



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 16 890 T2** 2004.07.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 864 540 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 16 890.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 301 863.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **12.03.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.09.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.08.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C02F 3/10**

C12N 11/08, C08F 26/02

(30) Unionspriorität:

6126997 14.03.1997 JP

(73) Patentinhaber:

Nisshinbo Industries, Inc., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Ullrich & Naumann, 69115 Heidelberg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

Sato, Takaya, Adachi-ku, Tokyo, JP; Uehara, Tsutomu, Adachi-ku, Tokyo, JP; Yoshida, Hiroshi, Adachi-ku, Tokyo, JP

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Durchführung einer biokatalytischen Reaktion**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasserabsorptionsgel-Trägermaterial, welches einen Biokatalysator, wie z. B. eine Tier- oder Pflanzenzelle, einen Mikroorganismus oder einen Protozoen bindet und immobilisiert und als ein Bioreaktor (immobilisierter Biokatalysator) für die Herstellung einer Substanz, eine Behandlung, um eine schädliche Substanz unschädlich zu machen, die Behandlung von Ölabbfällen, die Behandlung von Schmutzwasser, die Desodorierung und dergleichen verwendet wird.

[0002] Die in Bioreaktoren verwendeten Trägermaterialien werden grob in poröse Trägermaterialien und Gelmaterialien (nicht porös) aufgegliedert. Die porösen Trägermaterialien umfassen poröse Polyurethankörper, poröse Zellulosekörper, poröse Polypropylenkörper, formale poröse Polyvinylkörper, poröse Keramikkörper und dergleichen.

[0003] Diese Trägermaterialien weisen einen großen Oberflächenbereich auf, da sie porös sind, und werden in vielen Fällen mit an den Oberflächen ihrer Poren gebundenen und immobilisierten Tier- oder Pflanzenzellen, Mikroorganismen oder Protozoen verwendet.

[0004] Da poröse Polyurethan- und Polypropylenkörper hydrophobisch sind, sind sie jedoch minderwertig in der Fließfähigkeit im Wasser und schwierig einen Biokatalysator, wie z. B. eine Tier- oder Pflanzenzelle, einen Mikroorganismus oder einen Protozoen zu binden. Poröse Zellulosekörper weisen eine kurze Lebensdauer auf, da sie von Mikroorganismen zerfressen werden.

[0005] Formal poröse Polyvinylkörper weisen solch einen Mangel auf, so dass ihre industriellen Herstellungsverfahren bis jetzt noch nicht etabliert sind. Keramiken können aufgrund ihrer hohen spezifischen Massen nicht im Wasser zirkuliert werden, und infolgedessen sind deren Verwendungen eingeschränkt.

[0006] Die Gelträgermaterialien umfassen ein Polyacryl-Gelträgermaterial, ein Polyethylenglykol-Gelträgermaterial, ein Polyvinylalkohol-Gelträgermaterial, ein Alginsäure-Gelträgermaterial und dergleichen. Diese Gelträgermaterialien werden im Allgemeinen mit Tier- oder Pflanzenzellen, Mikroorganismen, Protozoen oder dergleichen einschließlich einer Immobilisierung im Gel verwendet. Sie können aber auch mit an den Oberflächen ihrer Gele gebundenen und immobilisierten Tier- oder Pflanzenzellen, Mikroorganismen, Protozoen und dergleichen verwendet werden.

[0007] Obwohl diese Gelträgermaterialien einen hohen Feuchtigkeitsgehalt aufweisen, weisen sie eine hohe Affinität zu lebenden Organismen auf, mit Ausnahme von aus Acrylamiden synthetisierten, Zytotoxizität aufweisenden Polyacrylamid-Gelträgermaterialien, und stellen eine ideale Lebensumgebung für Tier- und Pflanzenzellen, Mikroorganismen und Protozoen bereit. Auf der anderen Seite sind die meisten von ihnen aufgrund ihres hohen Feuchtigkeitsgehalts minderwertig in der physikalischen Festigkeit und werden sehr wahrscheinlich in einem Reaktionsbehälter eines Schmutzwasserbehandlungssystems oder dergleichen während der Verwendung abgenutzt oder zerfallen.

[0008] Die bisher bekannten Gelträgermaterialien umfassen die obigen Trägermaterialien, fallen unter die Kategorie der thermisch härtbaren Niedrigtemperatur-Aushärtung, der Ionen vernetzten und der lichterhärtbaren organischen Polymerzusammensetzungen und werden durch eine Reaktion durch Gelierung eines im Wasser gelösten reaktiven Monomers erhalten.

[0009] Diese Trägermaterialien müssen kubisch, kugel- oder scheibenartig mit einem Durchmesser von mehreren Millimetern geformt sein, um einen großen Oberflächenbereich zu erhalten. Die am häufigsten verwendeten herkömmlichen Mittel, um dieses zu erzielen, umfassen eines, in welchem ein Wasser enthaltendes und aufgequollenes Gel geschnitten ist, eines, in welchem eine wässrige Lösung eines Monomers in eine einen Durchmesser von mehreren Millimetern aufweisende Kugelform mittels einer Reaktion geliert ist, und dergleichen. Als ein Ergebnis sind die konventionellen Verfahren zur Herstellung von Gelträgermaterialien sehr kompliziert, benötigen eine lange Zeit und sind teuer. Des Weiteren ist es schwierig, eine große Menge des Gels herzustellen. Aus diesen Gründen wird es betrachtet, dass ein Bioreaktor, der ein Gelträgermaterial verwendet, kaum verbreitet ist.

[0010] Die EP 0 473 881 A offenbart ein vernetztes N-Vinyl-carboxamid-Harz, das einen Wasserabsorptionskoeffizienten von mehr als 7000% aufweist.

[0011] Die japanische Patentanmeldung Nr. 8182494 offenbart ein N-Vinylacetamid-Polymer und dessen Verwendung in einem festen Kulturmedium.

[0012] In Chemical Abstracts (Vol: 124, No. 24, 10th June 1996) ist ein Polymer offenbart, welches einen Wasserabsorptionskoeffizienten zwischen 200 und 450% aufweist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Trägermaterial für einen Bioreaktor, welches aus einem Wasserabsorptionsgel eines vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzes zusammengesetzt ist, welches einen großen Feuchtigkeitsgehalt und eine exzellente physikalische Festigkeit aufweist, nicht durch Mikroorganismen zerfressen wird und leicht im industriellen Maßstab massenproduzierbar ist.

[0014] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben intensive Studien durchgeführt, um den obigen Gegenstand zu erhalten und haben die wie in den angehängten Ansprüchen definierte Erfindung erreicht.

[0015] Obwohl das Trägermaterial für den Bioreaktor, welches aus einem Wasserabsorptionsgel eines vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzes zusammengesetzt ist, einen hohen Feuchtigkeitsgehalt aufweist, adsorbiert es Tier- und Pflanzenzellen, Mikroorganismen und Protozoen, ohne deren physiologische Aktivität zu reduzieren, und wird aufgrund seiner hohen Abnutzungsfestigkeit und hydrophilen Natur selten durch Mikroorganismen zerfressen.

[0016] Das in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung für ein Wasserabsorptionsgelträgermaterial für einen Bioreaktor verwendete vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterialkugeln ist ein wasserfreies Harzpartikel, welches ein Wasserabsorptionsgel durch Aufnahme einer großen Menge Wasser bilden kann, und ist vorteilhaft beim Transport und der Lagerung. Das Harzmaterialkugeln weist ein stabiles Gelatierungsvermögen in einer salzigen Lösung oder in einem organischen Lösungsmittel in einem weiten pH-Bereich und einem weiten Temperaturbereich auf.

[0017] Wenn des Weiteren das aus einem Wasserabsorptionsgel eines vernetzten Vinyl-carboxamid-Harzmaterials (kann im Weiteren als "Wasserabsorptions-Gelträgermaterial" hiernach bezeichnet werden) zusammengesetzte Trägermaterial für den Bioreaktor oder der Bioreaktor unter Verwendung der vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterialkugeln verwendet wird, kann die Agitationseffizienz eines Reaktionsbehälters eines Schmutzwasserbehandlungssystems oder dergleichen und die Dichten der Tier- oder Pflanzenzellen, der Mikroorganismen oder der Protozoen verbessert werden und eine hohe Behandlungskapazität kann erzielt werden.

KURE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0018] **Fig. 1** ist ein schematisches Schaubild eines Schmutzwasserbehandlungssystems, welches das vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Wasserabsorptionsgel-Trägermaterial der vorliegenden Erfindung verwendet.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

(1) Vernetztes N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterialkugeln

[0019] Ein vernetztes N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial, welches das vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterialkugeln bildet, wird aus einem durch die folgende allgemeine Formel (A) dargestellten N-Vinyl-carboxamid als ein Rohmaterial synthetisiert und weist einen Wasserabsorptionskoeffizienten von 500 bis 3500% auf, wenn es mit Wasser aufgequellt ist,



wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellen.

[0020] Die hierbei verwendete Bezeichnung "Wasserabsorptionskoeffizient" ist durch die folgende Gleichung (I) definiert.

$$\text{Wasserabsorptionskoeffizient (\%)} = 100 \times (\text{Gewicht bei kompletter Aufquellung im Wasser (g)} - \text{Gewicht bei absoluter Trockenheit (g)}) / \text{Gewicht bei absoluter Trockenheit (g)} \quad (\text{I})$$

[0021] In der obigen Gleichung (I) ist das Gewicht bei kompletter Aufquellung ein Gewicht, wenn das Harzmaterial in gereinigtem Wasser bei 25°C eingetaucht ist und es zu keiner weiteren Gewichtsveränderung kommt, und das Gewicht bei absoluter Trockenheit ist ein Gewicht, wenn das Harzmaterial bei 100°C getrocknet ist und es zu keiner weiteren Gewichtsreduktion kommt.

[0022] In der vorliegenden Erfindung wird ein vernetztes N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial verwendet, welches einen Wasserabsorptionskoeffizienten von 500 bis 3500% aufweist, wenn es mit Wasser aufgequellt ist.

[0023] Wenn der Wasserabsorptionskoeffizient kleiner als 50% ist, ist es schwer zu sagen, dass das vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial die Wasserabsorptionseigenschaften aufweist, die Mikroorganismen haften schwer an das erhaltene Wasserabsorptionsgel an und die Fließfähigkeit des Wasserabsorptionsgels im Wasser verschlechtert sich, während seine spezifische Masse erhöht ist. Wenn der Wasserabsorptionskoeffizient größer als 3500% ist, ist die physikalische Festigkeit des erhaltenen Wasserabsorptionsgels stark verringert, was nicht praktikabel ist.

[0024] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial, welches die obigen Eigenschaften aufweist, wird durch das Vernetzen der Hauptkette eines N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterials erhalten, welches durch die Polymerisierung des obigen N-Vinyl-carboxamids erhalten wird.

(i) N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial

[0025] Der Hauptbestandteil der monomeren Komponente des N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterials ist ein N-Vinyl-carboxamid, welches durch die obige allgemeine Formel (A) dargestellt ist. Typische Beispiele des N-Vinyl-carboxamids umfassen, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylformamid und N-Methyl-N-vinylacetamid. Aus diesen ist N-Vinylacetamid besonders bevorzugt.

[0026] Besonders wenn ein vernetztes N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial in einem Bioreaktor verwendet wird und eine Anionenaustauschergruppe in das vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial eingeführt ist, um effizient Mikroorganismen anzuhaften oder zu adsorbieren, welche gewöhnlich negativ gegenüber einem Wasserabsorptionsgel-Trägermaterial geladen sind, kann das Trägermaterial durch Auswahl eines niedrigen Alkyles positiv geladen werden, welcher durch eine quaternäre Aminogruppe, wie z. B. einem halogenierten Triethylaminoethylester der Acrylsäure oder der Metacrylsäure ersetzt ist, oder einem niedrigen Alkylamid, welches durch eine quaternäre Aminogruppe, wie z. B. einem halogenierten Triethylaminoethylamid. ersetzt ist, um Kationen durch Absondern der Anionenaustauschergruppe im Wasser zu erzeugen.

(ii) Vernetzungagens

[0027] Ein für die Synthese des vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterials verwendetes Vernetzungagens, ist eine Zusammensetzung, die mindestens zwei polymerisierbare ungesättigte Gruppen in einem Molekül aufweist. Typische Beispiele des Vernetzungagens umfassen N,N'-niedrig-Alkylen-bisacrylamid, wie z. B. N,N'-Methylenbisacrylamid und N,N'-Ethylenbisacrylamid, Alkylenglykol-di(meth)-acrylat, Divinylzusammensetzungen, wie z. B. Divinylbenzol und Divinylether, Polyallyl-Zusammensetzungen, wie z. B. Trimethylolpropan-diallyl-ether und Pentaerythritol-triallyl-ether, N,N'-Niedrigalkylen-bis(N-vinylacetamid), wie z. B. N,N'-Methylen-bis(N-Vinyl-carboxamid), N,N'-Propylen-bis(N-vinylacetamid) und N,N'-Butylen-bis(N-vinylacetamid) und dergleichen.

[0028] Die Menge des für die Synthese des vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterials verwendete Vernetzungagens ist geeignet gemäß dem Anteil des N-Vinyl-carboxamids in der Hauptkette, dem gewünschten Wasserabsorptionskoeffizienten des Harzmaterials, der gewünschten physikalischen Festigkeit des Harzmaterials, wenn es Wasser absorbiert, und dergleichen auszuwählen. Wenn jedoch der Wasserabsorptionskoeffizient des erhaltenen Harzmaterials in den obigen verlangten Bereich der vorliegenden Erfindung gelegt ist, sind andere Eigenschaften des Harzmaterials nicht besonders beschränkt.

(iii) Synthese des vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterials

[0029] Die Synthese des vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterials wird durch Präzipitations-Copolymerisierung eines Monomers zur Erzeugung des obigen beschriebenen N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterials und einem Vernetzungagens unter Verwendung, für dessen einheitlichen Auflösung, eines unten beschriebenen Polymerisations-Initiators in einem nicht wässrigen Lösungsmittel ausgeführt, und Eindampfen und Trocknen des Lösungsmittels.

[0030] Der in der Synthese verwendete Polymerisationsinitiator ist ein Peroxid, ein organisches Peroxid, eine Azobis-basierende-Zusammensetzung oder dergleichen, welcher in einem in einer Polymerisationsreaktion verwendeten Lösungsmittel gelöst ist, wie beispielsweise Benzoylperoxid, t-Butyl-hydroperoxid und 2,2'-Azobis(iso-butyronitril) und dergleichen. Die Menge des verwendeten Polymerisationsinitiators ist geeignet gemäß dem gewünschten Partikeldurchmesser, dem Wasserabsorptionskoeffizienten und der physikalischen Festigkeit, wenn das erhaltene Harzmaterial Wasser absorbiert, auszuwählen. Wenn jedoch der Wasserabsorptionskoeffizient des erhaltenen Harzmaterials in den obigen verlangten Bereich der vorliegenden Erfindung gelegt ist, sind andere Eigenschaften des Harzmaterials nicht besonders eingeschränkt.

(iv) Vernetztes N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterialkugelchen

[0031] Das vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterialkugelchen ist ein partikuläres Harzmaterialkugelchen, welches aus dem wie oben beschrieben erhaltenen vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial zusammengesetzt ist. Das vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial kann in einer partikulären Form in obiger (iii) erhalten werden. In diesem Fall kann es direkt als das Harzmaterialkugelchen in der vorliegenden Erfindung verwendet werden: Wenn das vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial nicht in einer partikulären Form in obiger (iii) erhalten wird, kann ein partikuläres Harzmaterialkugelchen durch Vermahlen nach der Polymerisation und der Trocknung erhalten werden.

[0032] Der Partikeldurchmesser des auf diese Weise erhaltenen vernetzten N-Vinylcarboxamid-Harzmaterialkugelchens ist vorzugsweise 1,0 mm bis 20 mm, vorzugsweiser 3,0 bis 10 mm, wenn es komplett mit Wasser aufgequellt ist. Wenn der Partikeldurchmesser kleiner als 1,0 mm ist, neigen die Kugelchen unvorteilhaftenn-

reise dazu, aus einem Reaktionsbehälter, wie z. B. einem biologischen Aufbereitungsbehälter, herauszulaufen, wenn sie in den Bioreaktoren gebildet werden. Wenn der Partikeldurchmesser größer als 20 mm ist, wird der Oberflächenbereich pro Volumen der Kügelchen klein. Als ein Ergebnis steigt die Menge der zu beladenden Kügelchen in dem Reaktionsbehälter, wie z. B. einem biologischen Aufbereitungsbehälter, unvorteilhafterweise an, wenn sie in Bioreaktoren gebildet werden.

[0033] Die Kontrolle des Partikeldurchmessers des obigen Harzmaterialkügelchens kann durch Präzipitations-Copolymerisation ausgeführt werden, um sicherzustellen, dass der Partikeldurchmesser innerhalb des obigen Bereiches fallen sollte, solange die enthaltenen Harzpartikel während der Zeit der Polymerisierung des vernetzten N-Vinyl-carboxamid komplett mit Wasser aufgequellt sind, oder durch Vermahlen des Harzmaterials, so dass hiervon der Partikeldurchmesser, wenn es komplett mit Wasser aufgequellt ist, innerhalb des obigen verlangten Bereiches fallen sollte, nachdem das Harzmaterial polymerisiert und getrocknet ist. Um des Weiteren sicherzustellen, dass der Partikeldurchmesser des Harzmaterials, wenn es komplett mit Wasser aufgequellt ist, innerhalb des obigen Bereiches fallen sollte, wird ein Sieb mit geeignet ausgewählter Größe zum Aussieben von Harzpartikeln verwendet, um Harzmaterial kügelchen zu präparieren, die einen kontrollierten Partikeldurchmesser aufweisen.

[0034] Das vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterialkügelchen ist ein getrocknetes partikuläres Harzmaterialkügelchen und kann zum Zeitpunkt der Verwendung durch Aufquellen und Gelieren des Harzmaterialkügelchens mit Wasser oder in einem Bioreaktor durch Aufquellen und Gelieren mit einer Tier- oder Pflanzensuspension, Mikroorganismen oder dergleichen in ein Trägermaterial für einen Bioreaktor ausgebildet werden. Daher ist verglichen mit einem konventionellen in einem wasserhaltigen Zustand erhaltenen Gelträgermaterial das Harzmaterialkügelchen sehr vorteilhaft beim Transport und der Lagerung.

(2) Trägermaterial für einen Bioreaktor

[0035] Das Trägermaterial für einen Bioreaktor ist aus einem durch Aufquellen und Gelieren des vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterials erhaltenen Wasserabsorptionsgel zusammengesetzt, welches durch das obige Verfahren durch Wasserabsorption erhalten wird.

[0036] Der Wasserabsorptionskoeffizient des Wasserabsorptionsgels, welches das Trägermaterial für den in der vorliegenden Erfindung verwendeten Bioreaktor bildet, ist in dem Bereich von 500 bis 3500%, wenn es mit Wasser aufgequellt ist.

[0037] Der Partikeldurchmesser des Wasserabsorptionsgels, welches das Trägermaterial für den in der vorliegenden Erfindung verwendeten Bioreaktor bildet, ist bevorzugt in dem Bereich von 1,0 bis 20 mm, vorzugsweise 3,0 bis 10 mm, wenn es komplett mit Wasser aufgequellt ist. Der Grund für das Einstellen des Partikeldurchmessers des Wasserabsorptionsgels in den obigen Bereich ist oben beschrieben. Um das einen Partikeldurchmesser innerhalb des obigen Bereichs aufweisende Wasserabsorptionsgel zu erhalten, darf das obige einen kontrollierten Partikeldurchmesser aufweisende vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterialkügelchen durch Wasserabsorption aufgequellt und geliert sein. Wenn alternativ die einen nicht kontrollierten Partikeldurchmesser aufweisenden vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterialkügelchen verwendet werden, werden die durch Aufquellen und Gelieren der Harzmaterialkügelchen erhaltenen Wasserabsorptionsgele durch ein Sieb gegeben, um Wasserabsorptionsgele zu erhalten, die einen kontrollierten Partikeldurchmesser aufweisen.

(3) Bioreaktor (immobilisierter Biokatalysator) und Biokatalysatorreaktion unter Verwendung desselben

[0038] Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Bioreaktor wird durch Anhaften von Biokatalysatoren an die Oberfläche des Wasserabsorptionsgels des vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterials erhalten, welches einen Wasserabsorptionskoeffizienten von 500 bis 3500% aufweist, wenn es mit Wasser aufgequellt ist, um ihn zu immobilisieren.

[0039] Die in dem obigen Bioreaktor verwendeten Biokatalysatoren umfassen Tier- und Pflanzenzellen, Mikroorganismen, Protozoen und dergleichen. Erläuternde Beispiele des Mikroorganismus umfassen Nitratbakterien, denitrifizierende Bakterien, Hyphomyceten und dergleichen, und erläuternde Beispiele des Protozoen umfassen Oligochaeten, Rotatorien, Vorticellen und dergleichen. Das in der vorliegenden Erfindung verwendete vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterialkügelchen oder Trägermaterial für einen Bioreaktor wird bevorzugt in einem Bioreaktor verwendet, der einen Katalysator zur Behandlung von Schmutzwasser oder einen Desodorisierungskatalysator als den Biokatalysator verwendet.

[0040] Das Trägermaterial für den in der vorliegenden Erfindung verwendeten Bioreaktor ist aus einem Wasserabsorptionsgel des obigen vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterials zusammengesetzt und weist eine exzellente Affinität zu einem Biokatalysator, wie z. B. einer Tier- oder Pflanzenzelle, einem Mikroorganismus oder einem Protozoen auf, und kann diese Biokatalysatoren an der Oberfläche des Wasserabsorptionsgels mit Leichtigkeit binden, da das Rohmaterial des N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterials eine extrem hohe hydrophile

Beschaffenheit und die Eigenschaft aufweist, eine große Menge Wasser in einem Gel aufzunehmen.

[0041] Das Wasserabsorptionsgel des obigen vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterials weist keine poröse Struktur auf, welche nicht mit dem bloßen Auge im Gegensatz zu einem schwammartigen porösen Trägermaterial betrachtet werden kann. Daher werden nur sehr klebrige Biokatalysatoren, wie z. B. Nitratbakterien, denitrifizierende Bakterien und Hyphomyceten bevorzugt an der Oberfläche des obigen Wasserabsorptionsgel-Trägermaterials angehaftet. Sobald die Biokatalysatoren eine niedrige Klebrigkeit aufweisen, werden sie schnell durch Rühren oder dgl. von der Oberfläche des Wasserabsorptionsgels abgekratzt, nur sehr klebrige Biokatalysatoren werden in großen Mengen angehaftet. Auf diese Weise kann ein Bioreaktor erhalten werden, an welchem nur sehr klebrige Biokatalysatoren in großen Mengen gebunden und immobilisiert sind.

[0042] Wenn der auf diese Weise erhaltene Bioreaktor in einen Reaktionsbehälter oder dergleichen zur Ausführung einer biokatalytischen Reaktion untergebracht ist, tritt die Desorption des Biokatalysators von dem Bioreaktor durch Rühren, Treiben und dergleichen schwer ein und des Weiteren können nur die sehr klebrigen an der Oberfläche anhaftenden Biokatalysatoren an dieser vermehrt werden. Dies ist ein wesentlicher Punkt des in der vorliegenden Erfindung verwendeten Bioreaktors.

[0043] Da das N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial ein nichtionisches Polymer ist, weist es eine stabile Wasserabsorption und einen beibehaltenen Effekt in einem weiteren pH-Bereich und in einem weiteren Temperaturbereich als das in dem konventionellen Gelträgermaterial verwendete Polymer auf. Dieser Effekt wird auch in einer Salzlösung, wie z. B. in einer Kulturlösung oder Seewasser, oder in einem organischen Lösungsmittel, wie z. B. einem Alkohol, gezeigt.

[0044] Da des Weiteren das N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial eine hohe Scherresistenz in der Form eines Wasserabsorptionsgels im Gegensatz zu den konventionellen wässrigen Gelen aufweist, ist ein effizientes Rühren mit einem Propeller oder dergleichen möglich, selbst wenn die Biokatalysatoren, wie z. B. die Tier- und die Pflanzenzellen, die Mikroorganismen und die Protozoen, an der äußeren Oberfläche des Wasserabsorptionsgel-Trägermaterials in großen Mengen und in einer hohen Dichte immobilisiert sind.

[0045] Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Bioreaktor kann z. B. durch Aufquellen und Gelieren des vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterialkugelchens der vorliegenden Erfindung mit einer Suspension von Biokatalysatoren oder durch Eintauchen des Trägermaterials für den Bioreaktor der vorliegenden Erfindung in die Suspension der Biokatalysatoren erhalten werden.

[0046] Die in den obigen Verfahren verwendeten Biokatalysatoren sind oben aufgezählt. Ein Suspensionsmedium für die Suspension der Biokatalysatoren ist nicht besonders eingeschränkt. Zum Beispiel kann das gleiche wie das im Allgemeinen zum Suspendieren der Biokatalysatoren verwendete Suspensionsmedium verwendet werden. Die Konzentration der Biokatalysatoren in der Suspension ist nicht besonders eingeschränkt. Das Formungsverfahren zum Aufquellen und Gelieren des Harzmaterialkugelchens ist nicht besonders eingeschränkt und kann z. B. ein Verfahren sein, in welchem das Harzmaterialkugelchen in eine ausreichende Menge der Suspension der Biokatalysatoren für eine ausreichende Zeitdauer zum Aufquellen und Gelieren des Harzmaterialkugelchens eingetaucht ist.

[0047] Wenn ein Bioreaktor durch Aufquellen und Gelieren des obigen Harzmaterialkugelchens mit einer Suspension von Biokatalysatoren aus diesen auf diese Weise erhaltenen Bioreaktoren verwendet wird, kann die Anfangsperformance des Bioreaktors höchst vorteilhaft verbessert werden.

[0048] Gemäß zu einem Herstellungsverfahren unter Verwendung eines vernetzten N-Vinylcarboxamid-Harzmaterialkugelchens, wie das Harzmaterialkugelchen, welches ein besonders getrocknetes Harzmaterialkugelchen ist, kann ein Bioreaktor aus dem Harzmaterialkugelchen durch dessen Aufquellen und Gelieren mit einer Suspension von Tier- oder Pflanzenzellen, Mikroorganismen oder dergleichen zum Zeitpunkt der Verwendung des Bioreaktors erhalten werden. Daher ist er sehr vorteilhaft im Transport und der Lagerung im Vergleich mit den konventionellen in einem wasserhaltigen Zustand erhaltenen Gelträgermaterialien.

[0049] Der Bioreaktor kann wie ein gewöhnlicher Bioreaktor zur Ausführung einer biokatalytischen Reaktion verwendet werden.

[0050] Das Verfahren zur Ausführung der biokatalytischen Reaktion kann z. B. die Schritte des Unterbringens des Bioreaktors in einen Reaktionsbehälter, der diese Substrate enthält, so dass die Biokatalysatoren, die an dem Bioreaktor immobilisiert sind, darauf wirken können und der Ausführung der Reaktion für eine geeignete Zeitdauer unter geeigneten Bedingungen, so dass die Biokatalysatoren auf die Substrate wirken können, umfassen. Die Reaktionsbedingungen, wie z. B. die Konzentration der Substrate, die Temperatur, der pH, die Belüftung und das Rühren, und das Reaktionsverfahren, wie z. B. das "Batch"- oder das kontinuierliche Reaktionsverfahren, kann geeignet gemäß den verwendeten Biokatalysatoren, den Substraten für die Biokatalysatoren, dem Zweck der Reaktion und dergleichen ausgesucht werden.

[0051] In der vorliegenden Erfindung wird eine Mischung durch Einführen zum gleichen Zeitpunkt des Wasserabsorptionsgel-Trägermaterials für den Bioreaktor der vorliegenden Erfindung, den Biokatalysatoren und einer ein Substrat enthaltenden Lösung in einen Reaktionsbehälter oder dergleichen erhalten und unter geeigneten Bedingungen untergebracht, so dass die Biokatalysatoren auf die Substrate in dem Reaktionsbehälter oder dergleichen wirken können, dabei die Ausführung der Immobilisation der Biokatalysatoren auf das Trä-

germaterial möglich machen, was bedeutet, dass die Herstellung eines Bioreaktors gleichzeitig mit der Reaktion der Substrate mit den Biokatalysatoren erfolgt.

[0052] Noch spezieller festgelegt ist das Wasserabsorptionsgel-Trägermaterial, welches Biokatalysatoren, wie z. B. Tier- und Pflanzenzellen, Mikroorganismen und Protozoen und Substrate enthält, in einer zu behandelnden Kulturlösung oder einem zu behandelnden Wasser untergebracht. Da dieses Trägermaterial eine extrem hohe Affinität zu lebenden Organismen aufweist, werden die im Wasser enthaltenen Tier- und Pflanzenzellen, Mikroorganismen und Protozoen an die Oberfläche des Gels gebunden und an der Oberfläche mit den in der zu behandelnden Kulturlösung oder dem zu behandelnden Wasser enthaltenen als Nährstoffe dienenden Substraten vermehrt, um einen Bioreaktor zu bilden. Gleichzeitig mit diesen, in der zu behandelnden Kulturlösung oder dem zu behandelnden Wasser, verursachen die in der zu behandelnden Kulturlösung oder dem zu behandelnden Wasser enthaltenen Substrate eine biokatalytische Reaktion, wie z. B. den Abbau oder die Synthese, infolge der Wirkungen auf beide immobilisieren die Biokatalysatoren an den Bioreaktor und an die treibenden Biokatalysatoren.

[0053] Während der Bildung des Bioreaktors haften sehr klebrige Biokatalysatoren, wie z. B. Nitratbakterien, denitrifizierende Bakterien und Hyphomyceten, bevorzugt an die Oberfläche des Wasserabsorptionsgel-Trägermaterials, wie das Wasserabsorptionsgel-Trägermaterial, das keine poröse Struktur aufweist, welche mit dem bloßen Auge im Gegensatz zu einem schwammartigen porösen Trägermaterial betrachtet werden kann, an.

[0054] Wenn mit anderen Worten die die Wasserabsorptionsgel-Trägermaterialien enthaltende zu behandelnde Kulturlösung oder das zu behandelnde Wasser durch Belüftungsagitation oder mit einem Agitator gerührt wird, fallen Biokatalysatoren, wie z. B. Tier- und Pflanzenzellen, Mikroorganismen und Protozoen, welche eine niedrige Klebrigkeit zu dem Trägermaterial aufweisen, von der Oberfläche des Wasserabsorptionsgel-Trägermaterials ab. Da jedoch Biokatalysatoren, wie z. B. Tier- und Pflanzenzellen, Mikroorganismen und Protozoen, eine hohe Klebrigkeit zu dem Trägermaterial aufweisen, fallen sie, selbst wenn sie treiben, kaum ab, nur diese Biokatalysatoren haften an, binden und immobilisieren an der Oberfläche des Trägermaterials in großen Mengen, um einen Bioreaktor zu formen. Daher werden außer den Mikroorganismen nur sehr klebrige Tier- und Pflanzenzellen, Mikroorganismen und Protozoen an der Oberfläche des Trägermaterials vermehrt.

[0055] In dem obigen Reaktionssystem kann das Wasserabsorptionsgel-Trägermaterial effizient mit einem Propeller oder dgl. während der Bildung des Bioreaktors gerührt werden, in welcher Biokatalysatoren, wie z. B. Tier- und Pflanzenzellen, Mikroorganismen und Protozoen, an der äußeren Oberfläche des Trägermaterials in großen Mengen bei einer hohen Dichte im Gegensatz zu den konventionellen wasserhaltigen Gelen immobilisiert sind, wobei eine biokatalytische Reaktion in der obigen zu behandelnden Kulturlösung oder dem zu behandelnden Wasser begünstigt werden kann.

[0056] Die Schmutzwasserbehandlung unter Verwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung, besonders die Zersetzungsbehandlung von Stickstoff in der Form von in dem Schmutzwasser enthaltenen Ammoniak in Stickstoff in der Form von Salpetersäure wird im Weiteren als ein Beispiel beschrieben werden.

[0057] **Fig. 1** ist ein schematisches Schaubild eines Schmutzwasserbehandlungssystems unter Verwendung des Wasserabsorptionsgel-Trägermaterials der vorliegenden Erfindung. In **Fig. 1** bedeutet das Bezugszeichen **1** ein erstes Sedimentationsbecken oder einen Schmutzwasserbehälter, **2** einen biologischen Reaktionsbehälter und **3** ein letztes Sedimentationsbecken oder einen Sedimentationsbehälter. Von dem ersten Sedimentationsbecken **1** zugeführtes zu behandelndes Wasser **4** wird biologisch in dem biologischen Reaktionsbehälter **2** behandelt. Das behandelte Wasser **5** wird dem letzten Sedimentationsbecken **3** zugeführt, welches dazu dient, Präzipitate und entlastetes Überstandswasser zu entfernen.

[0058] Ein Belüftungsdiffuser **6** zur Bereitstellung der Luft, dessen Sauerstoff oder Sauerstoffkonzentration geeignet angepasst ist, ist in dem biologischen Reaktionsbehälter **2** installiert. Sauerstoff enthaltende Luft wird dem Diffuser **6** von einem Motorlüfter **7** zugeführt.

[0059] Das Wasserabsorptionsgel-Trägermaterial **8** wird in den biologischen Reaktionsbehälter **2** eingespritzt. Wenn in den biologischen Reaktionsbehälter **2** Sauerstoff enthaltende Luft aus dem Diffuser **6** geblasen wird, während das zu behandelnde Wasser eingeführt wird, und das behandelte Wasser **5** in dem Behälter dem letzten Sedimentationsbeckens **3** zugeführt wird, wird Sauerstoff in einer Mischlösung **9** in den Behälter zugeführt. Ab diesem Zeitpunkt wird eine nach oben gerichtete Strömung von Luftblasen erzeugt, ein Konvektionsgefälle der Mischlösung wird hergestellt und das Wasserabsorptionsgel-Trägermaterial treibt und zirkuliert in dem Reaktionsbehälter. Mikroorganismen und dergleichen für den Abbau und die Beseitigung von in der Mischlösung **9** enthaltenen organischen Verunreinigungssubstanzen werden an das Wasserabsorptionsgel-Trägermaterial **8** angehaftet, gebunden und immobilisiert und auf diese Weise ein Bioreaktor erhalten.

[0060] An diesem Punkt weist das Wasserabsorptionsgel-Trägermaterial **8** einen extrem hohen Wasserabsorptionskoeffizienten und eine hohe Affinität zu Mikroorganismen und dergleichen auf. Die Mischlösung **9** enthält treibende Mikroorganismen. Die Mikroorganismen umfassen verschiedene Arten von Mikroorganismen, wie z. B. BOD metabolisierende Bakterien, welche organische Verunreinigungssubstanzen wie Nahrungsmittel fressen, Nitratbakterien, welche Stickstoff in der Form von Ammoniak in Stickstoff in der Form von Salpeter-

säure abbauen, denitrifizierende Bakterien, welche Stickstoff in der Form von Salpetersäure in gasförmigen Stickstoff und dergleichen umwandeln.

[0061] Da diese Mikroorganismen wie Schlammkörner im Wasser aussehen, können sie allgemein als aktiver Schlamm bezeichnet werden. Des Weiteren kann der aktive Schlamm Protozoen umfassen, wie z. B. Oligocheten, Rotatorien und Vorticellen und dergleichen.

[0062] Aus diesen treibenden Mikroorganismen werden sehr klebrige Mikroorganismen, wie z. B. Nitratbakterien und dergleichen, förmlich an die Oberfläche des Wasserabsorptionsgel-Trägermaterials gebunden und immobilisiert. In dem biologischen Reaktionsbehälter 2 werden die in dem zu behandelnden Wasser enthaltenen organischen Verunreinigungssubstanzen und Stickstoffkomponenten durch die Wirkungen der beiden Mikroorganismen, den gebundenen und an der Oberfläche des Trägermaterials immobilisierten und den treibenden Mikroorganismen, abgebaut und entfernt.

[0063] Es wurde herausgefunden, dass der in der Form von Ammoniak im Schmutzwasser enthaltene Stickstoff eines der Hauptprobleme der Flussverschmutzung und Meeresverschmutzung ist. Es ist erwünscht, dass der in der Form von Ammoniak im Schmutzwasser enthaltene Stickstoff reduziert wird. Der in der Form von Ammoniak im Schmutzwasser enthaltene Stickstoff wird durch die in dem aktiven Schlamm enthaltenen Nitratbakterien in Salpetersäure umgewandelt und die Salpetersäure wird durch denitrifizierende Bakterien in gasartigen Stickstoff umgewandelt und in die Luft entlassen.

[0064] Da Nitratbakterien extrem langsam wachsende Bakterien sind, ist die Konzentration der in den treibenden Mikroorganismen enthaltenen Nitratbakterien, d. h. im aktiven Schlamm, nicht so hoch. Daher kann Stickstoff in der Form von Ammoniak nicht ausreichend durch ein allgemein für die Behandlung von Schmutzwasser verwendetes aktives Schlammverfahren behandelt werden.

[0065] Warum können sich die Nitratbakterien in dem aktiven Schlamm nicht vermehren? Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben dieses untersucht und sind zu dem folgenden Ergebnis gekommen.

[0066] Das heißt, es wird betrachtet, dass eine Gesamtanzahl von Mikroorganismen, welche in einer Raumeinheit enthalten sein können, fest begrenzt ist. Wenn daher schnell wachsende Bakterien, wie z. B. BOD metabolisierende Bakterien, in dem aktiven Schlamm enthalten sind, steigt nur die Anzahl der BOD metabolisierenden Bakterien an und langsam wachsende Bakterien, wie z. B. Nitratbakterien, können nicht wachsen. Als ein Ergebnis ist die Konzentration der im aktiven Schlamm enthaltenen Nitratbakterien immer niedrig. Um dieses auszuschließen, sollten nur Nitratbakterien in einem anderen Raum vermehrt werden. Da Nitratbakterien sehr klebrig sind, können sie an die glatte Oberfläche des Wasserabsorptionsgel-Trägermaterials anhaften. Auf der anderen Seite können Mikroorganismen, wie z. B. nicht so klebrige BOD metabolisierende Bakterien, nicht an der Oberfläche des Trägermaterials anhaften. Daher vermehren sich nur Nitratbakterien in einer hohen Konzentration in dem Raum der Oberfläche des Trägermaterials.

[0067] Die Verwendung des hierbei beschriebenen Wasserabsorptionsgel-Trägermaterials bedeutet die Abtrennung eines Lebensraums für Nitratbakterien von einem Lebensraum für BOD metabolisierende Bakterien. Stickstoff in der Form von Ammoniak wird durch an der Oberfläche des Wasserabsorptionsgel-Trägermaterials gebundene Nitratbakterien biologisch sehr effizient mit einer hohen Geschwindigkeit behandelt.

[0068] Wenn währenddessen ein poröses Trägermaterial verwendet wird, wird Schlamm in den Luftlöchern in dem schwammartigen Trägermaterial gefangen und die Konzentration des Schlammes in dem biologischen Reaktionsbehälter wird erhöht, um die Behandlungskapazität des Schmutzwassers zu verbessern. Daher ist der Effekt der Aufteilung der Lebensräume klein, wie ihn die vorliegenden Erfinder festlegen.

[0069] Dementsprechend weist das poröse Trägermaterial in vielen Fällen eine geringere Kapazität zur Behandlung von Stickstoff in der Form von Ammoniak als das Wasserabsorptionsgel-Trägermaterial auf.

[0070] Die Schmutzwasserbehandlung, insbesondere der Abbau von in der Form von Ammoniak im Schmutzwasser enthaltenen Stickstoff in Stickstoff in der Form von Salpetersäure wurde oben beschrieben. Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Wasserabsorptionsgel-Trägermaterial ist nicht auf das obige Beispiel beschränkt und kann für eine andere Schmutzwasserbehandlung, wie z. B. einem Denitrifikationsverfahren und einer biokatalytischen Reaktion, neben der Schmutzwasserbehandlung, wie z. B. der Desodorierung von Organismen, als ein Schmutzwasserbehandlungskatalysator, ein Desodorierungskatalysator und dergleichen verwendet werden.

BEISPIEL

[0071] Die folgenden Beispiele sind zum Zweck der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung bereitgestellt, aber schränken diese auf keine Weise ein.

Beispiel 1 <Herstellung des vernetzten N-Vinylacetamidgel-Trägermaterials>

[0072] Ein vernetztes N-Vinylacetamid-Harzmaterial, welches einen Wasserabsorptionskoeffizienten von 2800% (hergestellt von Showa Denko k. k.) aufweist, wurde durch ein Sieb gegeben und Harzmaterialkügel-

chen, welche einen Partikeldurchmesser von 1,0 bis 2,0 mm aufweisen, wurden gesammelt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur in deionisiertes Wasser getaucht, um vernetzte N-Vinylacetamid-Harzmaterial-Wasserabsorptionsgel-Trägermaterialien herzustellen, welche einen Partikeldurchmesser von 3,0 bis 6,0 mm aufweisen.

Beispiel 2 <Herstellung eines Bioreaktors unter Verwendung des vernetzten N-Vinylacetamid-Harzmaterialkugelhens>

[0073] Ein vernetztes N-Vinylacetamid-Harzmaterial, welches einen Wasserabsorptions-Koeffizienten von 2800% (hergestellt von Showa Denko k. k.) aufweist, wurde durch ein Sieb gegeben und Harzmaterialkugeln, welche einen Partikeldurchmesser von 1,0 bis 2,0 mm aufweisen, wurden gesammelt und in 5000 mg/ml einer durch MLSS gemessenen Schlammsuspension in einen Nitrifikationsbehälter eingetaucht und mit Luft bei 25°C für 24 Stunden mit einer Luftpumpe gerührt, um Bioreaktoren herzustellen, die vernetzte N-Vinylacetamid-Harzmaterial-Wasserabsorptionsgel-Trägermaterialien verwenden, welche einen Partikeldurchmesser von 3,0 bis 6,0 mm aufweisen.

Vergleichendes Beispiel 1 <Herstellung eines Bioreaktors unter Verwendung eines Polyethylenglykolgel-Trägermaterials>

[0074] 10 Gewichtsanteile eines Polyethylenglykol-monomethacrylats (M-230G hergestellt von Shin Nakamura Kagaku Kogyo Co.), 5 Gewichtsanteile eines Polyethylenglykoldimethacrylats (23G hergestellt von Shin Nakamura Kagaku Kogyo Co.) und 0,4 Gewichtsanteile eines Dimethylalminopropionitril's wurden in 34,4 Gewichtsanteilen Wasser gelöst. Eine Lösung von 0,6 Gewichtsanteilen eines Natriumpersulfats, welches in 49,4 Gewichtsanteile einer Schlammsuspension in einem Nitrifikationsbehälter gelöst ist, welche eine durch MLSS gemessene Konzentration von 5000 mg/l aufweist, wurde zu der resultierenden Lösung dazugegeben und gut gerührt. Die resultierende Lösung wurde in eine Form, gegossen und geliert. Das Gel wurde aus der Form genommen und in 5 mm quadratische Würfel geschnitten, um einen Bioreaktor herzustellen, der ein Polyethylenglykol-Trägermaterial verwendet. Dieses Gelträgermaterial wies einen Wasserabsorptions-Koeffizienten von 570% auf.

Beispiel 3 <Nitrifikationstest für eine kurzzeitige Schmutzwasserbehandlung>

[0075] Das in Beispiel 1 erhaltene Gelträgermaterial und zwei verschiedene in dem Beispiel 2 und in dem vergleichenden Beispiel 1 erhaltene Bioreaktoren wurden zur Ausführung eines Nitrifikationstests zur kurzzeitigen Schmutzwasserbehandlung verwendet. Eine in **Fig. 1** gezeigte Schmutzwasserbehandlungsvorrichtung wurde als eine Testvorrichtung verwendet. 2 Liter des Trägermaterials oder des Bioreaktors und ein Nitrifikationsbehälterschläm 5G-SS für das Gelträgermaterial aus Beispiel 1 wurden zu einem 20-Liter-Belüftungsbehälter (biologischer Reaktionsbehälter) 2 gegeben und künstliches in Tabelle 1 gezeigtes Schmutzwasser wurde verwendet, um den Test unter den in Tabelle 2 gezeigten Bedingungen auszuführen.

Tabelle 1

	Konzentration (mg/l)
NH ₄ Cl	191,5
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	31,3
MgSO ₄ · 7H ₂ O	4,3
CaCl ₂ · 2H ₂ O	3,3
KCl	2,7
NH ₄ -N	50

Tabelle 2

HRT	8 Stunden
Rückschlamm	1/20 Einfluss von ungeklärtem Wasser
Temperatur	25° C
pH	6,0 – 7,0
DO	4,0
Tankfüllmenge	0,15 kg – N/m ³ · d

[0076] Die NH₄-N-Konzentrationen des ungeklärten Wassers und des Schmutzwassers wurden zwei Wochen und vier Wochen nach der Zugabe des Gelträgermaterials oder des Bioreaktors gemessen, um den Beseitigungsgrad des NH₄-N zu erhalten. Ein Nitrifikationsbakterien-Adhäsionstest, der im Weiteren beschrieben wird, wurde nach einem vierwöchigen Test auf dem Trägermaterial oder dem Bioreaktor gemacht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 4 <Nitrifikationsbakterien-Adhäsionstest>

[0077] Nach dem Nitrifikationstest für die im Beispiel 3 gezeigte, für vier Wochen ausgeführte, Schmutzwasserbehandlung wurden 50 Gelträgermaterialien oder Bioreaktoren aus dem Belüftungsbehälter herausgenommen, als eine Probe in einem 50 ml Messkolben untergebracht, welcher dann mit gereinigtem Wasser aufgefüllt wurde. Nachdem jeder Messkolben in eine Ultraschallwaschmaschine untergebracht wurde, um die Mikroorganismen von den Proben zu separieren, wurde die Anzahl der in der Lösung in dem Messkolben enthaltenen Nitritbakterien und die Anzahl der Nitratbakterien unter Verwendung eines Nitrifikationsbakterien-Mess-Kits ("Kenshutsu-kun" hergestellt von Yakult Co.) gezählt, und die Summe beider Anzahlen wurde als die Gesamtanzahl der nitrifizierenden Bakterien herausgefunden, um die Quantität der anhaftenden Nitrifikationsbakterien zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt. Es ist aus den Ergebnissen offensichtlich, dass Biokatalysatoren an der Oberfläche des Gelträgermaterials des Beispiels 1 während des Tests angehaftet wurden und einen Bioreaktor nach vier Wochen des Tests bildeten.

Beispiel 5 <Gelträgermaterial-Verschleißprüfung>

[0078] Die Verschleißprüfung wurde anhand des in Beispiel 1 erhaltenen Gelträgermaterials und der zwei in Beispiel 2 und dem vergleichenden Beispiel 1 erhaltenen Bioreaktoren durchgeführt. Das heißt, 30 ml (gemessen unter Verwendung eines 100 ml Messzylinders) des Gelträgermaterials oder des Bioreaktors und 120 ml Wasser wurden, um die Verschleißfestigkeit des Trägermaterials oder des Bioreaktors zu vergleichen, in einen aus einer Glasflasche bestehenden Behälter (Durchmesser von 40 mm und Länge von 200 mm) gegeben, dessen innere Oberfläche ein daran befestigtes wasserbewährtes Sandpapier (Nr. 100) aufweist, und der Behälter wurde mit einem Stopfen versehen. Der Behälter wurde rückwärts und vorwärts bei einem Hub von 70 mm und einer Rotation von 150 rpm für 20 Stunden geschüttelt. Danach wurde das Trägermaterial oder der Bioreaktor in dem Behälter herausgenommen und durch ein Sieb mit 1 mm Maschenweite gegeben. Das Volumen des auf dem Sieb verbleibenden Gelträgermaterials oder des Bioreaktors wurde unter Verwendung eines 100 ml Messzylinders gemessen und der Verschleiß-Bestandsgrad wurde basierend auf der folgenden Gleichung (II) erhalten.

Verschleiß-Bestandsgrad (%) = $100 \times \frac{\text{Schüttvolumen, der nach dem Test auf dem Sieb verbleibenden Probe (ml)}}{30 \text{ (ml)}}$ (II)

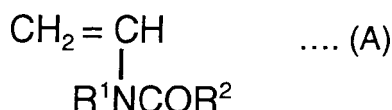
Tabelle 3

	Konzentration (mg/l)
NH ₄ Cl	191,5
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	31,3
MgSO ₄ · 7H ₂ O	4,3
CaCl ₂ · 2H ₂ O	3,3
KCl	2,7
NH ₄ -N	50

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ausführung einer biokatalytischen Reaktion, umfassend:

i. Anordnen eines Bioreaktors, der aus einem Trägermaterial hergestellt ist, welches aus einem Absorptionsgel zusammengesetzt ist, das durch Aufquellen und Gelieren eines vernetzten N-vinyl-carboxamid-Harzmaterial-kügelchens durch Wasserabsorption erhalten wird, wobei das Trägermaterial daran befestigte Biokatalysatoren aufweist und wobei das vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial ein Polymer ist, welches sich wiederholende Einheiten der unten gezeigten Formel (A) umfasst, die mit einem Vernetzungsmittel vernetzt sind, und einen Wasserabsorptionskoeffizienten von 500 bis 3.500% aufweist, wenn es mit Wasser aufgequellt ist,



wobei R¹ und R² unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellen, in einen Reaktionbehälter, der eine Lösung enthält, die ein Substrat enthält, auf welches die Biokatalysatoren einwirken können, und

ii. Ausführen der Reaktion unter geeigneten Bedingungen und für eine geeignete Zeitdauer, so dass die Biokatalysatoren auf das Substrat einwirken können, wobei die Inhalte des Reaktionbehälters gerührt werden.

2. Verfahren zur Ausführung einer biokatalytischen Reaktion, umfassend:

i. Einführen (a) eines Absorptionsgels, das durch Aufquellen und Gelieren eines vernetzten N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterialkügelchens durch Wasserabsorption erhalten wird, wobei das vernetzte N-Vinyl-carboxamid-Harzmaterial ein Polymer ist, welches sich wiederholende Einheiten der unten gezeigten Formel (A) umfasst, die mit einem Vernetzungsmittel vernetzt sind, und einen Wasserabsorptionskoeffizienten von 500 bis 3.500% aufweist, wenn es mit Wasser aufgequellt ist,



wobei R¹ und R² unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellen, (b) von Biokatalysatoren, die zur Befestigung an das Absorptionsgelträgermaterial geeignet sind, und (c) einer ein Substrat enthaltenden Lösung in einen Reaktionsbehälter,

ii. Anordnen unter geeigneten Bedingungen, so dass die Biokatalysatoren auf das Substrat einwirken und auf dem Trägermaterial immobilisiert werden können, wobei die Inhalte des Reaktionbehälters gerührt werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch 2, wobei das Wasserabsorptionsgelträgermaterial in eine Kulturlösung oder Wasser angeordnet wird, welche oder welches das Substrat und die Biokatalysatoren enthält.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Patentansprüche, wobei das N-Vinyl-carboxamid ein N-Vinylacetamid ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Patentansprüche, wobei das Wasserabsorptionsgel einen Partikeldurchmesser von 1,0 bis 20 mm aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Patentansprüche, wobei die Biokatalystoren Biokatalysatoren zur Behandlung von Schmutzwasser oder zur Desodorierung sind.

7. Verfahren nach Patentanspruch 6, wobei die Biokatalysatoren anhaftende Biokatalysatoren wie zum Beispiel Nitrat-Bakterien, Bakterien zur Denitrifikation und Hyphomycetes sind.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

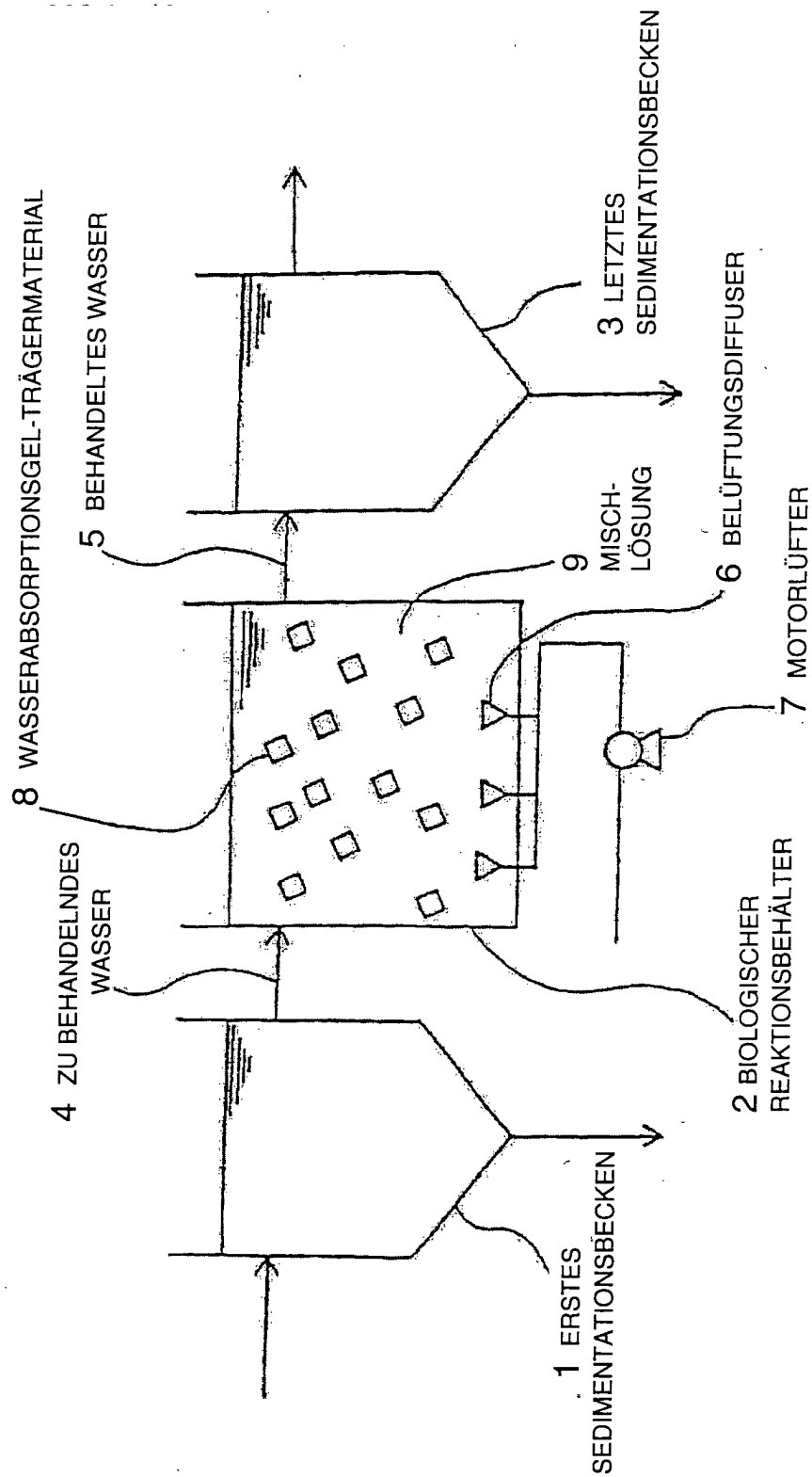


Fig. 1