufen.

Ein Großteil der umsatzbedingten Volumenkompression entfiel dabei auf die ersten Kesselstufen. So war die Verweilzeit im letzten Reaktionskessel mehr als dreimal größer als die im ersten Kessel. Die Volumenkompression kompensierte aufgrund der zunehmenden Verweilzeit der Gasphase in der Reaktionszone demnach vor allem in den ersten Kesselstufen den Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund des geringeren Wasserstoffpartialdrucks.

Aufgrund der Volumenkompression wird nicht nur der Umsatzgrad gegenüber einer volumenstabilen Reaktion erster Ordnung erhöht, sondern auch das Umsatzverhalten des Prozesses verändert. Wie bereits in Abbildung 36 gezeigt, ist das Umsatzverhalten für kleine Umsätze vergleichbar mit einer Reaktion nullter Ordnung und verschiebt sich erst bei höheren Umsätzen immer stärker in Richtung der ersten Reaktionsordnung. Daraus leitet sich die Hypothese ab, dass eine starke Rohrreaktorcharakteristik die Methanbildungsrate aufgrund der umsatzbedingten Volumenkompression nicht so stark begünstigt, wie es bei einer volumenstabilen Reaktion erster Ordnung der Fall wäre.

Mit Hilfe der Modellierung wurde das Verhalten der Methanbildungsrate bei konstantem Umsatzgrad (0,98) untersucht, wenn der Prozess eine stärkere Rohrreaktorcharakteristik aufweist. Abbildung 41 stellt hierzu die Ergebnisse der Modellierung zur Kaskadenschaltung mit verschiedenen Kesselzahlen gegenüber. Die Annäherung des Verweilzeitverhaltens an den idealen Rohrreaktor wurde in der Modellierung über die Kaskadierung von 1000 Kaskadenstufen realisiert.

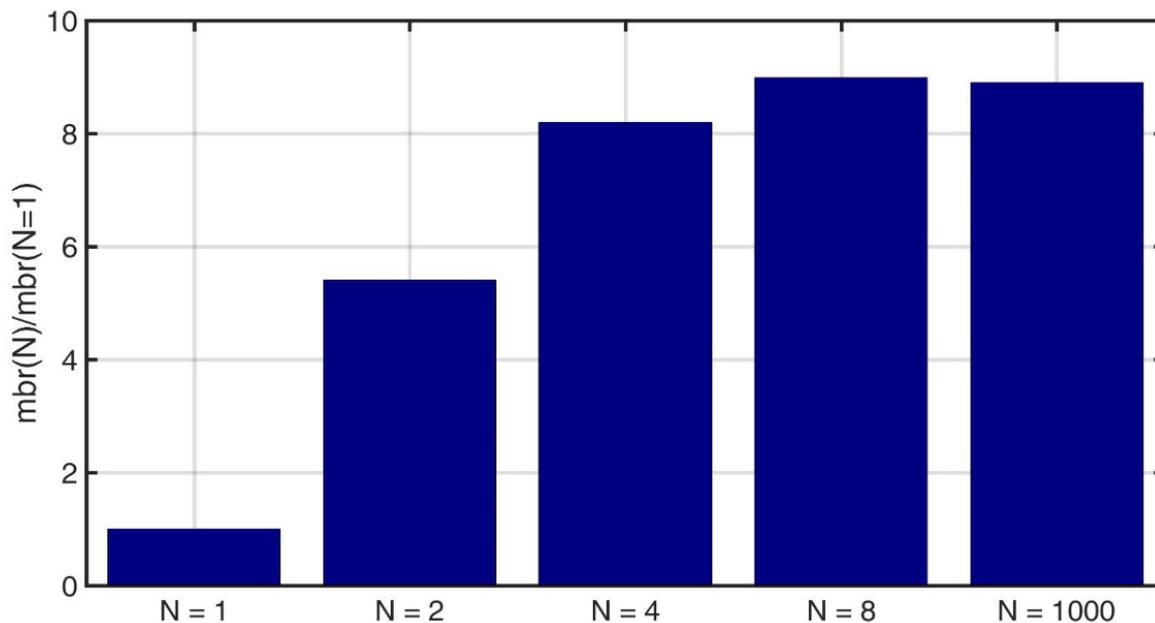


Abbildung 41: Modellierung der Methanbildungsrate mit zunehmender Kaskadierung im Verhältnis zum idealen Rührkessel (N=1) für eine Reaktion erster Ordnung mit Volumenkompression bei einem Umsatzgrad von 98%. Im Rohrreaktor (hier modelliert über die Kaskadierung von 1000 Reaktionskesseln) liegt die *mbr* geringfügig unterhalb der *mbr* einer Kaskade aus acht Kesseln.

Die Annäherung des Verweilzeitverhaltens an den idealen Rohrreaktor zeigt, dass die Methanbildungsrate durch die Serienschaltung von zwei bzw. vier Kesseln jeweils stark gesteigert wird. Die Kaskadierung von acht Reaktoren wirkt sich dagegen kaum noch positiv auf die Methanbildungsrate aus. Wie die Modellierung zeigt, geht im Rohrreaktor (hier abgebildet über 1000 Kaskadenstufen) die Methanbildungsrate gegenüber der Serienschaltung von acht Reaktionskesseln geringfügig zurück. Der Effekt der Volumenkompression ist in diesem Bereich so stark, dass sich eine stärkere Rohrreaktorcharakteristik bei geringen Umsätzen nicht mehr positiv auf die Methanbildungsrate auswirkt. Erst bei hohen Umsätzen, wenn der Einfluss der Volumenkompression geringer wird, wirkt sich die Rohrreaktorcharakteristik zunehmend positiv auf die Methanbildungsrate aus.

Der Vergleich der Kaskade mit dem idealen Rührkessel zeigt, dass durch die Serienschaltung von vier Reaktoren bei einem Umsatzgrad von 0,98 eine Steigerung der Methanbildungsrate um mehr als das Achtfache erzielt werden kann. Eine noch stärkere Kaskadierung führt nach den Ergebnissen der Modellierung dagegen zu keiner weiteren Steigerung der Methanbildungsrate des Prozesses mehr.

5 Diskussion

Die biologische Methanisierung von Wasserstoff und CO₂ soll in den kommenden Jahren als Teil des Power-To-Gas-Prozesses am Markt etabliert werden. Dazu soll der Maßstab des in dieser Arbeit entwickelten Verfahrens im Scale-Up auf Produktionsleistungen von mehreren hundert Kilowatt bis zu mehreren Megawatt vergrößert werden. Bislang existieren insbesondere regulatorische Hemmnisse, die den wirtschaftlichen Einsatz der Technologie noch verhindern. Im Rahmen der Wasserstoffstrategie der Bundesregierung und des Green Deals der EU ist jedoch zu erwarten, dass Verfahren zur Dekarbonisierung CO₂-intensiver Prozesse gesellschaftlich und wirtschaftlich relevanter werden. Hierzu werden derzeit zahlreiche biotechnologische Verfahren zur Gewinnung von synthetischem Erdgas aus Wasserstoff und CO₂ entwickelt, die sich vor allem im eingesetzten biologischen System und der Technologie zur Maximierung des Stofftransports unterscheiden.

Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur biologischen Methanisierung basiert auf den ausgezeichneten katalytischen Eigenschaften der methanogenen Mikroorganismen. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, sind diese in der Lage, hohe Methanbildungsraten bei gleichzeitig hohen Methankonzentrationen im Produktgas zu generieren. In den Experimenten wurde ein Umsatzgrad von Wasserstoff erreicht, der es erlauben würde, das Produktgas als erneuerbares Erdgassubstitut zu nutzen. Aufgrund der hohen Selektivität der biologischen Methansynthese entstanden im Zuge der Reaktion außerdem keine Nebenprodukte, die bei einer Verwertung als SNG aus dem Produktgasstrom entfernt werden müssten. In Kombination mit der Toleranz der Mikroorganismen gegenüber Fremdstoffen wie z.B. Schwefelwasserstoff hat dies für die technische Anwendung des Prozesses zur Konsequenz, dass verfahrenstechnischer Aufwand für das Downstream Processing niedrig gehalten werden kann.

Voraussetzung zum Erzielen einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens war dabei die dauerhafte Sicherstellung idealer physiologischer Bedingungen für die Mikroorganismen im Hinblick auf Temperatur, pH-Wert, der Verfügbarkeit von Nährstoffen und der Abwesenheit von Hemmstoffen. Die katalytische Aktivität der methanogenen Organismen hing aufgrund der konstanten kinetischen Eigenschaften von *M. formicicum* in der Modellierung und den Experimenten in dieser Arbeit nur noch von deren Konzentration im System ab. Das Wachstum der Biomasse erfolgte dabei als Nebenprodukt der Methansynthese. Methanogene Organismen besitzen im Vergleich zu aeroben Organismen niedrige Wachstumsraten, so dass eine relativ hohe Verweilzeit der Organismen im Reaktor gefordert wird, um eine

ausreichend hohe Biomassekonzentration in der Lösung zu erreichen. In Verfahren mit methanogenen Reinkulturen müssen die Organismen zunächst in einer Aufwuchsphase auf die benötigte Konzentration vermehrt werden. Zudem sind Verfahren mit anaeroben Reinkulturen mit hohen Anforderungen an die Sterilität des Prozesses verbunden. In einigen Ansätzen zur biologischen Methanisierung wurden aus diesem Grund Mischkulturen aus anaeroben Prozessen z.B. aus Klärschlamm (Jochum 2019) oder einem Biogasreaktor (Burkhardt 2012) als Starterkultur verwendet, um hohe Biomassekonzentrationen in der Flüssigkeit zu erreichen. In diesen Mischkulturen liegen neben verschiedenen methanogenen Organismen weitere an der anaeroben Abbaukette beteiligte Organismen vor. Diese können bei Verfügbarkeit geeigneter Substrate in Konkurrenz zu den methanogenen Organismen um den Wasserstoff treten und dabei unerwünschte Nebenprodukte wie Schwefelwasserstoff oder organische Säuren erzeugen.

Die Synthese von organischen Säuren durch homoacetogene Organismen (vgl. Formel (2)) oder im Zuge des Abbaus von Biomasse in der anaeroben Abbaukette kann sich dabei nachteilig auf die Methanogenese auswirken. Der Energiegewinn durch die Synthese organischer Säuren ist im Verhältnis zur hydrogenotrophen Methanisierung gering, so dass die Methansynthese üblicherweise bevorzugt abläuft. Allerdings wird die Synthese organischer Säuren durch eine hohe Verfügbarkeit von Wasserstoff energetisch begünstigt und deren Abbau erschwert (vgl. Abbildung 2). Zugleich wird die Methanogenese durch die Anwesenheit organischer Säuren gehemmt und der pH-Wert des Systems gesenkt (Sahm 1981, Rosenwinkel et al. 2015, Wu et al. 1993). Ausgelöst durch die Steigerung der Wasserstoffkonzentration in der flüssigen Phase, z.B. aufgrund einer Überlastung der Biomasse oder ungünstigen physiologischen Bedingungen, können sich organische Säuren in der Lösung anreichern. In der Folge kann es zu einer Rückkopplung zwischen verstärkter Synthese organischer Säuren und verringerter Methansynthese kommen. Dabei reichern sich Wasserstoff und organische Säuren in der Lösung immer weiter an, weil die Methansynthese aus Wasserstoff und organischen Säuren zunehmend gehemmt wird. Im Extremfall kommt die Methansynthese vollständig zum Erliegen. In anaeroben Abbauprozessen wird dieser Mechanismus als „Kippen“ des Reaktors bezeichnet (Rosenwinkel et al. 2015).

Die Stabilität des biologischen Systems in der biologischen Methanisierung hängt demnach auch davon ab, dass die Konzentration des gelösten Wasserstoffs in der Lösung jederzeit so gering wie möglich gehalten werden kann, um die Anreicherung organischer Säuren im System zu vermeiden.

Reaktionsmechanismus

Bislang veröffentlichten Arbeiten lag die Hypothese zu Grunde, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses allein durch den Stofftransport des Wasserstoffs in die Lösung definiert wird (Burkhardt 2012, Seifert et al. 2014, Strübing et al. 2017, Jochum 2019). Eine Berücksichtigung der Überlagerung von Stofftransport und homogenem Umsatz durch die Mikroorganismen in der flüssigen Phase erfolgte dort nicht. Diese Betrachtung beruht auf der Annahme, dass die Wasserstoffkonzentration in der Lösung jederzeit mit hinreichender Genauigkeit mit 0 mol/l angenommen werden kann. In Abgrenzung zum aktuellen Stand des Wissens wurde in der Modellierung und den Experimenten in dieser Arbeit gezeigt, dass sich das vorherrschende Regime aus dem Gleichgewicht zwischen Hydrogen Uptake Rate (*hur*) und Hydrogen Transfer Rate (*htr*) ergibt. Ein stofftransportlimitiertes Regime kann nach den Ergebnissen dieser Arbeit nur dann zu Grunde gelegt werden, wenn die Stofftransportrate weniger als die Hälfte der maximalen Umsatzrate der Mikroorganismen beträgt. In diesem Fall ist die Konzentration des gelösten Wasserstoffs in der Flüssigkeit geringer als der K_M -Wert der methanogenen Organismen. Mit 6 $\mu\text{mol/l}$ ist der K_M -Wert von *M. formicicum* so gering, dass die Annahme für $c_{\text{H}_2,\text{L}} \rightarrow 0 \text{ mol/l}$ in einem breiten Anwendungsbereich zulässig ist. Für methanogene Organismen mit deutlich höherem K_M -Wert oder außerhalb des stofftransportlimitierten Regimes gilt diese Vereinfachung nicht mehr.

Die Experimente anderer Autoren zeigten meist derart niedrige Stofftransportraten, dass die Annahme eines transportlimitierten Regimes zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit legitim war. Lediglich Seifert et al. (2014) realisierte ausreichend hohe Stofftransportraten, um das transportlimitierte Regime zu verlassen. Die Versuchsergebnisse zeigten dabei eine vergleichbare Annäherung an die maximale Umsatzrate der Organismen wie bei den Versuchen in dieser Arbeit. Allerdings betrachteten die Autoren dennoch den Prozess als jederzeit stofftransportlimitiert, obwohl offenbar in einem breiten Spektrum ihrer Messergebnisse kein linearer Zusammenhang zwischen Wasserstoffpartialdruck und Methanbildungsrate bestand. Mit Verlassen des transportlimitierten Regimes geht dagegen die Ordnung, in der die *MBR* einer Steigerung der Stofftransportrate folgt, zunehmend von eins nach null über. Anders als im stofftransportlimitierten Regime kann in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr durch Erhöhung des k_{La} -Werts oder des Wasserstoffpartialdrucks erhöht werden.

Eine Steigerung der Stofftransportrate wird durch eine Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten oder des Wasserstoffpartialdrucks im Reaktor erreicht. Die Steigerung des Wasserstoffpartialdrucks kann zum Beispiel durch Erhöhung des Reaktor drucks oder über eine geringere Produktgasqualität in Folge eines unvollständigen Umsatzes der Edukte erreicht werden. Soll das Produktgas Erdgasqualität erreichen, ist die Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks mit zusätzlichem verfahrenstechnischem Aufwand, zum Beispiel zur Realisierung druckaufgeladener Reaktoren oder einer separaten Gasaufbereitung, verbunden. Die Erhöhung des k_{La} -Werts resultiert unabhängig von der Art der Gasdispersion, üblicherweise aus einem höheren Energieeintrag über Rührer, Pumpen oder Kompressoren. Kann der hierfür nötige höhere verfahrenstechnische Aufwand beim Verlassen des stofftransportlimitierten Regimes nicht mehr durch eine höhere Methanbildungsrate kompensiert werden, sinkt die (wirtschaftliche) Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens.

Die Bereitstellung einer ausreichend hohen Umsatzrate der Mikroorganismen erfordert über die Sicherstellung idealer physiologischer Bedingungen hinaus keinen zusätzlichen energetischen oder verfahrenstechnischen Aufwand. Stattdessen deutet dieses Verhalten auf eine mangelnde Umsatzrate der Mikroorganismen hin, zum Beispiel in Folge einer zu geringen Biomassekonzentration, ungünstigen pH- oder Temperaturbedingungen oder der Anwesenheit von Hemmstoffen.

Stofftransportbeschleunigung durch die Reaktion

In den Experimenten zu dieser Arbeit mit geringem Wasserstoffpartialdruck und hoher Biomassekonzentration wurden höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen als nach den Ergebnissen der Modellierung erwartet. Dieses Verhalten lässt sich auf eine Beschleunigung des Stofftransports in Folge der Reaktion zurückführen, die umso stärker war, je größer die Damköhlerzahl des Systems war. Aufgrund der charakteristischen Umsatzkinetik der Mikroorganismen nach dem Michaelis-Menten-Modell nimmt die Damköhlerzahl einen hyperbolischen Verlauf in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck an. Dieser Verlauf zeigt, dass sich die Beschleunigung des Stofftransports primär für sehr geringe Wasserstoffpartialdrücke im Reaktor auswirkt. Da gerade der Bereich hoher Methankonzentrationen im Produktgas und damit niedrigen Wasserstoffpartialdrücken für den technischen Prozess relevant ist, erscheint es zielführend, den Mechanismus und die Auswirkungen der Stofftransportbeschleunigung in der technischen Anwendung auszunutzen. In keinem bekannten Ansatz zur biologischen Methanisierung wurden bisher gezielt die notwendigen Bedingungen (hinreichend hohe Methankonzentrationen) realisiert, um den Einfluss einer Stofftransportbeschleunigung auch in vergleichbaren Verfahren zur biologischen Methanisierung nachvollziehen zu können.

Die Beschleunigung des Stofftransports deutet darauf hin, dass bei einem großen Verhältnis aus Michaelis-Menten- und Stofftransportkinetik die Reaktion, entgegen der Annahme im Modell, bereits teilweise in der Grenzschicht stattfand. Die Beschreibung des Enhancementfaktors für vergleichbare chemische Prozesse zeigt, dass die Stofftransportrate heterogener Prozesse durch die Verlagerung der Reaktion in die Grenzschicht nicht mehr vom k_{La} -Wert, sondern zunehmend von der Geschwindigkeit der Reaktion selbst abhängt (Kraume 2012, Emig & Klemm 2017). Die Modellierung konnte die experimentellen Ergebnisse zwar im Verlauf mit hoher Genauigkeit abbilden, der Enhancementfaktor war jedoch nur so hoch, wie er bei etwa einem Viertel der Biomassekonzentration erwartet worden wäre. Ursache hierfür könnte sein, dass die Konzentration des Wasserstoffs in der Grenzschicht so weit oberhalb des K_M -Werts der Mikroorganismen lag, dass sich die *hur* der maximalen Umsatzrate der Mikroorganismen annäherte. In der Folge wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in der Grenzschicht nicht mehr durch die Steigerung der dort herrschenden Wasserstoffkonzentration erhöht.

Umsatzrate der methanogenen Organismen

Aus biotechnologischer Sicht leitet sich daraus das zentrale Ziel der Verfahrensentwicklung ab, eine möglichst hohe Konzentration methanogener Organismen sowie ideale physiologische Bedingungen für die Methanogenese sicherzustellen. So wird die Konzentration des gelösten Wasserstoffs auch bei hoher Stofftransportrate jederzeit das stofftransportlimitierte Regime aufrechterhalten, in dem die Konzentration des gelösten Wasserstoffs in Richtung 0 mol/l strebt. Die Maximierung der Hydrogen Uptake Rate der methanogenen Organismen erscheint dabei aus drei wesentlichen Gründen erstrebenswert:

- Unterhalb der halbmaximalen Umsatzrate der Mikroorganismen kann das transportlimitierte Regime sichergestellt werden, in dem das treibende Konzentrationsgefälle des Stofftransports maximiert wird.
- Das Risiko der Anreicherung organischer Säuren durch Nebenreaktionen in Folge des Anstiegs der Konzentration von gelöstem Wasserstoff in der flüssigen Phase wird verringert.
- Bei niedrigen Stofftransportraten bewirkt eine hohe Hydrogen Uptake Rate eine Beschleunigung des Stofftransports, weil die Edukte bereits teilweise in der Grenzschicht gas/flüssig umgesetzt werden.

In zahlreichen Verfahren zur biologischen Methanisierung kamen thermophile Kulturen zum Einsatz, um die Methanbildungsrate der Verfahren zu erhöhen (Seifert et al. 2014, Pacan 2017, Hafenbradl 2016). Thermophile Organismen erzielten tendenziell höhere maximale Umsatzraten als mesophile Kulturen. Wie im Modell und den Experimenten dieser Arbeit gezeigt, beeinflusst die Umsatzrate der Mikroorganismen die Reaktionsgeschwindigkeit im stofftransportlimitierten Regime nur im Sonderfall der Stofftransportbeschleunigung. Insofern konnte auch Jochum (2019) in einer Literaturstudie keinen signifikanten Zusammenhang zwischen Temperaturoptimum diverser methanogener Organismen und Methanbildungsrate finden. Methanogene Organismen mit höheren (halb-)maximalen Umsatzraten können jedoch das eindeutig transportlimitierte Regime auch noch bei einer höheren Stofftransportrate aufrechterhalten. Ein Vorteil in der Kinetik kann sich durch den Einsatz dieser Kultur dann ergeben, wenn die Belastung auf die Organismen durch höhere Stofftransportraten steigt. In folgenden Arbeiten wäre jedoch zu überprüfen, wie sich ein verändertes Temperaturniveau im Einsatz thermophiler Kulturen auf die Stofftransportvorgänge auswirkt. Einerseits wird die Löslichkeit von Wasserstoff und damit das treibende Konzentrationsgefälle durch höhere Temperaturen verringert (Kraume 2012). Andererseits steigt der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff mit höheren Temperaturen an, so dass eine Steigerung des Stoffübergangskoeffizienten zu erwarten ist (Kraume 2012). Da zeitgleich durch den Einsatz einer thermophilen Kultur zeitgleich auch die Eigenschaften des biologischen Systems ändern, ist es nur eingeschränkt abzuschätzen, wie sich das veränderte Temperaturniveau auf den Prozess auswirkt.

Zum Erzielen hoher Methanbildungsraten erscheint die Sicherstellung idealer physiologischer Bedingungen und das Einstellen einer möglichst hohen Biomassekonzentration daher von zentralerer Bedeutung als die kinetischen Eigenschaften der methanogenen Kultur.

Reaktoren für die biologische Methanisierung

Mit der Vorgabe von Stoffsystem und Betriebstemperatur des Prozesses waren wesentliche Parameter des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_L weitgehend festgelegt. Der $k_L a'$ -Wert des Systems wurde daher hauptsächlich durch die zur Verfügung stehende Phasengrenzfläche bestimmt. In dieser Arbeit wurde zur Vergrößerung der Phasengrenzfläche ein Strahldüsenreaktor mit Ejektordüse eingesetzt. Es ist in der Literatur kein weiterer Ansatz bekannt, der diese Begasungsform nutzt. Lediglich Jensen et al. (2017) nutzten eine Strahlpumpe, mit der jedoch Wasserstoff direkt in eine bestehende Biogasanlage eingebracht wurde. Bei diesem

In-Situ-Verfahren wurde der zusätzlich eingebrachte Wasserstoff von den methanogenen Organismen in der Biogasanlage mit dem dort vorhandenen CO₂ direkt umgewandelt. Das In-Situ-Verfahren ist mit der biologischen Methanisierung in externen Reaktionen allerdings nur eingeschränkt vergleichbar, da hier Wasserstoff nur in sehr geringer Konzentration eingebracht werden kann, um die Anreicherung organischer Säuren in der Biogasanlage bis hin zum Kippen des Reaktors zu vermeiden.

In den Ansätzen zur biologischen Methanisierung von Lee (2012), Burkhardt (2012), Strübing et al. (2017) und Pacan (2019) kamen jeweils Festbettreaktoren zum Einsatz, in denen die Biomasse auf Tropfkörpern immobilisiert wurde. Seifert et al. (2014) und Jochum (2019) nutzten gerührte Systeme mit schnell drehenden Rührwerken in Laborreaktoren mit wenigen Litern Reaktorvolumen. Reuter (2015) und Hafensbradl (2016) verwendeten gerührte Systeme in größerem Maßstab. Ein Blasensäulenreaktor wurde nur von Dietrich et al. (2017) eingesetzt. Die Dispergierung des Gases erfolgte hier über eine Sinterplatte.

Unter der Annahme eines eindeutig transportlimitierten Systems und idealer Durchmischung können anhand des Wasserstoffpartialdrucks und der Methanbildungsrate die k_{La}' -Werte verschiedener Verfahren miteinander verglichen werden. Die Angabe des k_{La}' -Werts erfolgt dabei für das System mit dem höchsten Wasserstoffpartialdruck, um den Einfluss der Stofftransportbeschleunigung so weit wie möglich auszuschließen. In den Vergleich wurden nur Verfahren aufgenommen, deren Methanbildung kontinuierlich erfolgte. Der k_{La}' -Wert berechnet sich in dem Fall zu:

$$k_{La}' = \frac{|v_{H_2}| * MBR}{V_L * V_M * p_{H_2} * H_{H_2}^{cp}} \quad (82)$$

Mit Hilfe von Formel (82) konnte der höchste in dieser Arbeit erreichte k_{La}' -Wert (ohne die Berücksichtigung des Enhancementfaktors) zu ca. 283 1/h ermittelt werden. Der k_{La}' -Wert des Rührreaktors bei 1500 U/min von Seifert et al. (2014) kann mit den dort veröffentlichten Angaben zu ca. 1806 1/h berechnet werden. Jochum (2019) erzielte im Rührreaktor bei 1000 U/min mit 28 1/h eine deutlich geringe Stofftransportrate. Dietrich et al. (2017) realisierten in ihrem Blasensäulenreaktor ca. 67 1/h. Burkhardt (2018) und Lemmer et al. (2018) erzielten im Festbettreaktor jeweils einen k_{La}' -Wert von ca. 186 1/h bzw. 129 1/h. Die meisten kinetischen Daten, insbesondere von Rührreaktoren, wurden in Reaktoren mit sehr kleinen Volumina ermittelt (Jochum 2019). Der Vergleich der Leistungsfähigkeit der unterschiedlichen Reaktorkonzepte anhand von Formel (82) kann daher nur als

grobe Abschätzung dienen. Leistungsdaten größerer Reaktoren, die vorwiegend in kommerziellen Ansätzen eingesetzt werden, sind bisher nicht veröffentlicht.

Die Werte für Stofftransportkoeffizienten von industriell genutzten Strahldüsenreaktoren sind vergleichbar mit weiteren Reaktorbauformen wie Rührreaktoren oder Füllkörperkolonnen (Baerns et al. 2013, Kraume 2012; Nagel 1978). In Sittig & Heine (1977) betrug der k_{La} -Wert eines Bioreaktors mit Triebstrahlbegasung ähnlich dem in dieser Arbeit verwendeten 700 1/h bei einem Reaktorvolumen von 200 m³. Der Stofftransportkoeffizient von großtechnisch eingesetzten, begasten Bioreaktoren wird im Bereich von 120 – 900 1/h angegeben, wobei sich diese Angaben meist auf das Stoffsystem Wasser/Luft beziehen (Hass & Pörtner 2009, Baerns et al. 2013). Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Wasser ist etwa doppelt so hoch wie der von Sauerstoff (Kraume 2012). Gemäß der Zweifilmtheorie ist daher zu erwarten, dass im System der biologischen Methanisierung höhere Stofftransportraten erreicht werden als in sauerstoffübertragenden Systemen. Zu beachten ist ferner, dass sich die hier aufgeführten k_{La} -Werte auf das Reaktionsvolumen, nicht auf das Volumen der Flüssigphase beziehen. Werden die hier gezeigten k_{La} -Werte stattdessen auf das Volumen der flüssigen Phase bezogen, wie in dieser Arbeit erfolgt, nehmen resultierenden k_{La}' -Werte noch höhere Werte an.

Der Vergleich mit anderen Verfahren zur biologischen Methanisierung zeigt, dass das in dieser Arbeit genutzte Begasungssystem mit einer Strahlpumpe grundsätzlich zur Erzielung hoher Umsatzraten bei relativ geringem Energieeintrag geeignet ist. Strahldüsenreaktoren bieten darüber hinaus zahlreiche weitere günstige Eigenschaften, die aus dem Energieeintrag durch die Pumpe folgen. Insbesondere die erleichterte Abdichtung der Reaktoren aufgrund fehlender rotierender Einbauten im Inneren und das günstige Handling des Mediums im äußeren Umlauf können sich positiv auf den Betrieb der Reaktoren zur biologischen Methanisierung auswirken. Der Einsatz von Strahldüsenreaktoren erscheint daher grundsätzlich auch für die technische Anwendung des Verfahrens geeignet.

Aufgrund der geringen Abmessungen des Laborreaktors und der noch nicht ausgereiften Reaktorkonstruktion war der k_{La}' -Wert deutlich geringer als der von technisch eingesetzten Systemen. Im Zuge der Weiterentwicklung des Verfahrens soll der Reaktor mit dem Ziel eines höheren k_{La}' -Werts bei gleichzeitig möglichst geringem Energieeintrag ins System optimiert werden.

Wasserstoffpartialdruck

Die Auswirkung der Steigerung des Wasserstoffpartialdrucks auf die Reaktionskinetik der biologischen Methanisierung wurde in zahlreichen weiteren Arbeiten untersucht. Seifert et al. (2014), Burkhardt (2012) und Jochum (2019) erhöhten den Wasserstoffpartialdruck, vergleichbar zum Vorgehen in dieser Arbeit, durch einen höheren Gasdurchsatz. In Folge des geringeren Umsatzgrads herrschte im System ein höherer Wasserstoffpartialdruck und bedingte so höhere Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks führte dabei jeweils zu einer üblicherweise linearen Steigerung der Methanbildungsrate, wie es auch in dieser Arbeit im stofftransportlimitierten Regime beobachtet wurde. Jochum (2019) erhöhte den Wasserstoffpartialdruck außerdem über ein stark überstöchiometrisches Verhältnis der Eduktgase. Diese Option begünstigte über den höheren Wasserstoffpartialdruck zwar den Stofftransport, wirkte sich allerdings stark nachteilig auf die erreichbare Methankonzentration im Produktgas aus. Bei dem von Jochum (2019) untersuchten H_2 zu CO_2 -Verhältnis von 9:1 wurde eine maximale Methankonzentration von ca. 17 % erreicht. Wird eine hohe Methankonzentration im Produktgas gefordert, kann der Wasserstoffpartialdruck durch Erhöhung des Reaktordrucks gesteigert werden, wie von Seifert et al. (2014), Reuter (2015) und Hafenbradl (2016) gezeigt wurde. Verfahren zur biologischen Methanisierung, die in größerem Maßstab realisiert wurden, werden unabhängig vom Begasungsverfahren meist unter Druck betrieben. Der Druckbereich der Reaktoren liegt dabei bei bis zu 16 bar (Hafenbradl 2016, Burkhardt et al. 2015, Pacan 2019). Die dort veröffentlichten Daten legen nahe, dass die Erhöhung des Reaktordrucks der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit dient, jedoch eignen diese sich nicht zur Einordnung der dort realisierten Reaktionsbedingungen.

Verweilzeitverhalten und Rezirkulation

Die Qualitätsanforderungen an die Einspeisung von SNG in das Erdgasnetz setzen voraus, dass die Edukte der biologischen Methanisierung nahezu vollständig umgesetzt werden. Eine starke umsatzbedingte Volumenkompression bewirkt in diesem Zusammenhang, dass ein konstanter Stoffmengenstrom am Reaktorausstritt eine um ein Mehrfaches höhere Konzentration im Gesamtstrom besitzt als am Reaktoreingang. Unreagierte Eduktmoleküle wirken sich in diesem Prozess folglich viel stärker auf die erreichbare Methankonzentration aus als dies in einer vergleichbaren, volumenstabilen Reaktion der Fall wäre. In einem System mit Volumenkompression und einem Umsatzgrad von 0,98 würde durch eine Kurzschlussströmung, durch die 1 % des Eingangsstroms nicht zur Reaktion zur Verfügung steht, die Methankonzentration von ca. 91% auf 85 % verringert. Um dennoch die ursprüngliche Methankonzentration im Produktgas erzielen zu können, müsste die fluiddynamische Verweilzeit des Gases im Reaktor bei sonst gleichen Bedingungen etwa doppelt so hoch sein.

Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, können Fehlströmungen zu einer massiven Verringerung der *mbr* gegenüber dem idealen Reaktorverhalten führen. Die Vermeidung von Fehlströmungen der Gasphase nimmt in der biologischen Methanisierung daher eine zentrale Rolle ein. So könnten niedrige Methanbildungsraten gegebenenfalls nicht auf geringe Stofftransportraten, sondern auf Fehlströmungen, insbesondere Kurzschlussströmungen zurückzuführen sein. Die scheinbar geringen k_{La} -Werte von Jochum (2019) mit 28 1/h und Dietrich et al. (2017) mit 67 1/h wurden unter Umständen durch eine starke Kurzschlussströmung infolge der mangelnden Durchmischung bzw. Rezirkulation des Produktgases verursacht.

In den Experimenten in dieser Arbeit wurde eine nahezu ideale Durchmischung des Reaktors über die Rezirkulation der Gasphase erzielt. Wie die Ergebnisse zeigen, war die Rezirkulation des Gases dazu geeignet, Fehlströmungen, insbesondere durch Kurzschlussströmungen, gezielt zu vermeiden. Auch von Guiot et al. (2011) und Burkhardt (2012) wurde das Gas in den Reaktoren über entsprechende Pumpen im Kreis geführt, um unreagierte Moleküle wieder in den Reaktionsraum zurückzuführen. Technisch genutzte Rührwerke verfügen über integrierte Einrichtungen, um das Gas im Reaktorraum zu rezirkulieren (Ekato 2016). Jochum (2019) führte die Gasphase ebenfalls mittels einer Membranpumpe mit einer Rezirkulationsrate von etwa zehn im Kreis.

Ein fast vollständiger Umsatz der Edukte, wie zur Erzeugung von synthetischem Methan in Erdgasqualität gefordert wird, kann nur dann erreicht werden, wenn z.B. mit Hilfe der Rezirkulation eine praktisch ideale Verweilzeitverteilung erreicht wird. Bei derart hohen Umsätzen macht Methan einen Großteil des in der Rezirkulation bewegten Gasstroms aus. Mit zunehmender Rezirkulation wird jedoch auch der Aufwand zur Verdichtung der Gasphase erhöht, so dass in der technischen Umsetzung des Verfahrens ein Kompromiss zwischen Energiebedarf und Durchmischungsverhalten gefunden werden muss.

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass durch die gasseitige Kaskadierung der nahezu ideal durchmischten Reaktionskessel das Reaktorverhalten eine stärkere Rohrreaktorcharakteristik annimmt. Der Nachweis erfolgte sowohl in Versuchen zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens als auch in Versuchen mit Methansynthese. Die Kaskade stellte dabei eine effektive Möglichkeit dar, ohne die Erhöhung des Reaktordrucks gleichzeitig hohe Methankonzentrationen und Methanbildungsraten zu erzielen. In der drucklosen Kaskade von vier Reaktionskesseln wurde bei einem Umsatzgrad von 0,98 im Experiment die Methanbildungsrate erreicht, die im ideal durchmischten System mit einem Reaktordruck von 6 bar erzielt worden wäre. Gemäß der Modellierung kann die Methanbildungsrate in der Kaskadenschaltung bei einem konstantem Umsatzgrad von 0,98 bis etwa zum Achtfachen gesteigert werden. Entsprechend des Umsatzverhaltens einer Reaktion erster Ordnung wirkte sich die Rohrreaktorcharakteristik im stofftransportlimitierten Regime umso stärker positiv auf die Methanbildungsrate aus, je höher der Umsatzgrad war. Die Anwendung der Kaskadenschaltung erscheint daher gerade für die in der technischen Anwendung des Verfahrens geforderte hohe Gasqualität geeignet.

Von der Umsetzung einer Kaskade ist im Zusammenhang mit der biologischen Methanisierung bisher noch nicht berichtet worden. In den Rieselbettreaktoren von Savvas et al. (2017) und Strübing et al. (2017) bildete sich eine Rohrreaktorcharakteristik aus. Die Methanbildungsrate im Rieselbettreaktor von Strübing et al. (2017) liegt bei etwa gleichem Umsatzgrad um ca. das Sechsfache höher als die im ideal durchmischten Rieselbettreaktor von Burkhardt (2012). Das Verhältnis der Methanbildungsraten liegt damit in der Größenordnung, die auch in dieser Arbeit beim Übergang von vollständiger Durchmischung zur Rohrreaktorcharakteristik erzielt wurde. Die Anpassung des Verweilzeitverhaltens scheint demnach für die biologische Methanisierung auch auf andere Reaktortypen und Druckniveaus übertragbar.

Demgegenüber ist die Realisierung einer Reaktorkaskade mit einem höheren verfahrenstechnischen Aufwand verbunden. Dieser äußert sich nicht nur in höheren Investitionskosten zum Aufbau mehrerer Reaktoren mit den entsprechenden Einrichtungen zur Begasung, Durchmischung, Phasentrennung usw., sondern auch zur Sicherung anaerober Verhältnisse durch größere Oberflächen und einer höheren Anzahl von möglichen Störstellen (Baerns et al. 2013, Kraume 2012). Zudem nimmt die Komplexität der Steuerung der Reaktoren stark zu, da sich in allen Kesseln unterschiedliche Bedingungen für die Organismen ausbilden. Im Hinblick auf die technische Anwendung des Verfahrens scheint die Steigerung der Methanbildungsrate im Verhältnis zum technischen Aufwand bei einer Serienschaltung von vier Reaktionskesseln am größten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen auch, dass die Reaktion durch die starke umsatzbedingte Volumenkompression das Umsatzverhalten in Richtung einer scheinbar niedrigeren Reaktionsordnung verändert. Aufgrund der Volumenkompression stand der Reaktion eine höhere fluiddynamische Verweilzeit zur Verfügung. Diese kompensierte, insbesondere bei geringem Umsatzgrad, teilweise den Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit in Folge des geringer werdenden Wasserstoffpartialdrucks im stofftransportlimitierten Regime. Wird wegen des zunächst hohen Partialdrucks am Eingang einer Kaskade das stofftransportlimitierte Regime verlassen, geht die Reaktionskinetik in die nullte Ordnung über. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in diesem Fall kleiner als in einem System ohne Biomasselimitierung. Aufgrund der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich auch der positive Effekt der umsatzbedingten Volumenkompression auf die fluiddynamische Verweilzeit des Gases auch in den folgenden Kaskadenstufen. Das Verlassen der ersten Reaktionsordnung in Folge einer Überlastung der Biomasse kann so zu einer geringeren Methanbildungsrate führen. Das Verhalten ist damit mit dem Verhalten einer Reaktion mit negativer Reaktionsordnung vergleichbar. Insbesondere in Reaktoren mit starker Rohrreaktorcharakteristik hat dies zur Folge, dass eine Steigerung der Gasbelastung einen massiven Rückgang der Methankonzentration und der Methanbildungsrate verursachen kann, wenn dabei das stofftransportlimitierte Regime verlassen wird.

Das in dieser Arbeit erstellte Modell kann als Grundlage zur Übertragung des Laborprozesses in ein technisch anwendbares Verfahren dienen. Unter der Voraussetzung, dass auch bei höherem k_{LA}' -Wert ein transportlimitiertes Regime besteht und keine Beschleunigung des Stofftransports durch die Reaktion erfolgt, kann die Methanbildungsrate nach Formel (82) berechnet werden. Dazu soll ein k_{LA}' -Wert von 1200 1/h in einem ideal durchmischen Reaktor mit einem Umsatzgrad von 0,98 angenommen werden. Bei einer Gaszusammensetzung von 92 % Methan, 6 % Wasserstoff und 1,5 % CO_2 könnte so eine Methanbildungsrate von etwa $0,3 \text{ m}^3_{CH_4} \cdot \text{m}_L^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ erreicht werden. Dieser Wert zeigt, dass im Rührkessel auch bei starker Steigerung des k_{LA}' -Werts unter atmosphärischen Bedingungen keine hohen Methanbildungsraten realisiert werden können.

Zum Erzielen einer hohen Methanbildungsrate ist eine parallele Erhöhung des mittleren Wasserstoffpartialdrucks notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals eine Steigerung des mittleren Wasserstoffpartialdrucks durch eine Kaskadenschaltung mehrerer Reaktionskessel realisiert. Wie die Modellierung in dieser Arbeit gezeigt hat, liegt das maximale Verhältnis der Methanbildungsraten zwischen Kaskade und Rührkesselreaktor bei einem Umsatzgrad von 0,98 etwa im Faktor acht. Das technische System mit einem k_{LA}' -Wert von 1200 1/h würde auf diese Weise eine Methanbildungsrate von ca. $2,5 \text{ m}^3_{CH_4} \cdot \text{m}_L^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ erreichen.

In dieser Arbeit betrug die höchste realisierte Methanbildungsrate unter den genannten Bedingungen $1,4 \text{ m}^3_{CH_4} \cdot \text{m}_L^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Wie der Vergleich mit den Angaben der Literaturrecherchen aus Jochum (2019) und Strübing et al. (2019) zeigt, wurde in dieser Arbeit die höchste bislang bekannte Methanbildungsrate mit Erdgasqualität in Verfahren zur biologischen Methanisierung erreicht – in einem drucklos betriebenen System.

Zusammenfassung

1. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Strahldüsenreaktor entwickelt und betrieben, mit dem Wasserstoff und CO₂ mit Hilfe von methanogenen Mikroorganismen kontinuierlich zu Methan umgewandelt werden konnte. Ein elementares Ziel der Verfahrensentwicklung, das Erzielen von Erdgasqualität des synthetischen Methans, wurde erreicht.
2. Mit Hilfe einer Ejektordüse wurde eine Rezirkulation der Gasphase innerhalb des Reaktors realisiert, mit der eine nahezu ideale Durchmischung der Gasphase im Reaktor erzielt wurde.
3. Durch die Einstellung des Verweilzeitverhaltens in einer Reaktorkaskade von bis zu vier Kesseln wurde die volumenspezifische Methanbildungsrate bei gleichzeitig hohen Methankonzentrationen im Produktgas um das Sechsfache gegenüber dem ideal durchmischten System gesteigert.
4. Es konnte ein mathematisches Modell entwickelt werden, das in der Lage ist, die Makrokinetik der biologischen Methanisierung zu beschreiben. In Erweiterung zum bisherigen Stand des Wissens wurden die beiden wesentlichen Teilprozesse, Stofftransport des Wasserstoffs aus der gasförmigen in die flüssige Phase und mikrobieller Umsatz der Edukte in einem gemeinsamen Modell zusammengefasst und ihre Wechselwirkung beschrieben.
5. Das Umsatzverhalten im Reaktor wurde im Rahmen der Modellierung, unter Berücksichtigung der umsatzbedingten Volumenkompression für eine ideale Durchmischung und in einer Reaktorkaskade abgeschätzt.
6. Die Ergebnisse der Modellierung von Reaktionskinetik und Umsatzverhalten wurden mit Hilfe experimenteller Untersuchungen mit hoher Genauigkeit nachvollzogen.
7. In den Versuchen wurde mit $1,4 \text{ m}^3_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}_L^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ die höchste bislang bekannte Methanbildungsrate bei gleichzeitiger Realisierung von Erdgasqualität im Produktgas erzielt.

6 Literaturverzeichnis

Abdel Azim, Annalisa; Pruckner, Christian, Kolar, Philipp; Taubner, Ruth-Sophie; Fino, Debora, Saracco, Guido; Sousa, Filipa L.; Rittmann, Simon K.-M.R. (2017): The physiology of trace elements in biological methane production. *Bioresource Technology* 241, Pp. 775 – 785; Elsevier; Amsterdam, Niederlande

Bär, Katharina; Mörs, Friedemann; Götz, Manuel; Graf, Frank (2015): Vergleich der biologischen und katalytischen Methanisierung für den Einsatz bei PtG-Konzepten gwf Gas, *Erdgas* 07/2015

Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hinrichsen K.-O.; Hofmann H.; Onken U.; Palkovits R.; Renken, A. (2013): Technische Chemie (2. Auflage); Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland

Bernacchi, Sébastien; Weissgram, Michaela; Wukovits, Walter; Herwig, Christoph (2014): Process efficiency simulation for key process parameters in biological methanogenesis. *AIMS Bioengineering* Vol. 1, Issue 1, Pp. 53 – 71.

Bernacchi, Sébastien; Herwig, Christoph (2016): Challenges and Solutions for Development of Gas Limited Bioprocesses Illustrated By the Biological Methane Production (BMP) Process Development. *Current Biochemical Engineering*, Pp. 1 – 12. Schardscha, Vereinigte Arabische Emirate: Bentham Science Publishers

Bey, Oliver, Harbou von Erik (2021): Einfluss der Wechselwirkung von Reaktion und Fluidynamik auf das Verhalten von Strahlschlaufenreaktoren, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 93, Issue 1-2, pp. 191-200, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland

Blenke, H.; Bohner, K.; Schuster, S. (1965): Beitrag zur optimalen Gestaltung chemischer Reaktoren. *Chemie-Ingenieur-Technik*, Nr. 3; Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland

Boone, David R. (2015): Methanobacterium; *Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria*

Brunner, Matthias (1987): Anaerober mikrobieller Abbau von 3-Chlor-Benzoesäure zu Biogas, Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Düsseldorf

Brunner, Matthias (2013): Verfahren zur Biomethanisierung von H₂ und CO₂, EP3013937A1, 28.06.2013

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (2010): Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung, Berlin

Bundesregierung (2019): Klimaschutzprogramm 2030 der Bundesregierung zur Umsetzung des Klimaschutzplans 2050, Stand 08.10.2019, <https://www.bundesregierung.de/resource/blob/975232/1679914/e01d6bd855f09bf05cf7498e06d0a3ff/2019-10-09-klimamassnahmen-data.pdf?download=1>, online abgerufen am 13.10.2019

Bundesregierung (2020): Beschlussempfehlung des Ausschusses für Wirtschaft und Energie zum Entwurf eines Gesetzes zur Änderung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes und weiterer energierechtlicher Vorschriften, Drucksache 19/25302. 15.12.2020

Burkhardt, Marko (2012): Die Leistungsfähigkeit anaerober Rieselbettreaktoren zur Methanisierung flüssiger und gasförmiger organischer Verbindungen durch biofilmgebundene methanogene Archaeen, Dissertation, Universität Cottbus

Burkhardt, Marko; Busch, Günter (2013): Methanation of hydrogen and carbon dioxide. Applied Energy 111, Pp. 74 – 79; Elsevier; Amsterdam, Niederlande

Burkhardt, Marko; Koschack, T.; Busch, G. (2015): Biocatalytic methanation of hydrogen and carbondioxide in an anaerobic three-phase system. Bioresource Technology 178, Pp. 330 – 333; Elsevier; Amsterdam, Niederlande

Burkhardt, Marko; Buschmann-Kosel, Jeanette; Tietze, Michael; Hilse, Hagen (2018): Biologische Methanisierung im Rieselbettverfahren- Leistungs- und Flexibilitätsnachweis im Technikumsmaßstab, energie wasser-praxis 8/2018

Chmiel, Horst (2011): Bioprozesstechnik, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag; Heidelberg, Deutschland

Choi, Keun Ho (1993): Circulation Liquid Velocity, Gas Holdup and Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in External-Loop Airlift Reactors. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 56, Pp. 51 – 58, Great Britain

Cholette A.; Cloutier, Leonce (1959): Mixing Efficiency Determinations for Continuous Flow Systems. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Pp. 105 – 112

Cholette, A.; Blanchet, J.; Cloutier, Léonce (1960) Performance of Flow Reactors at Various Levels of Mixing. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Pp. 1 – 18

Christen, Daniel S. (2005): Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik, Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure; Springer; Berlin, Deutschland

Chua, H.B.; Robinson, J. P. (1983): Formate-limited growth of Methanobacterium formicum in steady-state cultures , Archives of Microbiology 135 pp. 158-160, Springer-Verlag

Cramers, P.H.M.R.; Beenackers, A.A.C.M.; van Dierendonck, L.L. (1992): Hydrodynamics and Mass Transfer Characteristics of a loop-venturi Reactor with a Downflow Liquid Jet

Ejector. Chemical Engineering Science Vol. 47, No. 13/14; Pp. 3557 – 3564. Oxford, Great Britain: Pergamon Press

Daniels, L.; Fuchs, G.; Thauer, R.K.; Zeikus, J.G. (1977): Carbon Monoxide Oxidation by Methanogenic Bacteria, Journal of Bacteriology, Vol. 132, No. 1, Pp. 118 – 126

Daniels, Lacy; Sparling, Richard; Sprott, Dennis G. (1984): The bioenergetics of methanogenesis, Biochemica et Biophysica Acta 768, Pp. 113 – 163

De Ory, I.; Romero, L. E.; Cantero, D. (1999): Laboratory scale equipment for the determination of k_{LA} in bio-reactors. Bioprocess Engineering 20, Pp. 73 – 75; Springer; Berlin, Deutschland

de Poorter, Linda; Geerts, Wim J.; Keltjens, Jan T. (2007): Coupling of Methanothermobacter thermoautotrophicus Methane Formation and Growth in Fed-Batch and Continuous Cultures under Different H₂ Gassing Regimens, Applied and Environmental Microbiology, Vol. 73, No. 3, p. 740–749,

Deckwer, Wolf-Dieter (1980): Bioreaktoren – derzeitiger Stand und erkennbare Entwicklungen, Chemie Ingenieur Technik, 60, Nr. 8, pp. 583-590, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland

Dietrich, Ronny; Manig, Robert; Birkner, Christoph; Eler, Ronny; Krause, Hartmut (2017): Energy-efficient conversion of green hydrogen and carbon dioxide to methane, International Gas Union Research Conference, Rio de Janeiro, Brasilien

Doraiswamy, L. K.; Sharma, M. M. (1984): Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design, Volume 2; John Wiley & Sons, Inc.; United States of America

Draxler, Josef, Siebenhofer, Matthäus (2014): Verfahrenstechnik in Beispielen, Springer Vieweg, Wiesbaden, Deutschland

Dreimann, Jens; Behr, Arno; Vorholt, Andreas J. (2020): Reaktoren für Fluid-Fluid-Reaktionen: Strahldüsenreaktoren in Handbuch Chemische Reaktoren, Springer Verlag, Deutschland

Ekato (2016): Kombibegasung Ekato Rühr- und Mischtechnik GmbH, Schopfheim, Deutschland

Emig, Gerhard; Klemm, Elias (2017): Chemische Reaktionstechnik, (6. Auflage); Springer; Berlin, Deutschland

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2013): Leitfaden Biogas (6. Auflage). Gülzow, Deutschland

Fitzer, Erich; Fritz, Werner; Emig, Gerhard (1989): Technische Chemie, Einführung in die Chemische Reaktionstechnik (4. Auflage). Berlin, Deutschland: Springer

Goedeke Sven-Erek (2008): Verweilzeitanalyse von chemischen Reaktoren; Verlag Dr. Müller; Saarbrücken, Deutschland

Götz, Manuel; Lefebvre, Jonathan; Mörs, Friedemann; McDaniel Koch, Amy; Graf, Frank; Bajohr, Siegfried; Reimert, Rainer; Kolb, Thomas (2016): Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy* 85, Pp. 1371 – 1390; Elsevier; Amsterdam, Niederlande

Gerstenberg, Helmut (1979): Blasensäulen-Reaktoren, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 51 Nr. 3, pp. 208-216, Wiley-Verlag, Weinheim, Deutschland

Graf, Frank; Krajete, Alexander; Schmack, Ulrich (2014): Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei Power-to-Gas-Konzepten, Bonn, Deutschland: DVGW

Grepmeier, Martin (2002): Experimentelle Untersuchungen an einer zweistufigen fuzzy-geregelten anaeroben Abwasserreinigungsanlage mit neuartigem Festbettmaterial, Dissertation, Technische Universität München, München, Deutschland

Gruhn, G.; Fratzscher, W.; Krug, H.; Schubert, M.; Schulze, R.; Militzer, K.-E. (1974): *Reaktionstechnik I* (1. Auflage); Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig, Deutschland

Guiot, Serge; Cimpoia Ruxandra; Carayon Gael (2011): Potential of Wastewater-Treating Anaerobic Granules for Biomethanation of Synthesis Gas, *Environmental Science and Technology*, 45, 5

Hafenbradl, Doris (2016): Biological Methanation Processes, European PowertoGas Platform: Second Meeting 2016

Hass, Volker; Pörtner, Ralf (2009): *Praxis der Bioprozesstechnik mit virtuellem Praktikum*, (2. Auflage); Springer; Berlin, Deutschland

Hertwig, Klaus; Martens, Lothar (2007): *Chemische Verfahrenstechnik*, München Deutschland: Oldenbourg Wissenschaftsverlag

Jee, Hae Sung; Yano, Takuo; Nishio, Naomichi; Nagai, Shiro (1987): Biomethanation of H₂ and CO₂ by *Methanobacterium thermoautotrophicum* in Membrane and Ceramic Bioreactors. *Journal of Fermentation Technology* Vol. 65, No. 4, Pp. 413 – 418.

Jensen, Mads Bjørnkjær; Kofoed, Michael Vedel Wegener; Fischer, Keelan; Voigt, Vinther, Niels; Agneessens, Laura Mia; Batstone, John, Damien, Ottosen, Lars Ditlev

Mørck (2017): Venturi-type injection system as a potential H₂ mass transfer technology for full-scale in situ biomethanation, Applied Energy 222 2018, Pp, 840 – 846

Jochum, Oliver (2015): Biologische Methanisierung: Untersuchung der Umsatzraten unter variierenden Betriebsparametern, OTTI-Fachforum, Regensburg

Jochum, Oliver (2019): Experimentelle und modellhafte Betrachtung der Stofftransportvorgänge der biologischen Methanisierung vor dem Hintergrund einer Power-to-Gas-Anwendung als Energiespeicheroption, Dissertation, Oberhausen, Deutschland: Verlag Karl Maria Laufen

Jud, G; Schneider, K; Bachofen, R (1997): The role of hydrogen mass transfer for the growth kinetics of Methanobacterium thermoautotrophicum in batch and chemostat cultures, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology 19. Pp 246 – 251

Karadagli, Fatih; Rittmann, Bruce (2006): A mathematical model for the kinetics of Methanobacterium bryantii M.o.H. considering hydrogen thresholds, Biodegradation, Vol. 18, pp. 453-464, Springer Science+Business Media

King, Luis Roberto; Palmer, Harvey (1989): Interfacial Adsorption of Microorganisms and its Effect on Oxygen Absorption by Fermentation Broths, Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 20/21, pp. 403- 419

Klasson, K.T.; Cowger J.P; Ko, C.W.;Vega, J.L.; Clausen, E. C.; Gaddy, J. L. (1990): Methane production from synthesis gas using a mixed culture of *R. rubrum* M. barkeri, and *M. formicicum*, Applied Biochemistry and Biotechnology 24, Pp. 317 – 328

Kögl, Bernd; Moser, Franz (1981): Grundlagen der Verfahrenstechnik, Springer Verlag, Wien GmbH, Österreich

Koschany, Franz Bernhard (2016): Experimentelle Studien zur Methanisierung von CO₂ auf Nickelkatalysatoren, Dissertation, TU München

Kotsyurbenko, Oleg R.; Glagolev, Michail V.; Nozhevnikova, Alla N.; Conrad, Ralf (2001): Competition between homoacetogenic bacteria and methanogenic archaea for hydrogen at low temperature, FEMS Microbiology Ecology Vol. 38 pp. 153-159, Elsevier, Amsterdam, Niederlande

Kögl, Bernd; Moser, Franz (1981): Grundlagen der Verfahrenstechnik, Springer-Verlag, Wien GmbH

Kraume, Matthias (2012): Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik, Grundlagen und apparative Umsetzungen; Springer; Berlin, Deutschland

Krieg, Andreas; Fischer, Torsten (2008): Aktueller Status und Markperspektiven der Biogasadditive, Forum Biogasadditive 2008, Mainz

Kristjansson, Jakob; Schönheit, Peter; Thauer, Rudolf (1982): Different K_s Values for Hydrogen of Methanogenic Bacteria and Sulfate Reducing Bacteria: An Explanation for the Apparent Inhibition of Methanogenesis by Sulfate, Archives of Microbiology, 131, pp. 278-282, Springer Verlag

Last, Wolfgang; Stichlmair, Johann (2000): Bestimmung der Stoffübergangparameter mit Hilfe chemischer Absorptionen. Chemie Ingenieur Technik Vol. 72, Issue 11, Pp. 1362 – 1366, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland

Lee, Jun. Chul; Kim Jae Hyung; Chang, Won Seok; Pak, Daewon (2012): Biological conversion of CO₂ to CH₄ using hydrogenotrophic methanogen in a fixed bed reactor, Chemical Technology and Biotechnology Vol. 87, Issue 6, pp. 844-847, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland

Lemmer, Andreas; Ullrich, Timo (2018): Effect of Different Operating Temperatures on the Biological Hydrogen Methanation in Trickle Bed Reactors. Energies, Energies 11, P. 1344

Leonzio, Grazia (2016): Process analysis of biological Sabtier reaction for bio-methane production. Chemical Engineering Journal 290, Pp. 490 – 498; Elsevier; Amsterdam, Niederlande

Linek, V; Benes, P. (1977): Second Response: Enhancement of Oxygen Absorption in Biological Systems, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 19, pp. 565- 573

Martin Matthew R.; Fornero Jeffrey J.; Stark, Rebecca; Mets Laurens; Angenent LARGUS T. (2013): A Single-Culture Bioprocess of Methanothermobacter thermoautotrophicus to Upgrade Digester Biogas by CO₂-to-CH₄ Conversion with H₂, Archea Volume 2013

Madigan, Michael T.; Martinko, John M.; Stahl David A.; Clark, David P. (2013): Brock Mikrobiologie, Pearson, Deutschland

Mörs, Friedemann; Graf, Frank; Kolb, Thomas (2019): Reaktoren für Dreiphasen-Reaktionen: Suspensionsreaktoren, Handbuch Chemische Reaktoren, Pp.1 – 32; Springer; Berlin, Deutschland

Moser, Anton (2014): Bioprozesstechnik, Springer; Wien, Österreich

Müller-Erlwein, Erwin (2015): Chemische Reaktionstechnik, Springer Spektrum, Wiesbaden, Deutschland

Nagel, O.; Kürten, H.; Sinn, R. (1970): Strahldüsenreaktoren, Teil I: Die Anwendung des Ejektorprinzips zur Verbesserung der Gasabsorption in Blasensäulen. Chemie-Ingenieur-Technik, Nr. 7, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland

Nagel, Otto; Hegner, Bernd; Kürten, Heribert (1978): Kriterien für die Auswahl und die Auslegung von Gas/Flüssigkeits-Reaktoren, Chemie Ingenieur Technik 50, Nr. 12, Pp. 934 – 944, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland

Neubeck, Anna; Sjöberg, Susanne; Price, Alex; Callac, Nolwenn; Schnürer, Anna (2016): Effect of Nickel Levels on Hydrogen Partial Pressure and Methane Production in Methanogens, PLoS ONE 11(12): e0168357.

Nitschke-Kowksy, Petra; Schenk, Joachim; Schley, Peter; Altfeld, Klaus (2012): Gasbeschaffenheiten in Deutschland, gwi gaswärme international, Ausgabe 06

Otten, Karen Eva (2007): Auslegung eines Strömungsreaktors mit keramischen Monolithen zur Sauerstoffversorgung von immobilisierten aeroben Mikroorganismen, Dissertation, Aachen, Deutschland

Pacan, Benjamin (2017): Vorstellung Energiepark Pirmasens-Winzeln, Bioraffineriekonzept des PFI und Sektorenkopplung in der Stadt Pirmasens

Pacan, Benjamin (2019): Biologische Wasserstoffmethanisierung zur Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität, Biogas Infotage, Ulm, Deutschland

Paynter, M. J. B.; Hungate R. E. (1968): Characterization of Methanobacterium mobilis, sp. n., Isolated from the Bovine Rumen, Journal of Bacteriology, Vol. 5. No. 5, Pp. 1943 – 1951

Peillex, Jean-Paul; Fardeau, Marie-Laure; Boussand, Robert; Navarro Jean-Marie; Belaich Jean-Pierre (1988): Growth of Methanococcus thermolithotrophicus in batch and continuous culture on H₂ and CO₂: influence of agitation, Applied Microbiology and Biotechnology Vol. 29, pp. 560–564, Springer Verlag

Phillips, John R.; Clausen, Edgar C.; Gaddy, James L. (1994): Synthesis Gas as a Substrate for the Biological Production of Fuels and Chemicals, Applied Biochemistry and Biotechnology Vol. 45/46, pp. 145-157

Poughon, L.; Duchez, D.; Cornet, J.F.; Dussap, C.G. (2003): k_{La} determination: comparative study for a gas mass balance method. Bioprocess and Biosystems Engineering, Pp. 341 – 348; Springer; Berlin, Deutschland

Rachow Fabian (2017): Prozessoptimierung für die Methanisierung von CO₂, Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg

Reschetilowski, W. (2020): Handbuch Chemische Reaktoren, Springer-Verlag GmbH Deutschland

Reuter, Monika (2015): Projekt BioPower2Gas – Die erste biologische Methanisierungsanlage zur Erzeugung von Biokraftstoff, OTTI Fachforum, Regensburg, Deutschland

Rittmann, Simon K.-M.R.; Seifert, Arne H.; Bernacchi, Sébastien (2018): Kinetics, multivariate statistical modelling, and physiology of CO₂-based biological methane production. Applied Energy 216, Pp. 751 – 760. Elsevier, Amsterdam, Niederlande

Rosenwinkel, Karl-Heinz; Kroiss, Helmut; Dichtl, Norbert; Seyfried Carl-Franz; Weiland, Peter (2015): Anaerobtechnik; Springer; Berlin, Deutschland

Sahm, Herrmann (1981): Biologie der Methanbildung, Chemie Ingenieur Technik, Vol. 51 Issue 11, pp. 854-863

Sander, R. (2015): Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent, Atmospheric Chemistry and Physics 15; Pp. 4399 – 4981

Savvas, Savvas; Donnelly, Joanne; Patterson, Tim; Chong, Zyh S.; Esteves, Sandra R. (2017): Biological methanation of CO₂ in a novel biofilm plug-flow reactor: A high rate and low parasitic energy process, Applied Energy 202, Pp. 238 – 247, Elsevier; Amsterdam, Niederlande

Schäffer, Johannes; Ortloff, Felix; Graf, Frank; Lubenau, Udo; Eler, Ronny; Senner Janina; Imberg, Caroline (2019): CO₂ aus dem Energie- und Industriesektor zur Einkopplung in Power-To-Gas-Prozesse, energie wasser-praxis, 6/7 2019, Bonn

Schauer, Neil; Ferry, James, G. (1980): Metabolism of Formate in Methanobacterium formicicum, Journal of Bacteriology, Vol. 142, No.3, pp. 800-807

Schauer, Neil; Brown, David; Ferry, James (1982): Kinetics of Formate Metabolism in Methanobacterium formicicum and Methanospirillum hungatei, Applied And Environmental Microbiology, Vol. 4, No.3, pp. 549-554

Schenuit, Carolin; Heuke, Reemt; Paschke, Jan (2016): Potenzialatlas Power to Gas, Berlin, Deutschland: Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena)

Schill, W. M. van Gulik, D. Voisard, and U. von Stockar (1996): Continuous Cultures Limited by a Gaseous Substrate: Development of a Simple, Unstructured Mathematical Model and Experimental Verification with *Methanobacterium thermoautotrophicum*. Biotechnology and Bioengineering Vol. 51, Pp. 645 – 658; John Wiley & Sons, Inc.; United States of America

Schönheit, Peter; Moll, Johanna; Thauer, Rudolf K. (1980): Growth Parameters of *Methanobacterium thermoautotrophicum*. Archives of Microbiology Vol. 127; Springer; Berlin, Deutschland

Schwister, Karl (2007): Taschenbuch der Verfahrenstechnik, 3 Auflage: Hanser: Leipzig, Deutschland

Seifert; A. H.; Rittmann, S.; Herwig C. (2014): Analysis of process related factors to increase volumetric productivity and quality of biomethane with *Methanothermobacter marburgensis*. Applied Energy 132, Pp. 155 – 162.; Elsevier; Amsterdam, Niederlande

Siebenhofer, Matthäus; Zapfel, Wilhelm; Vorbach, Martin; Kracker-Sammler, Gunther (2005): Absorption von Sauerstoff mit chemischer Reaktion, Chemie Ingenieur Technik, Vol. Nr. 7, pp. 887-898, Wiley-VCH Verlag, Weinheim. Deutschland

Siegemund, Stefan; Trommler Marcus; Kolb, Ole; Zinnecker Valentin; Schmidt, Patrick, Weindorf, Werner; Dr. Zittel, Werner; Raksha, Tetyana; Zerhusen, Jan (2017): The potential of electricity-based fuels for low-emission transport in the EU, Berlin, Deutschland: Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena)

Sittig, Wolfgang; Heine, Helmut (1977): Erfahrungen mit großtechnisch eingesetzten Bioreaktoren, Chemie Ingenieur Technik, 49, 8 Pp. 595-678, Wiley-VCH Verlag, Weinheim. Deutschland

Sluyter, Gerrit (2019): Entwicklung und Charakterisierung einer fermentativen Oxidation von Butan im Blasensäulenreaktor, Dissertation, Technische Universität Hamburg, Deutschland

Sprehe, Matthias; Mudimu, Aime Ompe; Gaddis, Edward Schafik; Kim, Soo-Myung (1999): Einfache Messmethode zur Bestimmung des lokalen Gasgehaltes in turbulenten Zweiphasenströmungen. Chemie Ingenieur Technik 71, Pp. 477 – 480; Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland

Sprott, G. Dennis; Shaw, Kathleen M.; Jarrell, Ken F. (1984): Ammonia/Potassium Exchange in Methanogenic Bacteria. The Journal of Biological Chemistry Vol. 259, Pp. 12602 – 12608 The American Society of Biological Chemists, Inc.; United States of America

Sterner, Michael (2017): Energiespeicher – Bedarf, Technologie, Integration; Springer; Berlin, Deutschland

Strübing, Dietmar; Huber, Bettina; Lebuhn, Michael; Drewes, Jörg E.; Koch, Konrad (2017): High performance biological methanation in a thermophilic anaerobic trickle bed reactor. Bioresource Technology 245, Pp. 1176 – 1183; Elsevier; Amsterdam, Niederlande

Strübing, Dietmar; Moeller, Andreas B.; Mößnang, Bettina; Lebuhn, Michael; Drewes, Jörg E.; Koch, Konrad (2018): Anaerobic thermophilic trickle bed reactor as a promising technology for flexible and demand-oriented H₂/CO₂ biomethanation, *Applied Energy* 232, Pp 543-554; Elsevier; Amsterdam, Niederlande

Strübing, Dietmar; Drewes, Jörg E.; Koch, Konrad (2019): Betriebserfahrungen mit der BHM im Rieselbettverfahren unter thermophilen Bedingungen, *Biogas Infotage*, Ulm, Deutschland

Thauer, Rudolf K.; Kaster, Anne-Kristin; Seedorf, Henning; Buckel, Wolfgang; Hedderich, Reiner (2008): Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation. *Nature Reviews Microbiology* 6, Pp. 579 – 591

Thema, Martin; Weidlich, Tobias; Hörl, Manuel; Bellack, Annett; Mörs, Friedemann; Hackl, Florian; Kohlmayer, Matthias; Gleich, Jasmin; Stabenau, Carsten; Trabold, Thomas; Neubert, Michael; Ortloff, Felix; Brotsack, Raimund; Schmack, Doris; Huber, Harald; Hafenbradl, Doris; Karl, Jürgen; Sterner, Michael (2019): Biological CO₂-Methanation: An Approach to Standardization. *Energies*, Pp. 1 – 32

Tsao, Geroge T. (1968): Simultaneous Gas-Liquid Interfacial Oxygen Absorption and Biochemical Oxidation, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 12. pp. 51-61

Tsao, Geroge T. (1970): Oxygen Absorption in Microbiological Systems of Zero Order Reaction Rate, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 10. pp. 765-785

Ullrich, Timo; Lindner, Jonas; Bär, Katharina; Mörs, Friedemann; Graf, Frank; Lemmer, Andreas (2018): Influence of operating pressure on the biological hydrogen methanation in trickle-bed reactors. *Bioresource Technology* 247, Pp. 7 – 13; Elsevier; Amsterdam, Niederlande

Vintiloiu, Anca; Boxriker, Maike; Lemmer, Andreas; Oechsner, Hans; Jungbluth, Thomas; Mathies, Edmund; Ramhold, Dietmar (2013): Effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on the bioavailability of trace elements during anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal* 223, Pp. 436 – 441; Elsevier; Amsterdam, Niederlande

Weiland, Peter (2003): Biologie der Biogaserzeugung, *ZNR Biogastagung*, Bad Sassen-dorf-Ostinghausen

Weiß, Siegfried; Berghoff, Wolfgang; Grahn, Eberhardt; Gruhn, Günter; Güsewell, Manfred; Plötner, Werner; Robel, Heinz; Schubert, Manfred (1987): Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 5 Chemische Reaktoren (1. Auflage); Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig, Deutschland

Winkler, Lena (2017): Einfluss des Verweilzeitverhaltens auf die biologische Methanisierung, Master-Thesis an der htwsaar: Saarbrücken, Deutschland

Wise, D. L.; Clooney C. L.; Augenstein D. C (1978): Biomethanation: Anaerobic Fermentation of CO₂, H₂ and CO to Methane, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. XX, pp. 1153-1172, John Wiley & Sons,

Wu, Wei-Min; Hickey, Robert; Jain, Mahendra; Zeikus, J. Gregory (1993): Energetics and regulations of formate and hydrogen metabolism by *Methanobacterium formicicum*, *Archives of Microbiology*, Vol. 159, 57-65, Springer Verlag

Zabranska, Jana; Pokorna, Dana (2018): Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens, *Biotechnology Advances*; Elsevier; Amsterdam, Niederlande