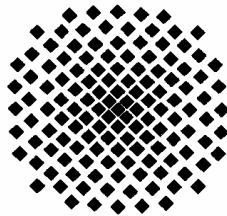


Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur enzymkatalysierten Synthese eines strukturierten Triglycerides

Von der Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung



Vorgelegt von

Hans-Gerhard Stadler

aus Regen

Vorsitzender:
Hauptberichter:
Mitberichter:

Prof. Dr. techn. Herwig Brunner
Prof. Dr.-Ing. Matthias Reuss
Prof. Dr. rer. nat. Rolf Schmid

Tag der mündlichen Prüfung:

1. Juni 2005

Institut für Bioverfahrenstechnik

Stuttgart 2005

Für meine Frau Christina

*„Nicht die Leistung zählt,
sondern der Erfolg,
den man mit ihr erzielt.“*
Gerhard Uhlenbruck

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juli 1998 bis März 2003 im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Bioverfahrenstechnik der Universität Stuttgart unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Matthias Reuss. Ihm gilt mein herzlicher Dank für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die Unterstützung und Förderung der Arbeit sowie die in großem Maße gewährte wissenschaftliche Freiheit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Rolf Schmid, Leiter des Instituts für Technische Biochemie der Universität Stuttgart, danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. Uwe Bornscheuer und Frau Dr. Ulrike Schmid, ehemalige Mitarbeiter des Instituts für Technische Biochemie der Universität Stuttgart, danke ich für die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Andreas Freund bedanke ich mich insbesondere sowohl für die vielen konstruktiven Diskussionen als auch für die seelische und moralische Unterstützung.

Herrn Fischer und seinen Mitarbeitern danke ich für die zum Teil zeit- und arbeitsintensive Anfertigung der notwendigen Apparate für die Miniplant zur Durchführung der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt auch allen noch tätigen sowie ehemaligen Mitarbeitern des Instituts für Bioverfahrenstechnik für die angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre während meiner Zeit am Institut.

Im Rahmen von Diplom- und Studienarbeiten bzw. hilfswissenschaftlichen Tätigkeiten trugen Alexander Frei, Florian Penner, Wolfram Böttinger, Stephan Gomolka und Frank Schönthaler Wesentliches zum Gelingen dieser Arbeit bei, auch Ihnen gilt mein besonderer Dank.

Lorsch, im Juni 2005

Hans-Gerhard Stadler

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	VI
Zusammenfassung	IX
Abstract	XII
1. Einleitung	1
1.1. Einführung	1
1.2. Zielsetzung der Arbeit	3
2. Stand des Wissens	5
2.1. Strukturierte Triglyceride	5
2.1.1. Eigenschaften und Anwendungsbereiche	5
2.1.2. Synthesewege zur Herstellung von strukturierten Triglyceriden	6
2.1.2.1. Chemisch-physikalische Methoden	6
2.1.2.2. Biokatalytische Methoden	7
2.2. Miniplant-Technik, oder ein Tool zur Verfahrensentwicklung	8
2.2.1. Der Begriff der Miniplant	10
2.2.2. Charakterisierung der Miniplant-Technik	12
2.2.3. Gegenüberstellung von Pilotanlage und Miniplant	14
3. Material und Methoden	16
3.1. Enzyme und Chemikalien	16
3.2. Pervaporationsmembranen	18
3.2.1. Membran zur Lösemittelabtrennung (<i>Pervap[®] 1060</i>)	18
3.2.2. Membran zur Wasserabtrennung (<i>Pervap[®] 2200</i>)	19
3.3. Gaschromatographische Analysemethoden	20
3.3.1. Konzentrationsbestimmung von Substrat und Produkt	20
3.3.2. Konzentrationsbestimmung von Ethanol im Lösungsmittel	21
3.4. Experimentelle Methoden	21
3.4.1. Equilibrierung der Lipase bei definierter Wasseraktivität	21
3.4.2. Wassergehaltsbestimmung nach <i>Karl Fischer</i>	23
3.4.3. Bestimmung der Porosität des Enzym-Trägermaterials und des Leerraumanteils der Festbettreaktoren	23

3.4.4. Bestimmung des Druckverlustes der Apparate	24
3.4.5. Ermittlung des Verweilzeitverhaltens der Apparate	25
3.5. Stoffdaten	26
3.5.1. Dichte	27
3.5.2. Viskosität	29
3.5.3. Dampfdruck	30
3.5.4. Molekulare und effektive Diffusionskoeffizienten	32
3.6. Sicherheitstechnische Daten	34
 4. Reaktionstechnische Untersuchung und Modellierung der lipase-katalysierten Synthese des strukturierten Triglycerides 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin	 35
4.1. Reaktionssystem	35
4.2. Experimentelle Untersuchung der Reaktionskinetik	36
4.2.1. Voruntersuchungen zur 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese	37
4.2.1.1. Einfluß des pH-Wertes auf die Reaktion	37
4.2.1.2. Bestimmung der optimalen Reaktionstemperatur	37
4.2.1.3. Nebenreaktionen	38
4.2.2. Reaktionskinetische Untersuchungen der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese	39
4.2.2.1. Hydrolytische Abspaltung der Palmitinsäure von Tripalmitin	41
4.2.2.2. Veresterung der freien Palmitinsäure mit Ethanol	45
4.2.2.3. Einfluß des Ethanols auf die Palmitinsäureabspaltung	48
4.2.2.4. Veresterung von Monopalmitin zu 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin	51
4.2.3. Einfluß der Porendiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit	55
4.3. Reaktionsmodell	57
4.3.1. Modifiziertes Reaktionssystem	57
4.3.2. Reaktionsmodelle der einzelnen Teilreaktionen	58
4.3.3. Parameteridentifikation und Modellvalidierung	60
4.3.3.1. Modellparameter der Hydrolyse von Tripalmitin	61
4.3.3.2. Modellparameter der Palmitinsäureveresterung	62
4.3.3.3. Modellparameter des Ethanoleinflusses auf die Tripalmitinhydrolyse	62
4.3.3.4. Modellparameter der Veresterung von Monopalmitin	63
4.3.3.5. Evaluierung des Reaktionsmodells	65
4.4. Kontinuierliches Verfahren zur 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese	67

5. Stofftransportuntersuchungen an Pervaporationsmembranen	69
5.1. Versuchsaufbau	69
5.2. Lösemittelabtrennung durch Pervaporation	71
5.2.1. Experimentelle Untersuchung der Lösemittelabtrennung	72
5.2.1.1. Membran	72
5.2.1.2. Zusammensetzung des Feedstroms	72
5.2.1.3. Experimentelle Ergebnisse der Stofftransportuntersuchungen zur Lösemittelabtrennung	73
5.2.2. Stofftransportmodellierung der Lösemittelabtrennung	77
5.2.2.1. Theorie des Stofftransportes	77
5.2.2.2. Halbempirisches Modell nach <i>Vier</i>	83
5.2.2.3. Identifizierung der Modellparameter	86
5.3. Reaktionswasserabtrennung durch Pervaporation	89
5.3.1. Experimentelle Untersuchung der Reaktionswasserabtrennung	89
5.3.1.1. Membran	89
5.3.1.2. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im zweiten Reaktor	90
5.3.1.3. Experimentelle Ergebnisse der Stofftransportuntersuchungen zur Reaktionswasserabtrennung	91
5.3.2. Stofftransportmodellierung der Reaktionswasserabtrennung	93
5.3.2.1. Empirisches Modell	93
5.3.2.2. Identifizierung der Modellparameter	94

6. Konzipierung und Aufbau einer Miniplant	
zur kontinuierlichen 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin- Synthese	96
6.1. Planung und Aufbau der Miniplant	96
6.1.1. Miniplant	96
6.1.2. Prozeßleittechnik	100
6.2. Beschreibung einzelner Anlagenkomponenten	103
6.2.1. Funktionsweise und Konstruktion	103
6.2.1.1. Festbettreaktor	103
6.2.1.2. Membran-Festbettreaktor	105
6.2.1.3. Pervaporationsmodul	107
6.2.2. Leerraumanteil von Festbettreaktor und Membran-Festbettreaktor	110
6.2.3. Druckverlust	110
6.2.3.1. Festbettreaktor und Membran-Festbettreaktor	110
6.2.3.2. Pervaporationsmodul	112
6.2.4. Verweilzeitverhalten	113
6.2.4.1. Festbettreaktor und Membran-Festbettreaktor	115
6.2.4.2. Pervaporationsmodul	121
7. Dynamische Modellierung und Simulation der	
kontinuierlichen 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin- Synthese und	
experimentelle Beobachtungen in der Miniplant	125
7.1. Dynamische Modellierung der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin- Synthese	125
7.1.1. Festbettreaktor	125
7.1.2. Membran-Festbettreaktor	129
7.1.3. Pervaporationsmodul	130
7.1.4. Dynamisches Modellierungstool <i>AspenCustomModeler ä</i>	133
7.2. Experimentelle Beobachtung und Simulation stationärer Zustände in der Miniplant	135
7.2.1. Übersicht	135
7.2.2. Festbettreaktor	147
7.2.3. Pervaporationsmodul	152
7.2.4. Membran-Festbettreaktor	154
7.3. Experimentelle Beobachtung und Simulation des dynamischen Verhaltens der Anlage	159
7.3.1. Festbettreaktor	160
7.3.2. Membran-Festbettreaktor	164

7.4. Simulation der Einflüsse verschiedener Betriebsparameter	172
7.4.1. Festbettreaktor	173
7.4.1.1. Optimierung der Produktausbeute an Monopalmitin	173
7.4.1.2. Optimierung der Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin	175
7.4.1.3. Gegenüberstellung der Optimierung von Produktausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin für den Festbettreaktor	177
7.4.2. Membran-Festbettreaktor	178
7.4.2.1. Optimierung der Produktausbeute an Triglycerid	178
7.4.2.2. Optimierung der Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid	181
7.4.2.3. Gegenüberstellung der Optimierung von Produktausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid für den Membran-Festbettreaktor	183
 8. Ausblick	 184
 Literaturverzeichnis	 187

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

a	[1/m]	spezifische Oberfläche
a_j	[-]	Aktivität
A	[m ²]	Fläche
c_w	[-]	c_w -Wert
c_j	[mol/l]	Konzentration der Komponente j
d	[m]	Durchmesser
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
Da_{II}	[-]	Damköhlerzahl zweiter Art
E_j	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
Eu	[-]	Eulerzahl
F	[N]	Kraft
H_m	[kJ/mol]	Verdampfungsenthalpie
k_f	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
K_m	[mol/l]	Michaelis-Menten-Konstante
n_j	[mol]	Stoffmenge der Komponente j
$\dot{m}$	[kg/h]	Massenstrom
$\dot{m}_j''$	[kg/m ² h]	transmembraner Fluß der Komponente j
M_j	[kg/kmol]	Molekulargewicht der Komponente j
p	[mbar]	Druck
P_j^M	[-]	Permeabilitätsterm der Komponente j
r_i	[mol/l h]	Reaktionsrate der Reaktion i
r	[m]	Radialkoordinate
R	[m]	Radius
R	[kJ/mol K]	allgemeine Gaskonstante
R_j	[-]	Responsefaktor der Komponente j
Re	[-]	Reynoldszahl
Sc	[-]	Schmidtzahl
Sh	[-]	Sherwoodzahl
t	[s]	Zeit

T	[°C]	Temperatur
TK_j^M	[-]	Triebkraftterm der Komponente j
u	[m/s]	Leerrohrgeschwindigkeit
v	[m³/kg]	spezifisches Volumen
V	[m³]	Volumen
$\dot{V}$	[m³/s]	Volumenstrom
$\hat{V}$	[cm³/mol]	molares Volumen am Siedepunkt
w_j	[-]	Gewichtsanteil der Komponente j
X	[-]	Beladung
$X_j = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}}$	[-]	Umsatzgrad der Komponente j
x_j	[-]	molarer Anteil der Komponente j
$Y_{i/j} = \frac{n_i - n_{i,0}}{n_{j,0}} \frac{ v_j }{ v_i }$	[-]	Ausbeute an Substanz i aus Substanz j
z	[m]	Axialkoordinate

Griechische Symbole

ε	[-]	Leerraumanteil
γ_j	[-]	Aktivitätskoeffizient der Komponente j
η	[Pas]	dynamische Viskosität
η_{ext}	[-]	externer Wirkungsgrad
μ_j	[-]	chemisches Potential der Komponente j
ν_{ij}	[-]	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente j in Reaktion i
ρ	[kg/m³]	Dichte
τ	[h]	hydrodynamische Verweilzeit

Indizes

ab	Ablauf
ax	axial
eff	effektiv
fl	flüssig
F	Feed
h	hydraulisch
ISTD	interner Standard
l	liquid
max	maximal
misch	Mischung
M	Membran
R	Reaktor
R	Retentat
S	Substrat
P	Permeat
zu	Zulauf

Zusammenfassung

Ausgangspunkt für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Synthese des strukturierten Triglycerides 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin war die von *Schmid* [Schmid 1999] entwickelte lipase-katalysierte Zwei-Schritt-Synthese für strukturierte Triglyceride vom Typ ABA [European Patent Application; EP 0 882 797 A2].

In der ersten Reaktionsstufe dieser zweistufigen Umesterung wird in einer Folgereaktion das Substrat Tripalmitin mit Hilfe einer Lipase über das Zwischenprodukt 1,2-Dipalmitin zum 2-Monopalmitin hydrolysiert, während in einer Parallelreaktion die freigesetzte Palmitinsäure mit Ethanol zum Palmitinsäureethylester umgesetzt wird. Die zweite Reaktionsstufe ist eine Folgereaktion, in der das Monopalmitin aus der ersten Reaktionsstufe mit Ölsäure über 1-Oleyl-2-palmitoylglycerin zu 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin verestert wird. Dieser Schritt wird durch die gleiche Lipase der ersten Reaktionsstufe katalysiert.

Bevor mit der reaktionstechnischen Untersuchung der Tripalmitin- bzw. Monopalmitinumsetzung begonnen werden konnte, waren Voruntersuchungen bezüglich der optimalen Reaktionstemperatur und Nebenproduktbildung notwendig. Im Rahmen der Voruntersuchungen wurde als Temperaturoptimum für die Reaktion sowohl für die erste, als auch für die zweite Reaktionsstufe eine Temperatur von 50°C ermittelt. Die Bildung von Nebenprodukten aufgrund von Acylwanderung wird für die weiteren Untersuchungen vernachlässigt. Die Parameter der reaktionskinetischen Ansätze wurden ausgehend von einer Variation der Edukt- bzw. Produktkonzentrationen unter Verwendung der experimentell ermittelten Konzentrations-Zeit-Verläufe identifiziert. Die Evaluierung des Reaktionsmodells mittels Paritätsdiagramm und Residuen zeigte eine zufrieden stellende Übereinstimmung zwischen experimentellen Beobachtungen und berechneten Daten.

Desweiteren zeigte die reaktionstechnische Untersuchung der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese, daß vor der zweiten Reaktionsstufe der Produktstrom der ersten Reaktionsstufe aufkonzentriert, und das überschüssige Ethanol (Inhibierung des Enzyms) der Palmitinsäureveresterung unter Rückhaltung des für die Aktivität des Enzyms notwendigen Wassers abgetrennt werden muß. Ferner ergab die Untersuchung der Monopalmitinumsetzung in der zweiten Stufe, daß eine Abtrennung des entstehenden Reaktionswassers aus dem

Reaktionsgemisch aufgrund der Gleichgewichtslage der Folgereaktion während der Reaktion notwendig ist.

Sowohl für die komplexe Trennaufgabe der Aufkonzentrierung des Produktstroms nach der ersten Reaktionsstufe bei gleichzeitiger Ethanolabtrennung unter Rückhaltung von Wasser, als auch für die Abtrennung des Reaktionswassers aus dem Gemisch während der Reaktion in der zweiten Reaktionsstufe wurde die Pervaporation eingesetzt.

An den verwendeten Membranen *Pervap*[®] 1060 (Sulzer Chemtech, Neunkirchen) für die Aufkonzentrierung des Produktstroms nach der ersten Reaktionsstufe bzw. *Pervap*[®] 2200 (Sulzer Chemtech, Neunkirchen) für die Abtrennung der Reaktionswassers in der zweiten Reaktionsstufe wurden Stofftransportuntersuchungen durchgeführt. Dazu wurden die Konzentrationen der permeierenden Komponenten, die Feedtemperatur und der Permeatdruck variiert. Die experimentellen Ergebnisse der Stofftransportuntersuchungen wurden dazu verwendet, um für die eingesetzten Membranen die Parameter eines mathematischen Modells für die Pervaporation zu identifizieren.

Neben den Trenneigenschaften der Membran ist deren Stabilität im Dauereinsatz ein wesentlicher Faktor für die Entscheidung über den Einsatz der Pervaporation in einer Produktionsanlage. Aufgrund der Kosten für die Membran ist eine entsprechende Standzeit der Membran zu fordern. Deshalb wurde für beide Membranen eine Untersuchung des Standzeitverhaltens durchgeführt, die sowohl für die Membran *Pervap*[®] 1060, als auch für die Membran *Pervap*[®] 2200 eine ausreichende Standzeit von bis zu einem Jahr ohne Leistungsverlust ergab.

Nachdem die zur Verfahrensauslegung notwendigen Ergebnisse aus den reaktionstechnischen Untersuchungen und Stofftransportuntersuchungen vorlagen, wurde ein kontinuierliches Verfahren konzipiert und auf der Basis dieses Konzeptes anschließend das Verfahrensschema für eine kontinuierliche Miniplant entworfen.

Für den kontinuierlichen Dauerbetrieb der Miniplant wurde die Versuchsanlage mit einem Prozeßleitsystem weitgehend automatisiert. Das installierte Prozeßleitsystem regelte die Temperaturen der einzelnen Verfahrensstufen und der Rohrbegleitheizungen, die Permeatdrücke in den Pervaporationseinheiten und die Massenströme der Förderpumpen für die Substrate Tripalmitin und Ölsäure. Ferner zeichnete das Prozeßleitsystem alle ermittelten Temperaturen, Drücke und Massenströme in regelmäßigen Zeitabständen auf und speicherte diese mit den zugehörigen Prozeßzeit in einem Prozeßprotokoll ab.

Die Auslegung und Konstruktion der Apparate des Verfahrens erfolgte auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse aus den entsprechenden Untersuchungen. Nach Fertigstellung der Apparate erfolgte eine Charakterisierung hinsichtlich ihres Druckverlustes und Verweilzeitverhaltens.

Nach dem Aufbau der Miniplant und der erfolgreichen Inbetriebnahme erfolgten Untersuchungen zum Standzeitverhalten des immobilisierten Enzyms. Im Anschluß wurde eine Variation der verschiedenen Betriebsparameter durchgeführt und die Ergebnisse der stationären Zustände miteinander verglichen.

Eine genauso wichtige Rolle für die Auslegung und den Betrieb der späteren Produktionsanlage spielt das dynamische Verhalten der Miniplant bei Übergang von einem stationären Betriebspunkt in den anderen. Deshalb wurde die Dynamik der Anlage bei Änderung der Betriebsparameter untersucht.

Zur Beschreibung sowohl der stationären Betriebszustände, als auch des dynamischen Verhaltens der Miniplant wurden dynamische Modelle der Grundoperationen für die kontinuierliche 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese unter Verwendung des kommerziellen Modellierungstools *AspenCustomModeler*® (Aspen Technology Incorporated, USA) erstellt. Die Evaluierung dieser Modelle erfolgte durch Simulationen der Betriebsparametervariation und Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen der stationären und instationären Betriebszustände.

Umfassende Simulationen mit Hilfe des mathematischen Modells der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese lieferten die Grundlage für eine Optimierung der Betriebsparameter im Hinblick auf Maximierung der Produkt- und Raum-Zeit-Ausbeuten.

Abstract

The starting point for the development of a continuous process producing 1,3-Oleyl-2-palmitoylglyceol, done in this thesis, was the thesis of *Schmid* [Schmid 1999]. She developed a lipase-catalyzed two-step reaction system for the synthesis of a structured triglyceride of the type ABA [European Patent Application: EP 0 882 797 A2].

The first reaction step of this transesterification can be described by a sequential reaction of Tripalmitin producing 2-Monopalmitin via 1,2-Dipalmitin. In a simultaneous reaction the arising Palmitic acid is esterified with Ethanol producing Palmitic acid ethyl ester. The second reaction step is also a sequential reaction of 2-Monopalmitin producing 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerol via 1-Oleyl-2-palmitoylglycerol.

Several preliminary investigations referring to the optimized reaction temperature and by-products were necessary before the kinetic studies of the 2-Monopalmitin respectively 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerol synthesis can be done. The optimized reaction temperature for the first as well as for the second reaction step was found by experiments at 50°C. The formation of by-products by acyl migration and undesired by-reactions were neglected during the following investigations.

The parameters the reaction rates were identified using the measured concentration-time-courses of the variation of substrate and product concentration. The evaluation of the reaction models using parity plots and residue showed a very well description of the 2-Monopalmitin respectively 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerol synthesis.

Furthermore the kinetic studies resulted in the necessary of concentrating up the product flow of the first reaction step and the separation of hyperstoichiometric Ethanol because of enzyme inhibition in the following reaction step. The kinetic studies of the second step resulted in the necessary of the separation of the arising water during the esterification of 2-Monopalmitin respectively 1-Oleyl-2-palmitoylglycerol with Oleic acid in order to shift the equilibrium of the sequential reaction towards the products.

Concentrating up the product flow of the first reaction step with simultaneous separation of Ethanol as well as the separation of the reaction water during the second reaction step was done by pervaporation. The used membranes *Pervap*[®] 1060 (Sulzer Chemtech, Germany) for concentrating up and separation of Ethanol after reaction step one respectively *Pervap*[®] 2200 (Sulzer Chemtech, Germany) for the water separation during reaction step two were investigated regarding to the mass transfer. The experimental results of varying the feed

concentrations, the feed temperature and the permeat pressure were used for identification of the parameters of the mass transfer equations.

The separation property is one of the important factors for the use of membranes in production plants, but another one is the stability of the membrane during a long-term run. The high costs for the membrane respectively the membrane change requires an equivalent membrane stability. Therefore both membranes were tested in long-term runs and the result was a sufficient stability of both membranes.

After the kinetic studies and the investigations of the mass transfer a concept of a continuous process was worked out. Based on this concept a flowsheet for a continuous miniplant was designed. For continuous working of the miniplant during several days the miniplant was equipped with a process control system for automation. The process control system regulated the temperature of each unit operation, the pressure of the pervaporation units and the mass flows of the substrates. In addition the process control system recorded all measured temperatures, pressures and mass to a process report including the accompanying process time.

The design and construction of the apparatus for the process were based on the results of the corresponding investigations. After manufacturing of the modules the pressure drop and residence time distribution was measured for each apparatus.

After the construction of the miniplant and the successful startup an investigation of the long-term behaviour of the enzyme was done. In addition the various operating parameters of the process were varied and the results of the experiments were compared.

Another important point of view of the scale-up and the operation of a production plant is the dynamic behaviour of the miniplant during the variation of an operating parameter changing the steady states. The mathematical description of the steady states and the dynamic behaviour of the miniplant was realized by programming dynamic models of the unit operations for the continuous synthesis of 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerol using the commercial software tool *AspenCustomModeler*[®] (Aspen Technology Incorporated, USA). The evaluation of the models was done by simulation of the parameter variation and comparison of the simulation results with the experimental results of the steady states and the dynamic changes.

Extensive simulations using the evaluated models were the basis for an optimization of the operating parameters in view of product yield and space time velocity maximization.

1 Einleitung

1.1 Einführung

In unserer heutigen, schnellebigen Zeit verkürzen sich die Produktionszyklen von Industriegütern zusehends, besonders die von Verbraucherprodukten. Für das Bestehen im weltweiten Konkurrenzkampf ist neben der Einführung von innovativen und leistungsfähigeren Produkten die Entwicklung des jeweils kostengünstigsten Verfahrens von entscheidender Bedeutung. Dabei sind die Anforderungen der Wirtschaftlichkeit (Minimierung von Investitionsmitteln, Einsatzstoffen und Energie) und des gesellschaftlichen Umfeldes (Sicherheit, Umweltschutz und Entsorgung) an die Verfahrensentwicklung in möglichst kurzer Zeit zu erfüllen. Dies kann nur erreicht werden, wenn bei den Methoden der Verfahrensentwicklung und der interdisziplinären Zusammenarbeit auf höchste Effizienz geachtet wird [Blumenberg 1994].

Die Entwicklungszeiten im Bereich der Biokatalyse (ca. 10 Jahre) sind im Vergleich zu denen der klassischen chemischen Katalyse (2-5 Jahre) sehr lange. Im Rahmen des Workshops *New Biocatalysts: Essential Tools for a Sustainable 21st Century Chemical Industry* (16.-18. November 1999 in Palo Alto, Kalifornien) wurde als Zielgröße eine Entwicklungszeit für Biokatalysatoren von 2-3 Jahren vorgegeben.

Die Forschungsschwerpunkte im Bereich Biotransformation und Biokatalyse konzentrieren sich bis dato auf das Screening nach Biokatalysatoren und deren Optimierung, wobei das Hauptaugenmerk bei den Enzymen liegt. Aufgabe dieser Enzymtechnologie ist es, zum einen nach natürlichen Enzymen mit definierten Eigenschaften (Substratspezifität, Enzymaktivität, Chemische Stabilität, Thermische Stabilität) zu suchen, zum anderen verfügbare Enzyme mit Hilfe verschiedenster Methoden (Rational protein design, Directed evolution, usw.) bezüglich ihrer Eigenschaften zu verändern und zu verbessern [Arnold 2001]. Während so der Akzent der weltweiten Forschung eindeutig auf den stoffbezogenen Entwicklungen liegt, wird den prozeßtechnischen Fragestellungen deutlich weniger Bedeutung geschenkt. Sowohl in einschlägigen Fachzeitschriften als auch auf internationalen Kongressen spielen Verfahrensentwicklungen von enzymkatalysierten Prozessen eine nahezu untergeordnete Rolle. Dabei sind gerade hier weitere Faktoren (Nebenproduktsensibilität, Langzeitstabilität, Raum-Zeit-Ausbeuten, Katalysatorregenerierung, u.v.a.) für eine großtechnische Prozeß-

realisierung von großer Bedeutung, die durch den klassischen Anforderungskatalog im Rahmen der Enzymtechnologie in der Regel nicht erfaßt werden.

Neben den wichtigen Fragestellungen bzgl. der im Zusammenhang mit seinen technischen Einsatz relevanten Eigenschaften des Katalysators muß aber auch auf das oben genannte Problemfeld der viel zu langen Entwicklungszeiten besonderes Augenmerk gerichtet werden. Signifikante Verbesserungen der Entwicklungszeiten für neue Prozesse erfordern eine Parallelisierung verschiedener Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten, sowie den Einsatz flexibler Werkzeuge und Methoden wie beispielsweise Modellierung und Simulation der Anlagen. Für die erstgenannte Strategie hat sich in verschiedensten Branchen der Entwicklung technischer Verfahren und Produkte der Begriff des „*Simultaneous Engineering*“ durchgesetzt. Dies ist ein methodischer Ansatz für schnellere Markteinführung neuer Produkte inklusive effizienterer Verfahrensentwicklungen [Hauck et al. 1997].

Die Vorteile des Simultaneous Engineering sind nach *Bullinger et al.* [Bullinger et al. 2000] eine schnelle Markteinführung von neuen Produkten und die Entwicklung innovativer Produkte durch Zeit-, Kosten- und Qualitätsoptimierung. Nach *Hauck et al.* [Hauck et al. 1997] sind die Folgen der verkürzten Entwicklungszeit und schnellen Markteinführung eine Abnahme der Entwicklungskosten und des Risikos und eine Steigerung der Produktivität, des Verkaufspreises, des Marktanteils, der Rentabilität.

Das Konzept des Miniplant Engineering beruht auf einer Verfahrensentwicklung durch Kombination von Prozeßsimulation und Miniplant-Technik. Die Miniplant stellt eine verkleinerte Abbildung einer späteren Produktionsanlage im Labormaßstab - unter Einbeziehung aller Verfahrensschritte nebst Rückführungen und unter Berücksichtigung realisierbarer Produktionsbedingungen (Konzentration, Temperatur, pH-Wert, Massenströme, u.v.a.) - dar. Der Maßstab und die Grundoperationen sind dabei so zu wählen, daß sich die gewonnen Daten zum Scale-up nutzen lassen [Buschulte und Heimann 1995, Robbins 1979]. Das Prinzip des Miniplant Engineering läßt sich nahtlos in das Konzept des Simultaneous Engineering einfügen, da dessen Ziel ebenfalls, neben der Einsparung von Entwicklungskosten, eine Reduzierung der Entwicklungszeit und eine schnellere Markteinführung ist.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Die Zielsetzung der Arbeit umfaßt die prozeßtechnischen Fragestellungen für die Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur enzymkatalysierten Synthese eines strukturierten Triglycerides. Im Fokus der Arbeit steht die Verbesserung der Effizienz der Verfahrensentwicklung. Hierfür soll die Miniplant-Technik nebst der für das Scale-up der Prozesse relevanten Modellierung und Simulation zum Einsatz kommen.

Die Arbeit ist Teil einer Kooperation zwischen dem Institut für Bioverfahrenstechnik (IBVT; Universität Stuttgart), dem Institut für Technische Biochemie (ITB; Universität Stuttgart) und dem Industriepartner *Loders Croklaan* (Niederlande).

Das Gesamtprojekt ist im Sinne des Simultaneous Engineering in zwei Teilprojekte unterteilt, zum einen das Screening/Design und die Immobilisierung des Biokatalysators und zum anderen die Entwicklung und Realisierung eines Verfahrens unter Anwendung der Miniplant-Technik. Das Screening/Design und die Immobilisierung des Enzyms werden am ITB durchgeführt, während die Verfahrensentwicklung und die Umsetzung des kontinuierlichen Verfahrens mit Hilfe einer Miniplant am IBVT im Rahmen der vorliegenden Dissertation erfolgten. Beide Teilprojekte wurden zum Teil simultan bearbeitet, um die Entwicklungszeit aufgrund zielgerichteter und anwendungsorientierter Katalysatorentwicklung im Sinne des Simultaneous Engineering zu verkürzen.

Konkretes Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Synthese von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin und die Realisierung des entwickelten Verfahrens in einer Miniplant, nebst der dynamischen Modellierung und Simulation des Prozesses. Ausgangspunkt ist die von Schmid [Schmid 1999] im Rahmen ihrer Dissertation am ITB entwickelte lipase-katalysierte Zwei-Schritt-Synthese für strukturierte Triglyceride vom Typ ABA [European Patent Application; EP 0 882 797 A2]. In Abbildung 1.1 ist dieses Verfahren für die Synthese von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin ausgehend von Tripalmitin dargestellt. Im ersten Reaktionsschritt wird ausgehend von Tripalmitin, gelöst in Aceton, durch Spaltung der Esterbindung in sn1- und sn3-Position mittels einer Lipase 2-Monopalmitin synthetisiert. Zur Herstellung von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin erfolgt die lipase-katalysierte Veresterung des 2-Monopalmitins mit der einfach ungesättigten Ölsäure im zweiten, lösemittelfreien Reaktionsschritt. Beide Reaktionen werden durch die 1,3-regio-spezifische Lipase aus *Rhizopus delemar* katalysiert und laufen bei einer Reaktionstemperatur von 50°C ab.

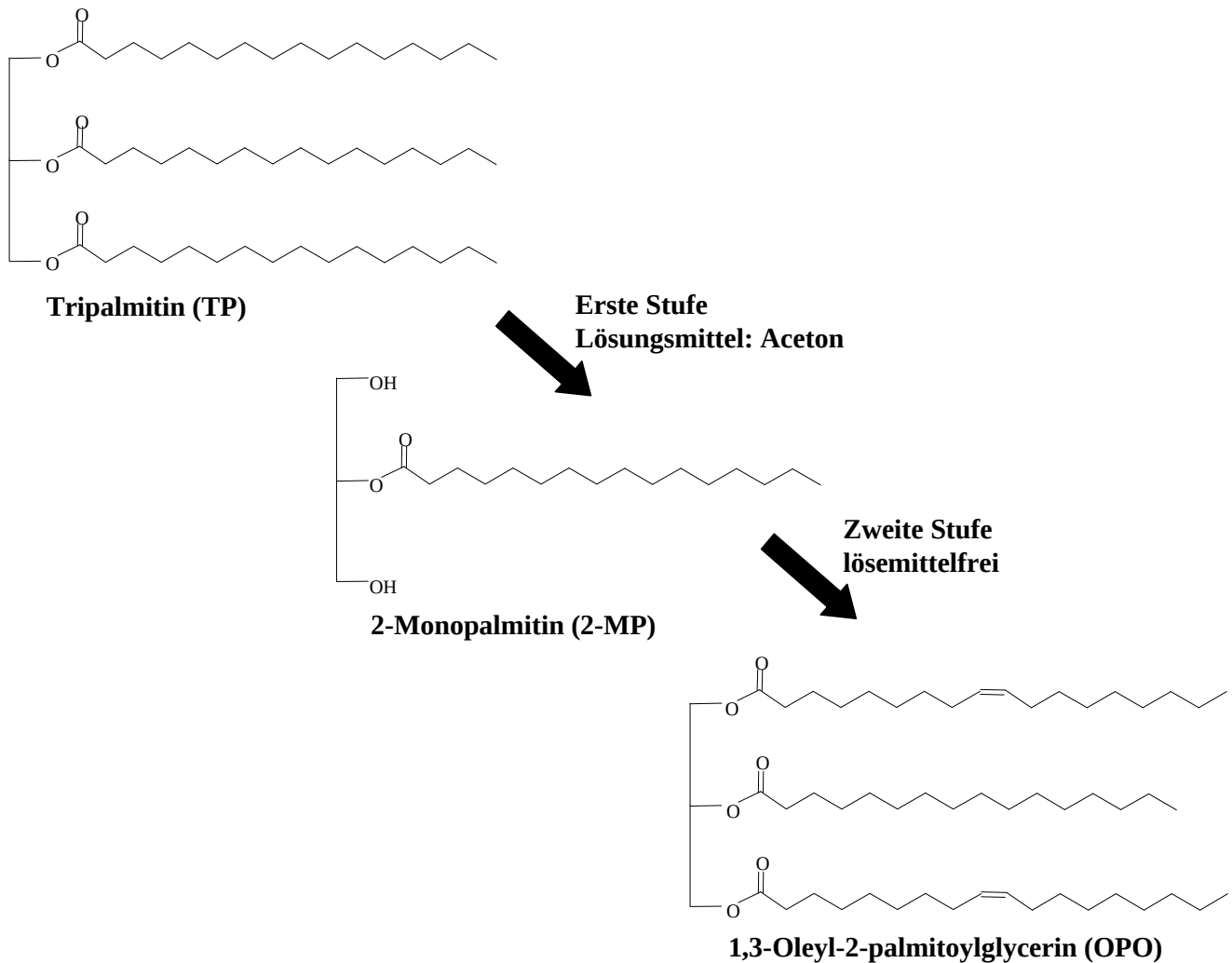


Abbildung 1.1: Zwei-Schritt-Synthese von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Entwicklung und Optimierung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Synthese von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin und gliedert sich im Wesentlichen in die Teilbereiche:

- Reaktionstechnische Untersuchungen und Modellierung der lipase-katalysierten Synthese (Kapitel 4)
- Entwicklung von Pervaporationsverfahren zur Abtrennung von Aceton und Wasser (Kapitel 5)
- Konzipierung und Aufbau einer halbtechnischen , kontinuierlichen Anlage (Miniplant) (Kapitel 6)
- Experimentelle Untersuchungen zur kontinuierlichen Prozeßführung sowie dynamische Modellierung und Simulation der Miniplant (Kapitel 7)

2 Stand des Wissens

2.1 Strukturierte Triglyceride

Strukturierte Triglyceride sind Fette mit Fettsäuren unterschiedlicher Länge, wobei jeweils eine Gruppe der Fettsäuren spezifisch in sn1-, sn2 oder sn3-Position des Glycerins vorhanden ist. In pflanzlichen Triglyceriden überwiegen gesättigte Fettsäuren an den primären Hydroxygruppen (sn1- bzw. sn3-Position), während die mehrfach ungesättigten Fettsäuren bevorzugt an den sekundären Hydroxygruppen (sn2-Position) vorkommen. Die gezielte Strukturierung von Triglyceriden ist nur durch Anwendung der aufwendigen Schutzgruppenchemie oder eleganter durch Enzymkatalyse zu erreichen.

2.1.1 Eigenschaften und Anwendungsbereiche

Triglyceride sind hochkonzentrierte Energiespeicher für den Stoffwechsel, bei vollständiger Oxidation liefern Fette einen Verbrennungswert von 38 kJ/g, im Vergleich zu etwa 17 kJ/g bei Kohlenhydraten und Proteinen. Deshalb wird der größte Teil der weltweit produzierten Menge an Fetten in der Lebensmittelindustrie weiterverarbeitet [Schmid 1999].

Von besonderem Interesse für die Ernährung sind dabei Triglyceride mit ungesättigten, idealerweise mehrfach ungesättigten Fettsäuren. Für eine effiziente Resorption des Triglycerides ist seine Struktur, vor allem die Position der Fettsäure am Glycerin, von besonderer Bedeutung [Bracco 1994]. Im Beispiel des menschlichen Muttermilchfetts, welches hauptsächlich aus 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin besteht, ist die Position der Palmitinsäure in sn2-Position von grundlegender Bedeutung, da nur dann das Triglycerid gut resorbiert wird. Befindet sich dagegen Palmitinsäure in sn1- bzw. sn-3-Position wird diese bei der Verdauung gespalten und führt in Gegenwart von Calcium zu schwer löslichen Seifen. Die Folgeerscheinungen sind Verdauungsstörungen und Calciumverlust, welche bei der Säuglingsernährung möglichst vollständig zu vermeiden sind [Lien et al. 1997]. Ein Vergleich von Muttermilchfett und Kuhmilchfett zeigt eine bessere Resorption von Muttermilchfett, die sich auf positions-spezifische Unterschiede zurückführen lässt. In der Zusammensetzung sind sich diese beiden Fette zwar sehr ähnlich, allerdings ist der Anteil an Palmitinsäure in sn2-Position im Muttermilchfett deutlich höher [Bracco 1994].

2.1.2 Synthesewege zur Herstellung von strukturierten Triglyceriden

2.1.2.1 Chemisch –physikalische Methoden

Die am weitesten verbreiteten chemisch-physikalischen Methoden sind die Fraktionierung, Hydrierung und Umesterung. Dabei stellt die Fraktionierung eine physikalische Methode, Hydrierung und Umesterung chemische Methoden der Fettmodifikation dar. Allen drei Methoden ist neben der Änderung der Funktionalität des Fettes auch eine Veränderung der ernährungsphysiologischen Eigenschaften gemein.

Fraktionierung

Die Fraktionierung bezeichnet eine physikalische Trennung eines Triglyceridgemisches in mehrere Fraktionen, die sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden. Dabei kommen überwiegend die verfahrenstechnischen Grundoperationen Kristallisation, Filtration, Zentrifugation und Dekantieren zum Einsatz.

Hydrierung

Die Hydrierung ist die am häufigsten eingesetzte Methode zur Modifikation von Triglyceriden. Durch Wasserstoff werden die ungesättigten Fettsäuren mit Hilfe eines Katalysators hydriert und so neue Fettprodukte mit einem höheren Anteil an gesättigten Fettsäuren hergestellt. Durch die Verringerung des Anteils an ungesättigten Fettsäuren im Triglycerid wird eine Stabilität gegenüber Oxidation und höheren Temperaturen erreicht. Als Katalysator für die Hydrierung von Fetten wird Nickel, immobilisiert auf Kieselgel, verwendet [De Greyt et al. 1989].

Umesterung

Die Umesterung stellt die Reaktion eines Fettes mit einer Fettsäure, mit einem Alkohol oder mit einem anderen Triglycerid dar. Diese chemische Methode der Fettmodifikation wird zur Zeit am wenigsten eingesetzt und wird überwiegend zur Änderung der physikalischen Fetteigenschaften verwendet. Als Katalysator wird meist Natriumethanolat eingesetzt, alternativ kann auch Zinkchlorid oder Natriumhydroxyd verwendet werden.

Durch die Umesterung lassen sich Fette mit einem hohen Anteil mehrfach ungesättigter Fettsäuren und einem vernachlässigbaren Anteil an trans-Fettsäuren, die eine negative Auswirkung auf die Gesundheit des Menschen haben können [Willet et al. 1993], herstellen [De Greyt et al. 1989].

2.1.2.2 Biokatalytische Methoden

Mikroorganismen

Die Herstellung von strukturierten Triglyceride kann sowohl durch Bakterien und Pilze als auch durch Algen erfolgen. Dabei sind die Kultivierungsbedingungen bei allen Mikroorganismen ähnlich. Die Stickstoff- und Phosphatgehalte sind niedrig zu halten, während der pH-Wert, die Temperatur und die Sauerstoffversorgung im wesentlichen den Werten bei der Einzeller- bzw. Mycelproteinbildung entsprechen. Je nach eingesetzten Mikroorganismus, Substrat und gewählten Kultivierungsbedingungen können zwischen 10 % und 40 %, in Ausnahmefällen bis zu 70 %, Trockenmasse in der Zelle gespeichert werden [Schlee und Kleber 1991].

Enzyme (Lipasen)

Zur Synthese strukturierter Triglyceride mit der Struktur ABA eignen sich besonders 1,3-regioselektive Lipasen, aufgrund ihrer Regioselektivität und Aktivität unter milden Reaktionsbedingungen. Der naturgemäße Verlauf der Reaktion von Lipasen mit Triglyceriden ist die Hydrolyse des Fettes unter Bildung von freien Fettsäuren. Die Verwendung von 1,3-regiospezifischen Lipasen führt zu 2-Monoglyceriden und 1,2(2,3)-Diglyceriden [Macrae 1983]. Die Veresterung von Mono- bzw. Diglyceriden zur Synthese von Triglyceriden ist die Umkehrung der Hydrolyse, die von Lipasen nur bei entsprechend geringem Wassergehalt im Reaktionsgemisch katalysiert wird. Dabei können sowohl organische Lösungsmittel eingesetzt werden, als auch lösungsmittelfreie Systeme zur Verwendung kommen [Adlercreutz 1994].

2.2 Miniplant-Technik, oder ein Tool zur Verfahrensentwicklung

Die Entwicklung eines neuen Verfahrens in der chemischen Technik lässt sich in drei Hauptphasen unterteilen [Buschulte und Heimann 1995]:

- **Phase der Prozeßsynthese**

Es werden unterschiedliche Synthesewege bzw. Verfahrenskonzepte erarbeitet und in orientierenden Laborversuchen und Simulationsrechnungen geprüft und weiterentwickelt.

- **Ausarbeitungsphase**

Das ausgewählte Verfahrenskonzept wird mit Hilfe einer Miniplant abgesichert.

- **Auslegungsphase**

Das endgültige Verfahrenskonzept wird optimiert und falls erforderlich werden scale-up-fähige Einzelversuche zur Auslegung der Apparate des Produktionsverfahrens durchgeführt.

Dabei unterscheiden sich die einzelnen Phasen in der Zielsetzung, Bearbeitungstiefe und Bearbeitungsbreite. Entsprechend den jeweiligen Zielsetzungen und Bedarf der Bearbeitungsphasen werden in den drei Entwicklungsphasen angepasste experimentelle und rechnerische Werkzeuge eingesetzt [Buschulte und Heimann 1995].

Der Zeit- und Kostenbedarf für die Entwicklung eines Verfahrens hat einen erheblichen Einfluß auf das wirtschaftliche Risiko für das investierende Unternehmen. Die Kosten während einer Verfahrensentwicklung, die bis zu 10 Jahre dauern kann, können erst wieder während der Betriebsphase der Produktionsanlage ausgeglichen werden. Eine Verkürzung der Entwicklungszeit verringert das wirtschaftliche Risiko und verbessert Wirtschaftlichkeitskennzahlen wie innere Verzinsung und Break-Even-Punkt. Dieses Ziel kann durch verkleinerte Versuchsanlagen (Miniplant) schneller und kostengünstiger erreicht werden, als dies zuvor mit Pilotanlagen möglich war [Maier und Kaibel 1990, Buschulte und Heimann 1995].

Einen möglichen Ablaufplan für die Verfahrensentwicklung in einer Miniplant stellen *Hofen et al.* [Hofen et al. 1990] an folgendem Schema vor:

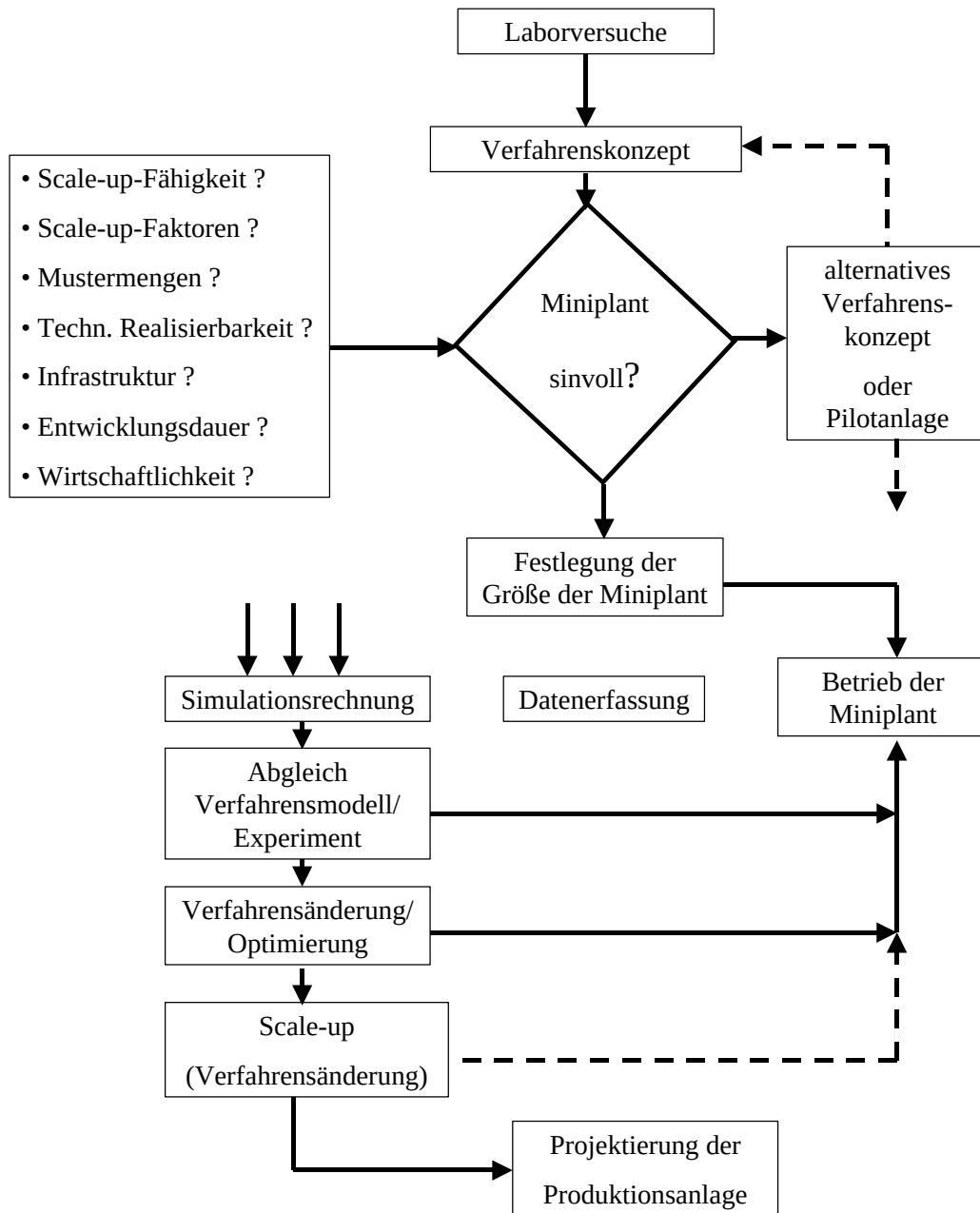


Abbildung 2.1: Möglicher Ablaufplan für die Verfahrensentwicklung in einer Miniplant
[Hofen et al. 1990]

2.2.1 Der Begriff der Miniplant

Die Miniplant wurde im Schrifttum im Bereich der chemischen Industrie vor etwa 30 Jahren im Zusammenhang mit der Verfahrensentwicklung eingeführt [Robbins 1979 und Greß et al. 1979]. Der Begriff der Miniplant wird in der Literatur für die unterschiedlichsten Anwendungen verwendet, die sich in der Komplexizität, Größenordnung und im Einsatzgebiet deutlich unterscheiden. Allen Anwendungen ist eine deutliche Verkleinerung des Maßstabes, zum Teil um den Faktor 10 000, im Vergleich zu bestehenden Industrieanlagen gemein [Behr et al. 2000].

Die notwendige Validierung der Ergebnisse von Simulationsrechnungen durch Experimente war und ist unerlässlich. Sie wurde bis Ende der 70er Jahre ausschließlich mit Ergebnissen aus Pilotanlagen bewerkstelligt [Jäckel 1995]. Die kontinuierliche Zunahme der zur Verfügung stehenden Rechnerleistungen und immer genauere kinetische und thermodynamische Daten hat dazu geführt, daß die notwendigen Daten aus Untersuchungen in kleinen Anlagen im Labormaßstab, sowie durch präzisere mathematische Simulation gewonnen werden können [Robbins 1979, Buschulte und Heimann 1995]. Allerdings wurde schon bei der Einführung des Begriffes der Miniplant von Robbins [Robbins 1979] darauf hingewiesen, daß diese nicht in allen Bereichen der Verfahrenstechnik eingesetzt werden kann. Deshalb ist in vielen Fällen eine Kombination von Miniplant und Pilotanlage notwendig, insbesondere bei Verfahren mit Feststoffaufbereitung.

Die in der Literatur beschriebenen Miniplants variieren in ihrer Komplexizität von einfachen Reaktionseinheiten bis hin zu mehrstufigen Synthesewegen. Hinsichtlich ihrer Größe läßt sich die Miniplant zwischen Mikroreaktortechnik und Pilotanlagentechnik einordnen:

$$\text{Mikrotechnik} < \text{Miniplant} < \text{Pilotanlage} < \text{Industrieanlage}$$

Die Miniplant-Technik ist aus der experimentellen Verfahrensentwicklung hervorgegangen und somit sind viele Nutzungs- und Untersuchungsschwerpunkte eng mit dem Interesse an allen notwendigen Daten verbunden, um ein Verfahrenskonzept zu prüfen, anzupassen und in eine funktionierende Produktion zu übertragen. In der Regel werden dazu die Untersuchungen in der Miniplant von Modellierung und Simulationen begleitet, um schnell eine Verfahrens-

anpassung und Betriebsdatenoptimierung durchführen zu können. Diese Simulationen werden dann bei fortgeschrittener Verfahrensentwicklung zum Scale-up der Anlage verwendet [Behr et al. 2000]. In der Tabelle 2.1 sind mögliche Nutzungs- und Untersuchungsschwerpunkte zusammengefaßt:

Tabelle 2.1: Nutzungs- und Untersuchungsschwerpunkte von Miniplants
[Buschulte und Heimann 1995, Behr et al. 2000]

-
- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Machbarkeitsstudien zur experimentellen Absicherung eines Verfahrenskonzeptes • Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Verfahrensschritten • Untersuchung der Rückführproblematik • Aufdeckung von Schwachstellen • Zuverlässige Bilanzierung von Wärme- und Stoffströmen • Erprobung von Meßgeräten und Regelungskonzepten Untersuchung des dynamischen Anlagenverhaltens • Korrosionsuntersuchungen, Materialprüfungen • Verfahrensoptimierung • Kleinmengenproduktion, Bereitstellung von Mustermengen • verfahrensspezifisches Training der Betriebsmannschaft • Lehr- und Demonstrationszwecke |
|---|
-

Die Verfahrensoptimierung ist ein wesentlicher Bestandteil der Verfahrensentwicklung. Es ist nicht immer notwendig, ein Verfahren bis zur letzten Konsequenz zu optimieren, denn der Faktor Zeit bis zur Produktionsaufnahme spielt oft eine entscheidende Rolle. Aber auch bei bestehenden Anlagen können durch Miniplants Studien durchgeführt werden, die mit den darauf basierenden Simulationen eine Verbesserung des Verfahrens ergeben können [Behr et al. 2000].

2.2.2 Charakterisierung der Miniplant-Technik

Die typischen Kennzeichen einer Miniplant, als verkleinertes Abbild der späteren Produktionsanlage, werden im Folgenden zusammengefaßt [Robbins 1979, Buschulte und Heimann 1995, Wörz 1995, Steude et al. 1997]:

- Miniaturisierte Pilotanlage mit Mengenströme von 0,1 bis 10 l/h in Reaktoren von 0,1 bis 10 l mit Produktmengen von 50 bis 500 g/h
- Die Miniplant umfaßt alle Verfahrensstufen und Rückführungen nicht umgesetzter Reaktanten und/oder Lösungsmittel
- Betrieb der Miniplant unter den späteren Prozeßbedingungen, soweit möglich
- Bilanzierung aller Stoffströme, woraus eine aufwendige Meß-, Steuer- und Regelungstechnik resultiert
- Flexibles System eines modularen Baukastens aus Normbauteilen und Komplettapparaturen

Tabelle 2.2 zeigt die Faktoren für ein Scale-up aus der Miniplant in Abhängigkeit von der Grundoperation, die sich zur Zeit verwirklichen lassen [Hofen et al. 1990]:

Tabelle 2.2: Scale-up-Faktoren für einige Grundoperationen [Hofen et al. 1990]

• Rohrreaktoren	bis 10 000
• Rektifikation	1 000 bis 10 000
• Extraktion	500 bis 1 000
• Wirbelschichtreaktoren	50 bis 100
• Trocknung	20 bis 50
• Kristallisation	20 bis 30

Der Verkleinerung der Apparatur von Miniplants sind allerdings auch Grenzen gesetzt, unter denen keine scale-up-fähigen Aussagen mehr getroffen werden können. Tabelle 2.3 zeigt die erprobten Grenzen der Miniaturisierung [Maier und Kaibel 1990]:

Tabelle 2.3: Erprobte Grenzen der Miniaturisierung [Maier und Kaibel 1990]

•	Kolonnen	
	Packungskolonnen	Durchmesser = 35 mm
	Bodenkolonnen	Durchmesser = 50 mm
•	Reaktoren	
	Rohrreaktoren	Durchmesser = 4 mm
	Gasumlaufreaktoren	Volumen = 3,5 l
•	Wärmetauscher	= 0,1 m ²
•	Pumpen	
	Kolbenpumpen	= 10 ml/h
	Kreiselpumpen	= 100 l/h
	Spritzenpumpen	= 1 ml/h
•	Kristallisatoren	= 1 kg/h
•	Zentrifugen	Austrag = 5 l/h
•	Armaturen, Rohrleitungen	= DN 3

2.2.3 Gegenüberstellung von Pilotanlage und Miniplant

Einen guten Vergleich von Miniplant und Pilotanlagen geben *Hofen et al.* [Hofen et al. 1990], zusammengefaßt in Tabelle 2.4:

Tabelle 2.4: Gegenüberstellung von Pilotanlage und Miniplant [Hofen et al. 1990]

Kriterium	Miniplant	Pilotanlage
Scale-up		
Modellierbarkeit	- *)	+
Verfahren in Gas-/Flüssigphase	+	+
Verfahren mit Feststoffen	-	+
Chem. Produkteigenschaften	+	+
Physikal. Produkteigenschaften	-	+
andere Kriterien		
Produktbereitstellung für die	-	+
Markteinführung		
Produktentsorgung	+	-
Entwicklungszeit	+	-
Investitionskosten	+	-
Betriebskosten	+	-

*) Kommentar des Autors:

Generelle Aussage zur Modellierbarkeit ist sicherlich im konkreten Einzelfall kritisch zu hinterfragen

Betrachtet man die im Verfahren eingesetzten Grundoperationen hinsichtlich der Scale-up-Problematik, so hat sich in der Literatur gezeigt, daß sich vor allem gut modellierbare Prozesse in der Gas-/Flüssigphase mit Hilfe der Miniplant-Technik entwickeln lassen.

Dagegen kommt man bei schlecht hochzurechnenden Grundoperationen (z.B.: Extraktion) und bei Verfahren mit Feststoffen kaum ohne Pilotanlage aus [Hofen et al. 1990, Greß et al. 1979]. Ist die Eigenschaft des Verkaufsproduktes nicht nur an seine chemische Zusammensetzung und Reinheit, sondern auch an seine physikalischen Eigenschaften gebunden (z.B. Partikelgrößenverteilung), ist diese auch gekoppelt mit der Konstruktion und Funktionsweise der verwendeten Apparate und Maschinen. Da sich aber die in der Miniplant eingesetzten Laborgeräte häufig in ihrem Aufbau erheblich von den Produktionsaggregaten

unterscheiden, ist ein sicheres Scale-up aus diesem kleinsten Maßstab, insbesondere in der Feststoffverfahrenstechnik, kaum zu gewährleisten [Hofen et al. 1990].

Neben dem Scale-up spielen aber noch weitere Kriterien, wie Produktmenge für die Markteinführung, Entwicklungszeit und die Investitions- bzw. Betriebskosten eine wichtige Rolle für die Beurteilung von Pilotanlage und Miniplant.

Die Faktoren Entwicklungszeit und Investitionskosten von Pilotanlage und Miniplant stellten *Steude et al.* [Steude et al. 1997] im Detail gegenüber:

Tabelle 2.5: Entwicklungszeit und Kosten von Pilotanlage und Miniplant [Steude et al. 1997]

Kriterium	Miniplant	Pilotanlage
Planungszeit	3-4 Monate	1 Jahr
Bestell-/Erstellzeit	bis zu 3 Monate	1 Jahr
Anfahrzeit	1 Monat	3 Monate
Versuchsdauer	6-9 Monate	6-9 Monate
Gesamtdauer	ca. 1 Jahr	ca. 3 Jahr
Verhältnis der Investitionskosten	1	10

3 Material und Methoden

3.1 Chemikalien und Enzyme

In der nachfolgenden Tabelle 3.1 sind die verwendeten Chemikalien und Enzyme nebst deren Reinheiten, besonderen Merkmalen und Herstellern aufgelistet.

Tabelle 3.1: Chemikalien und Enzyme

Substanz	Reinheit	Sonstiges	Herkunft
Aceton	≈ 99%	max. 0,2% H ₂ O	Merck, Bruchsal
Cyclohexan	≈ 99%	--	Fluka, Schweiz
Dichlormethan	≈ 99%	max. 0,02% H ₂ O	Fluka, Schweiz
1,2(3)-Dipalmitin, Analyse	≈ 99%	--	Sigma Aldrich, Steinheim
Ethanol	99,9 Vol. %	max. 0,2% H ₂ O	Fluka, Schweiz
Laurinsäuremethylester	≥ 97%	--	Fluka, Schweiz
Lipase aus <i>Rhizopus delemar</i>	--	1,3-regiospezifisch	Amano, Japan
1(2)-Monopalmitin, Analyse	≈ 99%	--	Sigma Aldrich, Steinheim
2-Monopalmitin	--	--	Eigene Herstellung
N-Methyl-N-Trimethyl- silylheptafluorbutyramid (Derivatisierungsreagenz)	≥ 90%	--	Fluka, Schweiz
Ölsäure	≈ 90%	--	Loders Croklaan, Niederlande
1-Oleyl-2(3)-palmitoylglycerin	--	--	Eigene Herstellung
1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin	≈ 90%	--	Loders Croklaan, Niederlande
1,2-Palmitoyl-3-oleylglycerin Analyse	≈ 99%	--	Sigma Aldrich, Steinheim
Palmitinsäure	≈ 99%	--	Fluka, Schweiz
Palmitinsäureethylester	≈ 97%	--	Fluka, Schweiz
Polypropylen (EP 100)	--	--	Akzo Nobel
Tripalmitin, Analyse	≈ 99%	--	Sigma Aldrich, Steinheim
Tripalmitin	≈ 98%	--	Loders Croklaan, Niederlande

Herstellung von 2-Monopalmitin

In einem beheizbaren Rührkessel wird Tripalmitin in Aceton, Ethanol und Wasser bei 50 °C gelöst und durch Zugabe der immobilisierten Lipase die Reaktion gestartet, das Ende der Reaktion (nach ca. 48 h) wird mittels GC-Analyse überprüft. Das Reaktionsvolumen wird dem Reaktor entnommen und auf ca. 4 °C abgekühlt. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag, der überwiegend aus Dipalmitin, Palmitinsäure und Palmitinsäureethylester besteht. Dieser Feststoff wird anschließend abfiltriert und der Filterkuchen mehrmals mit Aceton gespült.

Um das im Filtrat enthaltene 2-Monopalmitin weiter aufzureinigen, wird das Lösungsmittel (Aceton) mittels Rotationsverdampfer abgedampft und der Rückstand in Cyclohexan aufgelöst. Durch Abkühlung auf 4 °C fällt 2-Monopalmitin aus, während die Verunreinigungen nahezu vollständig in Lösung bleiben. Anschließend wird das 2-Monopalmitin bei 4 °C abfiltriert, getrocknet und bei –18 °C im Gefrierschrank gelagert.

Herstellung von 1-Oleyl-2(3)-palmitoylglycerin

Zur Herstellung von 1-Oleyl-2(3)-palmitoylglycerin wird in einem beheizbarem Rührkessel 2-Monopalmitin in einem Aceton/Wasser-Gemisch (50/50 Gew. %) bei 50 °C gelöst und durch Acylwanderung vollständig zu 1-Monopalmitin umgesetzt. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird durch GC-Analyse geprüft.

Anschließend wird das Aceton/Wasser-Gemisch abgedampft und der Rückstand in einem Aceton/Ölsäure-Gemisch (50/50 Gew. %) aufgelöst. Durch Zugabe von immobilisierter Lipase wird die vollständige Umsetzung des 1-Monopalmitins mit der Ölsäure zu 1-Oleyl-2(3)-palmitoylglycerin gestartet, das Ende der Reaktion wird durch GC-Analyse geprüft.

Anschließend wird das 1-Oleyl-2(3)-palmitoylglycerin nach der in der Dissertation von Schmid [Schmid 1999] beschriebenen Methode abgetrennt und bei –18 °C im Gefrierschrank gelagert.

Enzym(Lipase)

Als Biokatalysator wird Lipase aus *Rhizopus delemar* verwendet, die auf Polypropylen (EP100) adsorptiv immobilisiert ist. Die Immobilisierung erfolgt nach der Methode von Schmid [Schmid 1999] und wird durch unseren Projektpartner *Loders Crocklaan* (Niederlande) durchgeführt. Die Lagerung der immobilisierten Lipase erfolgt in einem Kühlraum bei 4 °C.

Die Porosität des Trägermaterials Polypropylen wird in Kapitel 3.4.3 bestimmt und beträgt 0,253.

3.2 Pervaporationsmembranen

3.2.1 Membran zur Lösemittelabtrennung (*Pervap[®] 1060*)

In Tabelle 3.2 sind die Herstellerangaben (*Sulzer Chemtech*; Neunkirchen) der Membran *Pervap[®] 1060* zur Lösemittelabtrennung (Kapitel 5.2) angegeben:

Tabelle 3.2: Herstellerangaben zur Membran *Pervap[®] 1060*

Produktbezeichnung	<i>Pervap[®] 1060 Sulzer Chemtech</i> (Neunkirchen)
Haupteinsatzgebiet	Abtrennung organischer, flüchtiger Komponenten aus flüssigen oder gasförmigen Prozeßströmen
max. Temperatur (dauerhaft)	80 °C
max. Temperatur (kurzzeitig)	90 °C
max. Organikanteil im Feed	50 Gew.%
ausgeschlossene Feedkomponenten	aprotische Lösungsmittel; starke Amine; alkalische Substanzen

3.2.2 Membran zur Wasserabtrennung (*Pervap*[®] 2200)

In Tabelle 3.3 sind die Herstellerangaben (*Sulzer Chemtech*; Neunkirchen) der Membran *Pervap*[®] 2200 zur Reaktionswasserabtrennung (Kapitel 5.3) angegeben:

Tabelle 3.3: Herstellerangaben zur Membran *Pervap*[®] 2200

Produktbezeichnung	<i>Pervap</i> [®] 2200 <i>Sulzer Chemtech</i> (Neunkirchen)
Haupteinsatzgebiet	Einsatz in neutralen Lösungsmitteln, Ethanol und Aceton
max. Temperatur (dauerhaft)	100 °C
max. Temperatur (kurzzeitig)	105 °C
max. Wasseranteil im Feed	15 Gew.%
ausgeschlossene Feedkomponenten	aprotische Lösungsmittel; aliphatische und aromatische Amine; Mineralsäuren; Alkalimetalle

3.3 Gaschromatographische Analysemethoden

3.3.1 Konzentrationsbestimmung von Substrat und Produkt

Die Bestimmung der Substrat- und Produktkonzentrationen (Mono-, Di- und Triglyceride; Fettsäuren und Fettsäureethylester) erfolgt mit Hilfe eines Gaschromatographen. Zur Analyse dieser Reaktionskomponenten wird die von Schmid [Schmid 1999] entwickelte Methode aufgegriffen und weiterentwickelt [Frei 2000].

Zur Analyse der Proben dient ein Gaschromatograph HP 5860 mit Integrator HP 3396 Series II und Autosampler (Hewlett-Packard). Die Trennung der einzelnen Substanzen erfolgt mit einer Kapillarsäule (Optima-5-0,25µm, 25m, 0,25mm ID, Macherey-Nagel). Der im Injektor standardmäßig eingebaute Liner wird durch einen speziellen Liner (Hewlett-Packard, *Mixing Chamber*) ausgetauscht. Zum Nachweis der einzelnen Substanzen dient ein Flammenionisationsdetektor.

Nach Entnahme der Probe aus dem Reaktionsgemisch wird ein Teil davon zur Analyse mit internen Standard (0,01M Laurinsäuremethylester in Dichlormethan) im Verhältnis 1:1 vermischt und das Lösungsmittel unter dem Abzug abgedampft, der verbleibende Rest der Proben wird bei -18°C für weitere Untersuchungen eingefroren. Zur Trennung der Isomeren von Mono- und Diglyceriden (1-MG und 2-MG bzw. 1,2-DG und 1,3-DG) wird das Derivatisierungsmittel N-Methyl-N-Trimethylsilylheptafluorbutyramid zu den zu analysierenden Proben gegeben, wodurch die OH-Gruppen der Mono- und Diglyceride silyliert werden und somit eine Trennung der Isomeren durch unterschiedliche Wechselwirkung mit der Säulenmatrix möglich wird. Nach einer definierten Reaktionszeit wird Dichlormethan zugegeben und die so vorbereiteten Proben analysiert.

Die Berechnung der Konzentrationen aus den entsprechenden Peakflächen erfolgt durch Responsefaktoren für die jeweilige Komponente. Der maximale Fehler der gaschromatographischen Konzentrationsbestimmung von Substrat und Produkt beträgt etwa 10-15% und beinhaltet Fehler bei der Probennahme, bei der Probenvorbereitung sowie der Analysengenauigkeit.

3.3.2 Konzentrationsbestimmung von Ethanol

Zur Analyse der Proben dient ein Gaschromatograph HP 5860 mit Integrator HP 3396 Series II und Autosampler (Hewlett-Packard). Die Trennung der einzelnen Substanzen erfolgt mit einer Kapillarsäule (Permabond CW 20M, 25m, 0,5µm ID, Macherey-Nagel). Zum Nachweis der einzelnen Substanzen dient ein Flammenionisationsdetektor.

Die zu untersuchende Probe wird mit internen Standard (0,1 M n-Propanol) versetzt und analysiert. Die Berechnung der Konzentration aus der entsprechenden Peakfläche erfolgt mit Hilfe des Responsefaktors. Der maximale Fehler der gaschromatographischen Konzentrationsbestimmung von Ethanol beträgt ca. 3 % und beinhaltet Fehler bei der Probennahme, bei der Probenvorbereitung sowie der Analysengenauigkeit.

3.4 Experimentelle Methoden

3.4.1 Equilibrierung bei definierter Wasseraktivität

Zur Aufrechterhaltung ihrer katalytischen Aktivität in organischen Lösungsmitteln benötigen Lipasen eine bestimmte Menge Wasser. Die Fähigkeit von Lösemitteln Wasser von der Oberfläche des Enzyms bzw. Trägerpartikels abzustreifen hängt nicht nur von deren Polarität, sondern auch von deren Wassergehalt ab [Faber 2000]. Da allerdings Wasser nicht nur frei, sondern auch gebunden an die Enzym-Trägerpartikeloberfläche, Substrat und Produkt vorliegt, stellt die thermodynamische Wasseraktivität a_w ein geeignetes Maß zur Angabe des optimalen Wassergehaltes dar [Faber 2000]. Die thermodynamische Wasseraktivität ist definiert als:

$$a_w = \frac{p}{p_0} \quad (3.1)$$

mit p = Dampfdruck des Wassers in der gesättigten Salzlösung
 p_0 = Sättigungsdampfdruck des reinen Wassers

In der Arbeit von Schmid [Schmid 1999] ist für die verwendete Lipase ein optimaler Wert der Wasseraktivität von $a_w = 0,43$ ermittelt worden.

Die Equilibrierung bei einer definierten Wasseraktivität a_w erfolgt durch Inkubation in einem abgeschlossenen Gefäß über einer gesättigten Salzlösung mit bekannter Wasseraktivität bei 20°C. In Tabelle 3.4 sind die Wasseraktivitäten von gesättigten Salzlösungen zusammengefaßt.

Tabelle 3.4: Wasseraktivität gesättigter Salzlösungen bei 20°C [Faber 2000]

Salz	Wasseraktivität a_w
LiBr	0,06
LiCl	0,11
MgCl ₂	0,33
K₂CO₃	0,43
Mg(NO ₃) ₂	0,54
NaBr	0,58
NaCl	0,75
KCl	0,84
K ₂ SO ₄	0,97

3.4.2 Wassergehaltsbestimmung nach *Karl-Fischer*

Die Bestimmung des Wassergehaltes in organischen Medien erfolgt durch volumetrische Titration nach der Methode von *Karl-Fischer* [Scholz, Riedel-de Haen] in einem Autotitrator (Titrino 602, Metrohm, Filderstadt). Durch eine polarisierte Platinelektrode kann der potentiometrische Endpunkt der Titration bestimmt werden.

Zur Analyse des Wassergehaltes werden 20 ml *Hydranal-KetoSolver* (Riedel-de Haen) in der Titrierzelle vorgelegt und die Meßzelle mit *Hydranal-Composite 5K* (Riedel-de Haen) trocken titriert. In die vorkonditionierte Titrierzelle wird zur Kalibrierung eine definierte Menge an Wasser, durch Einwaage von ca. 0,5g einer Kalibrierlösung (*Hydranal Water-Standard 10.0*, Riedel-de Haen) mit einem Wassergehalt 10,00 mg pro g Lösung, gegeben, titriert und der Titerverbrauch notiert. Durch mehrfache Wiederholung dieses Vorgangs wird ein Umrechnungsfaktor ermittelt, der dann zur Berechnung des Wassergehaltes aus dem Titerverbrauch herangezogen wird.

Der Wassergehalt einer definierten Menge (Differenzwiegen) an Probe wird aus dem Verbrauch an Titerlösung und dem zuvor ermittelten Umrechnungsfaktor bestimmt.

3.4.3 Bestimmung der Porosität des Enzym-Trägermaterials und des Leerraumanteils der Festbettreaktoren

Die Partikelporosität ε_p ist definiert als:

$$e_p = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Partikel}}} = \frac{V_{\text{Poren}}}{(1 - e_{\text{FBR}}) \cdot V_{\text{Reaktor}}} \quad (3.2)$$

mit dem Leerraumanteil der Schüttung ε_{FBR} :

$$\varepsilon_{\text{FBR}} = \frac{V_{\text{Leerraum}}}{V_{\text{Reaktor}}} \quad (3.3)$$

Zur Bestimmung des Leerraumvolumens V_{Leerraum} und des Porenvolumens V_{Poren} werden die Reaktoren (Festbettreaktor und Membran-Festbettreaktor) mit einer Schüttung inaktivem Immobilisats gefüllt und in trockenem Zustand (m_{trocken}) gewogen. Dann werden die Reaktoren mit Wasser gefüllt (m_{voll}) und, nachdem die Poren der Immobilisatpartikel genug Zeit hatten sich zu füllen, erneut gewogen. Zum Schluß wird das Wasser vorsichtig mit Druckluft aus der Schüttung gedrückt, und der Reaktor mit dem feuchten Immobilisat (m_{feucht}) erneut gewogen. Dieser Vorgang wird für beide Reaktoren jeweils dreimal durchgeführt und aus den Meßdaten das Leerraumvolumen:

$$V_{\text{Leerraum}} = \frac{m_{\text{voll}} - m_{\text{feucht}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.4)$$

und das Porenvolumen

$$V_{\text{Poren}} = \frac{m_{\text{feucht}} - m_{\text{trocken}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.5)$$

bestimmt.

Basierend auf den ermittelten Volumina für den Reaktorleerraum und für die Partikelporen ergibt sich eine Partikelporosität ε_p von 0,253 und für beide Reaktoren ein Leerraumanteil ε_{FBR} von etwa 0,377.

3.4.4 Bestimmung des Druckverlustes der Apparate des Verfahrens

Die Bestimmung des Druckverlustes der Apparate des Verfahrens erfolgt mit Hilfe eines U-Rohrmanometers. Die verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten bzw. Volumenströme der entsprechenden Prozeßströme werden mit Hilfe von Zahnradpumpen (G23D10, Gather, Mettmann) eingestellt und mit einem Schwebekörper-Durchflußmesser ermittelt. Aufgrund der pulsierenden Pumpen werden Mehrfachmessungen durchgeführt, und die schwankenden Meßwerte gemittelt.

3.4.5 Bestimmung des Verweilzeitverhaltens der Apparate des Verfahrens

Zur Bestimmung der Abweichung von der idealen Kolbenströmung wird bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten eine kleine Menge an 1M KCl-Lösung in den Zulauf des Reaktors injiziert und die Form des Eingangssignals mittels Leitfähigkeitsmessung (LF521, WTW, Weinheim) bestimmt. Im Ablauf des Apparates wird dann das Tracer-Antwortsignal, ebenfalls mittels Leitfähigkeitsmessung, gemessen. Anstelle der Mehrkomponentengemische der realen Prozeßströme wird Wasser als kontinuierlich fließendes Medium zur Verweilzeitbestimmung eingesetzt. Die Einstellung der verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten erfolgt mittels Pumpen (101K, Watson-Marlow, Großbritannien), die Erfassung des tatsächlichen Volumenstromes und damit der Strömungsgeschwindigkeit mittels eines Massendurchflußmessers (RHM015GNT, Rheonik Meßgeräte, Odelzhausen).

Da das Eingangssignal für alle Messungen im Vergleich zu den Antwortsignalen nahezu einem idealen Dirac-Stoß entspricht, wird bei der Auswertung der Meßdaten in Kapitel 6.3.4 die Form des Eingangssignals vernachlässigt und als idealer Dirac-Stoß angenommen.

3.5 Stoffdaten

In der nachfolgenden Tabelle 3.5 sind Stoffdaten aus der Literatur zu den einzelnen Komponenten aufgelistet.

Tabelle 3.5: Stoffdaten

Substanz	Molmasse [kg/kmol]	Schmelzpunkt [°C; 1013mbar]	Siedepunkt [°C; 1013mbar]	Dichte [kg/m ³ ; 20°C]
Aceton	58,08 ^a	-94,7 ^a	56,1 ^a	785 ^a
Dichlormethan	84,93 ^a	-95,1 ^a	39,8 ^a	1316 ^a
1,2(3)-Dipalmitin	568,93 ^b	76,3 ^b	--	--
Ethanol	46,07 ^a	-114,1 ^a	78,3 ^a	785 ^a
Laurinsäuremethylester	214,35 ^b	--	--	--
1(2)-Monopalmitin	330,50 ^b	77,0 ^b	--	--
Ölsäure	282,47 ^b	16,3 ^b	--	890 ^b
1-Oleyl-2(3)- palmitoylglycerin	595,07 ^b	--	--	--
1,3-Oleyl-2- palmitoylglycerin	859,43 ^b	--	--	--
1,2-Palmitoyl-3- oleylglycerin	833,37 ^b	--	--	--
Palmitinsäure	256,43 ^b	62,9 ^b	--	--
Palmitinsäureethylester	284,49 ^b	24,4 ^b	--	--
Tripalmitin	807,40 ^b	63,5 ^b	--	--
Wasser	18,02 ^a	0,0 ^a	100,0 ^a	998 ^a

^a Jakubith 1992; ^b Swern 1979

3.5.1 Dichte

Im Schrifttum sind für die verwendeten Lösungsmittel Aceton, Ölsäure und Aceton/Ölsäure-Gemisch bei Reaktionstemperatur keine Werte für die Dichte vorhanden. Da aber für die Werte der Dichte bei Reaktionstemperatur für die Berechnung strömungstechnisch relevanter Kennzahlen Abschätzungen notwendig sind werden die fehlenden Werte mit Aräometern bestimmt. Die zur Dichtebestimmung verwendeten Aräometer haben einen Meßbereich von 700 bis 800 kg/m³ bzw. 800 bis 900 kg/m³. Es werden die Dichten der Reinstoffe Aceton und Ölsäure als auch die von verschiedenen Zusammensetzungen aus diesen beiden in einem Temperaturbereich von 20 bis 50 °C bestimmt [Böttinger 2001].

Um die Dichten für Zusammensetzungen zwischen den Meßpunkten interpolieren zu können, wird eine Abschätzung der Dichte über die Gewichtsanteile und die Reinstoffdaten nach folgender Gleichung durchgeführt:

$$r = \frac{1}{\sum_i w_i \cdot \frac{1}{r_i}}. \quad (3.6)$$

Um die Dichten der Reinstoffe für Temperaturen zwischen den Meßpunkten bestimmen zu können wird für die Meßwerte eine Abschätzung der Dichte nach folgender Gleichung durchgeführt:

$$\rho_i = a_i \cdot e^{b_i \cdot \vartheta} \quad (3.7)$$

mit $a_{\text{Aceton}} = 807,09$ und $b_{\text{Aceton}} = -0,0012$ bzw. $a_{\text{Ölsäure}} = 902,23$ und $b_{\text{Ölsäure}} = -0,0007$.

Die Ergebnisse der Messungen und der Abschätzung nach Gleichung 3.6 und 3.7 sind in der folgenden Abbildung 3.1 zusammengefaßt.

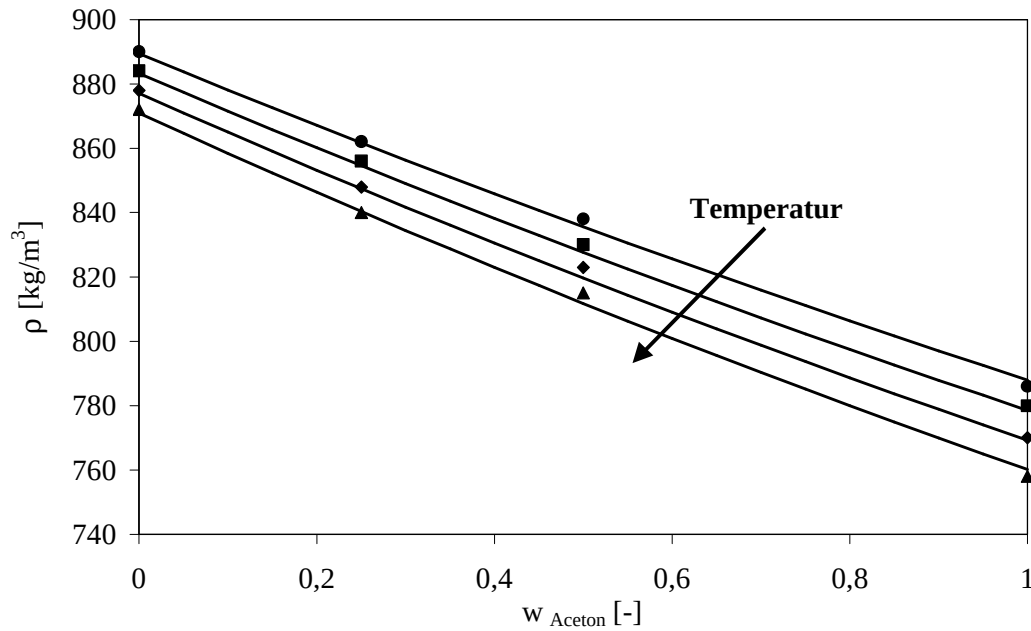


Abbildung 3.1 : Dichte von Aceton/Ölsäure-Gemisch bei Temperaturen von 20, 30, 40 und 50°C (Linie: berechnet nach Gleichung 3.6 und 3.7; Punkte: gemessen)

3.5.2 Viskosität

Analog den Werten für die Dichte liegen auch keine Werte für die dynamische Viskosität für die verwendeten Lösungsmittel Aceton, Ölsäure und Aceton/Ölsäure-Gemisch bei Reaktionstemperatur vor. Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität wird ein temperierbares Kugelfall-Viskosimeter (*Haake*, Karlsruhe) verwendet.

Mit Hilfe des Kugelfall-Viskosimeters werden so die dynamischen Viskositäten der Reinstoffe Aceton und Ölsäure als auch die von verschiedenen Mischungen aus diesen beiden in einem Temperaturbereich von 20 bis 50 °C bestimmt [Böttinger 2001].

Zur Interpolation der Viskositäten von Zusammensetzungen zwischen den Meßpunkten wird eine Abschätzung der Viskosität nach folgender empirischen Beziehung durchgeführt:

$$\eta = 0,998 \cdot \eta_{\text{Ölsäure}} \cdot e^{-25,315 \cdot \eta_{\text{Aceton}} \cdot W_{\text{Aceton}}} \quad (3.8)$$

Zur Abschätzung der Viskositäten für Temperaturen zwischen den Meßpunkten wird eine Abschätzung der Viskosität der Reinstoffe nach folgender Gleichung durchgeführt:

$$h_i = a_i \cdot e^{b_i \cdot J} \quad (3.9)$$

mit $a_{\text{Aceton}} = 0,356$ und $b_{\text{Aceton}} = -0,0076$ bzw. $a_{\text{Ölsäure}} = 62,468$ und $b_{\text{Ölsäure}} = -0,0336$.

Die Ergebnisse der Messungen und der Abschätzung nach den Gleichungen 3.8 und 3.9 sind in der folgenden Abbildung 3.2 zusammengefaßt.

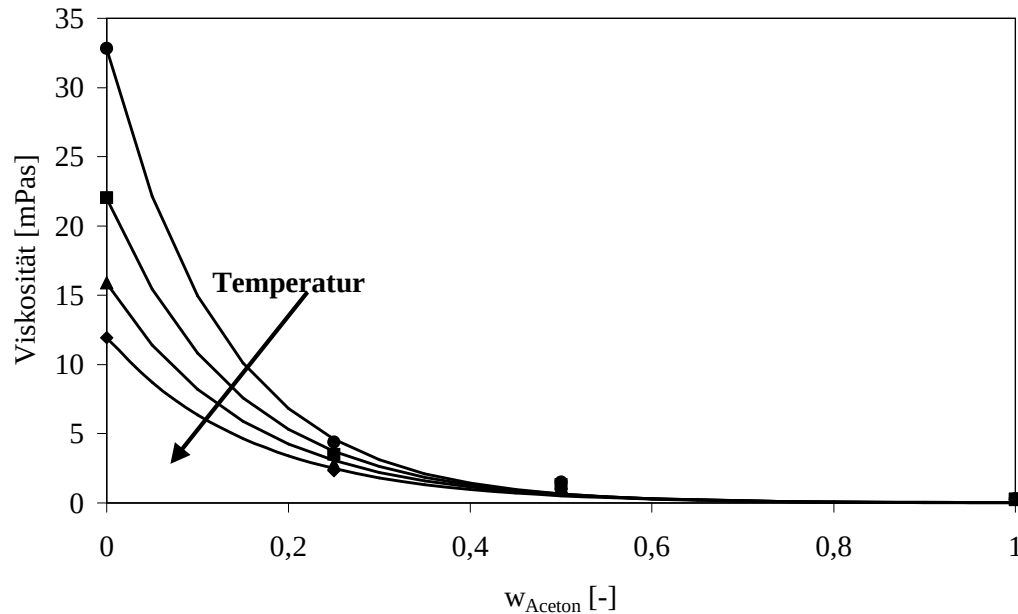


Abbildung 3.2: Viskositäten von Aceton/Ölsäure-Gemisch bei T=20, 30, 40 und 50°C
(Linie: berechnet nach Gleichung 3.8 und 3.9; Punkte: gemessen)

3.5.3 Dampfdruck

Unter der Annahme, daß beide Phasen (Dampf/Flüssigkeit) im Gleichgewicht stehen und ihre chemischen Potentiale identisch sind, folgt nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Clausius-Clapeyron-Gleichung [Sattler 1995]:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m^v}{T \cdot \Delta \bar{V}}. \quad (3.10)$$

Daraus folgt nach Integration und unter Annahme einer Linearität zwischen Verdampfungsenthalpie und Temperatur die Antoine-Gleichung zur Berechnung des Dampfdruckes der reinen Komponenten [Sattler]:

$$p_i = 1,33322 \cdot 10^{\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right)} \text{ [mbar]}. \quad (3.11)$$

Die Koeffizienten A_i , B_i und C_i für die jeweilige Komponente werden der Literatur entnommen:

Tabelle 3.6: Antoine-Koeffizienten [Sattler 1995]

Komponente	Aceton	Ethanol	Wasser
A_i	7,24208	8,23714	8,07131
B_i	1210,595	1592,864	1730,630
C_i	229,664	226,184	233,426

In der folgenden Abbildung 3.3 sind die berechneten Dampfdruckkurven für Aceton, Ethanol und Wasser dargestellt:

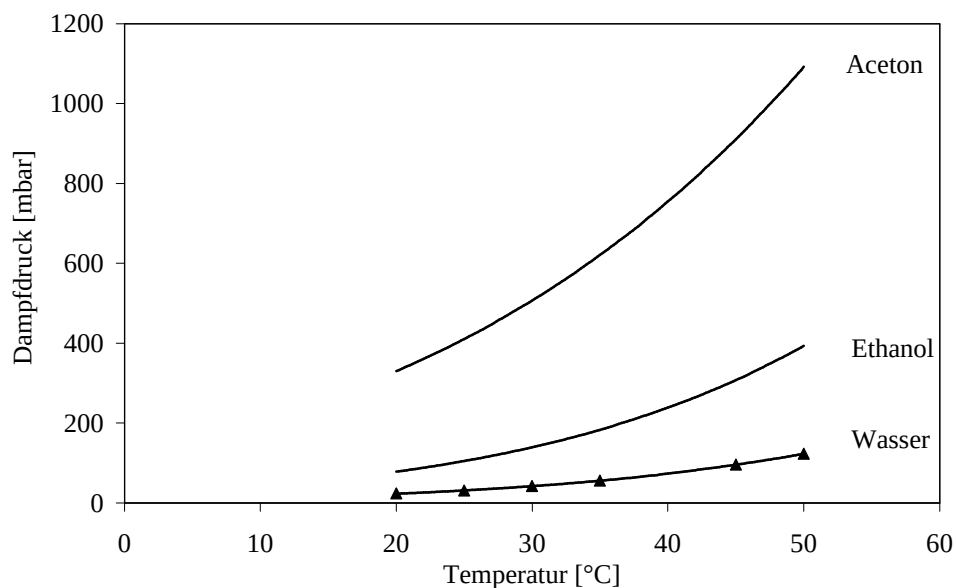


Abbildung 3.3: Dampfdruckkurven von Aceton, Ethanol und Wasser

(Linie: berechnet nach Gleichung 3.11; Punkte: Literaturwerte [Jakubith 1992])

3.5.4 Molekulare und effektive Diffusionskoeffizienten

Für die Abschätzung des molekularen Diffusionskoeffizienten organischer Substanzen in organischen Lösungsmitteln schlägt *Scheibel* [Scheibel 1954 in Perry 1984] folgende Korrelation gegeben vor:

$$D_0 = \frac{K \cdot T}{\eta_{\text{Solvent}} \cdot \hat{V}^{0,33}} \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (3.12)$$

mit

$$K = 8,2 \cdot 10^{-8} \cdot \left(1 + \left(\frac{3 \cdot \hat{V}_{\text{Solvent}}}{\hat{V}_{\text{Solvent}}} \right)^{0,66} \right). \quad (3.13)$$

Zur Ermittlung des molekularen Diffusionskoeffizienten von Wasser in organischen Lösungsmitteln wird die Korrelation nach *Wilke* und *Chang* [Wilke und Chang 1955 in Perry 1984] herangezogen. Die tetramere Molekülanordnung von Wasser in hydrophober Umgebung wird dabei durch Einsetzen des vierfachen Molvolumens berücksichtigt:

$$D_0 = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T(j_{\text{Solvent}} \cdot M_{\text{Solvent}})^{0,5}}{h_{\text{Solvent}} \cdot \hat{V}^{0,6}} \quad [\text{cm}^2/\text{s}]. \quad (3.14)$$

Das Molvolumen $\hat{V}$ am Siedepunkt der einzelnen Substanzen lässt sich nach *Satterfield* [Hofmann 1992] aus den atomaren Volumeninkrementen abschätzen. Das Molvolumen am Siedepunkt für Wasser wird von *Stephan* und *Mayinger* [Stephan und Mayinger 1990] zu 18,8 cm³/mol angegeben.

Aus den Abschätzungen für die molekularen Diffusionskoeffizienten lassen sich die effektiven Diffusionskoeffizienten in porösen Katalysatoren berechnen [Bailey und Ollis 1987]:

$$D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \frac{e_p}{l} \cdot \left(1 - \frac{r_{\text{Molekül}}}{r_{\text{Pore}}} \right)^4. \quad (3.15)$$

Für hinreichend große Porenradien r_{Pore} gegenüber dem Molekülradius $r_{\text{Molekül}}$ ergibt sich Gleichung 3.18 zu:

$$D_{\text{eff}} \approx D_0 \cdot \frac{e_P}{l}. \quad (3.16)$$

Für den Umwegfaktor λ werden in der Literatur für die verschiedenen Trägermaterialien Werte zwischen 2 und 7 angegeben [Kießler 1989], für das verwendete Trägermaterial Polypropylen (EP100) wird ein mittlerer Wert für den Umwegfaktor λ von 4 eingesetzt [Katzner 1969 in Hofmann 1992].

Aus den theoretische Korrelationen (Gleichungen 3.15 bis 3.17 und 3.19) werden die molekularen und effektiven Diffusionskoeffizienten für die reinen Lösungsmittel Aceton und Ölsäure bei Reaktionstemperatur abgeschätzt und in Tabelle 3.7 nebst den zugrundeliegenden Daten zusammengefaßt.

Tabelle 3.7: Molekulare und effektive Diffusionskoeffizienten

Allgemeine Daten					
$\varepsilon_p = 0,253$; $T = 323 \text{ K}$;					
Aceton (Lösungsmittel): $\eta_{\text{Solvent}} = 0,247 \text{ mPas}$; $\varphi_{\text{Solvent}} =$; $\hat{V}_{\text{Solvent}} = 74,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $M_{\text{Solvent}} = 58,08 \text{ kg/kmol}$;					
Ölsäure (Lösungsmittel): $\eta_{\text{Solvent}} = 11,93 \text{ mPas}$; $\varphi_{\text{Solvent}} =$; $\hat{V}_{\text{Solvent}} = 416,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $M_{\text{Solvent}} = 283,12 \text{ kg/kmol}$;					
Substanz	$\hat{V}$ [cm ³ /mol]	D_0 , Aceton [m ² /s]	D_0 , Ölsäure [m ² /s]	D_{eff} , Aceton [m ² /s]	D_{eff} , Ölsäure [m ² /s]
1,2(3)-Dipalmitin	821,0	$1,67 \cdot 10^{-9}$	$5,45 \cdot 10^{-9}$	$1,06 \cdot 10^{-10}$	$3,45 \cdot 10^{-10}$
Ethanol	58,7	$9,53 \cdot 10^{-9}$	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$6,03 \cdot 10^{-10}$	$9,36 \cdot 10^{-11}$
1(2)-Monopalmitin	458,6	$2,30 \cdot 10^{-8}$	$8,63 \cdot 10^{-9}$	$1,45 \cdot 10^{-9}$	$5,46 \cdot 10^{-10}$
1-Oleyl-2(3)-palmitoylglycerin	858,0	-	$5,45 \cdot 10^{-9}$	-	$3,45 \cdot 10^{-10}$
1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin	1257,4	-	$4,20 \cdot 10^{-9}$	-	$2,66 \cdot 10^{-10}$
Palmitinsäure	379,2	$2,57 \cdot 10^{-8}$	$9,99 \cdot 10^{-9}$	$1,63 \cdot 10^{-9}$	$6,32 \cdot 10^{-10}$
Tripalmitin	1183,4	$1,38 \cdot 10^{-8}$	$4,38 \cdot 10^{-9}$	$1,51 \cdot 10^{-9}$	$2,77 \cdot 10^{-10}$
Wasser	18,8 ^a	$8,90 \cdot 10^{-9}$	$2,52 \cdot 10^{-10}$	$5,63 \cdot 10^{-10}$	$1,59 \cdot 10^{-11}$

^a Stephan 1990

3.6 Sicherheitstechnische Daten

Für die Lösungsmittel Aceton und Ölsäure sind in Tabelle 3.8 die sicherheitstechnisch relevanten Daten zusammengefaßt.

Tabelle 3.8: Sicherheitstechnische Daten [*ChemDat*, Merck, Bruchsal]

	Aceton	Ölsäure
Sicherheitsmerkmal	leichtentzündlich, reizend	--
Giftklasse CH	5	1
WGK	1	1
Wasserlöslichkeit bei 20°C	löslich	unlöslich
VbF	VbF B	--
R-Sätze	R 11-36-66-67	--
S-Sätze	S 9-16-26	--
Explosionsgrenzen	2,6-13 Vol. %	--
Zündtemperatur	540°C	363°C
Flammpunkt, physikalisch	-18°C	180°C
Thermische Zersetzung	--	>80°C
LD 50 oral	Ratte 5800 mg/kg	Ratte 74000 mg/kg
MAK	500 ml/m ³ bzw. 1200mg/m ³	kanzerogen

4 Reaktionstechnische Untersuchungen und Modellierung

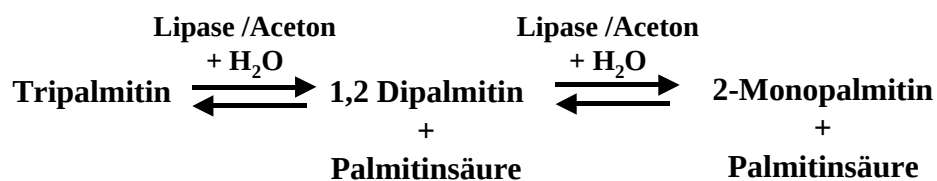
der lipase-katalysierten Synthese von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin

4.1 Reaktionssystem

Ausgehend von der Zwei-Schritt-Synthese von *Schmid* [Schmid 1999] zur Herstellung von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin (Abbildung 1.1) wird im folgenden das zunächst angenommene Reaktionssystem für die beiden einzelnen Reaktionsschritte erläutert. Aufgrund der Ergebnisse der im folgenden Kapitel 4.2.2 durchgeführten Untersuchungen ergeben sich allerdings kleinere Abänderungen (Abbildung 4.17).

In der ersten Reaktionsstufe wird Tripalmitin in einer lipase-katalysierten Folgereaktion (Hydrolyse; Reaktion 1.1) über das Zwischenprodukt 1,2 Dipalmitin zu 2-Monopalmitin umgesetzt. Durch Zugabe von Ethanol kann die freigesetzte Palmitinsäure in einer Parallelreaktion (Veresterung; Reaktion 1.2) durch die Lipase zu Palmitinsäureethylester umgesetzt werden, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion 1.1 verschoben wird. Das Reaktionssystem der ersten Reaktionsstufe der zweistufigen Synthese von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin ist in Abbildung 4.1 dargestellt:

Reaktion 1.1



Reaktion 1.2

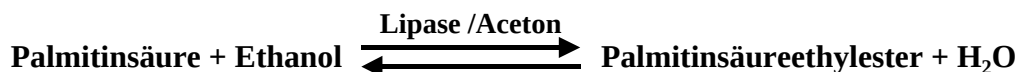


Abbildung 4.1: Erste Reaktionsstufe der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese

In der zweiten Reaktionsstufe der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese wird das Wertprodukt der ersten Reaktionsstufe (2-Monopalmitin) mit Ölsäure in einer lipase-katalysierten Folgereaktion (Reaktion 2) zu 1,3-Oleyl-2-palmitoyl-glycerin verestert. Durch Abtrennung des entstehenden Wassers während der Reaktion (Kapitel 5.3) kann das Gleichgewicht dieser Reaktion auf Seiten des gewünschten Produktes verschoben werden.

Reaktion 2

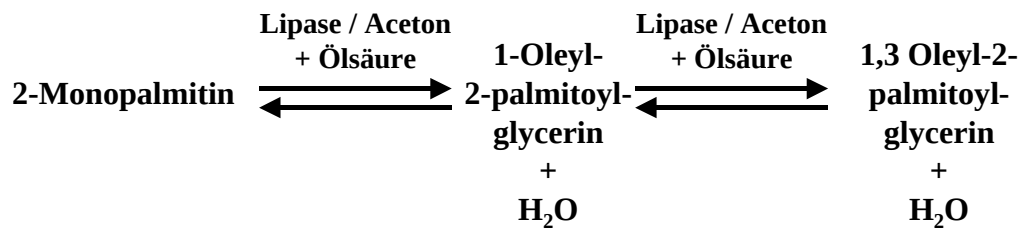


Abbildung 4.2: Zweite Reaktionsstufe der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese

4.2 Experimentelle Untersuchungen der Reaktionskinetik

Im Folgenden werden die einzelnen Teilreaktionen der Umesterung des Tripalmitins zu 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin hinsichtlich ihrer Kinetik untersucht. Die gewonnenen experimentellen Ergebnisse werden im anschließenden Kapitel 4.3 zur Identifizierung der Parameter eines Reaktionsmodells verwendet. Bevor mit der Vermessung der Kinetik begonnen werden kann, sind Voruntersuchungen hinsichtlich pH-Optimum, Temperaturoptimum und Nebenreaktionen notwendig.

Die im Folgenden angegebenen Aktivitäten bzw. spezifischen Reaktionsraten sind nicht wie üblich bezogen auf die eingesetzte Enzymmenge, sondern auf die eingesetzte Immobilisatmenge, da die Lipase bereits in immobilisierter Form (Trägermaterial: Polypropylen) von *Loders Croklaan* (Niederlande) bezogen wird und die Beladung des Trägermaterials mit Enzym unbekannt ist.

4.2.1 Voruntersuchungen zur 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese

4.2.1.1 Einfluß des pH-Wertes auf die Reaktion

Eine der wichtigsten Einflußgrößen auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist der pH-Wert des Reaktionsansatzes, welcher allerdings in organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer zu ermitteln ist. Andererseits bestimmt der pH-Wert die Konformation des Enzyms und somit dessen Aktivität. Des weiteren bleibt der Ionisationszustand des Enzyms in organischen Lösungsmitteln erhalten, dieser Effekt wird auch als pH-Gedächtnis bezeichnet [Faber 2000]. Aufgrund dieses Effekts schlägt Schmid [Schmid 1999] einen optimalen pH-Wert von 6,0 bei der Immobilisierung vor.

4.2.1.2 Bestimmung der optimalen Reaktionstemperatur

Enzyme besitzen in der Regel ein Temperaturoptimum unterhalb dessen die katalytische Aktivität geringer ist und oberhalb dessen, aufgrund von Denaturierung, die Enzyme an Aktivität wieder verlieren. Für das vorliegende zweistufige Reaktionssystem wurde die Abhängigkeit der Aktivität der verwendeten Lipase von der Temperatur experimentell ermittelt, indem die Reaktionen bei gleichen Anfangskonzentrationen von Monopalmitin ($c_{\text{Monopalmitin}} = 0,4 \text{ mol/l}$) und Ölsäure ($c_{\text{Ölsäure}} = 2,1 \text{ mol/l}$), aber unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden.

In Abbildung 4.3 ist die Reaktionsgeschwindigkeit über der Reaktionstemperatur aufgetragen. Die Enzymaktivität steigt bis zu einer Temperatur von 50°C und sinkt aufgrund der Denaturierung des Enzyms bei einer Temperatur größer als 50°C sehr schnell.

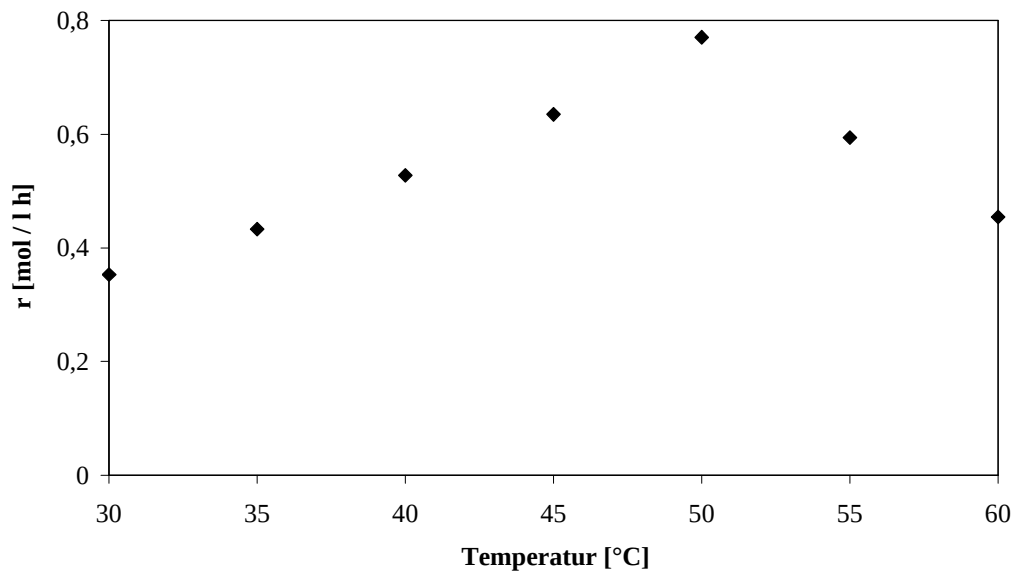


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit für die Lipase aus *Rhizopus Delemar*

4.2.1.3 Nebenreaktionen

Acylwanderung

Die Acylwanderung bezeichnet eine Verschiebung einer Acylgruppe bei 2-Mono- bzw. 1,2-Diglyceriden an eine andere Position am Glycerid (1-Mono- bzw. 1,3-Diglyceride), wodurch eine stabilere Form der Isomere entsteht. Diese Acylwanderung wird durch erhöhte Temperaturen und durch Säureeinfluß begünstigt [Millqvist et al. 1996]. Bei den folgenden reaktionskinetischen Untersuchungen konnte unter den gewählten Bedingungen eine maximale Acylwanderung von ca. 5-10% der vorliegenden Mono- bzw. Diglyceridmenge festgestellt werden. Eine Untersuchung der Kinetik der Acylwanderung erfolgt in der vorliegenden Arbeit nicht, wird allerdings für eine detailliertere Betrachtung des Reaktionssystems empfohlen.

Die auftretenden Isomere werden im folgenden zu den entsprechenden Mono- bzw. Diglyceriden zusammengefaßt.

Nebenprodukte

Aufgrund von Acylwanderung bzw. unerwünschter Nebenreaktionen von können folgende Nebenprodukte entstehen:

Erste Reaktionsstufe

- 1-Monopalmitin, aus 2-Monopalmitin
- 1,3-Dipalmitin, aus 1,2-Dipalmitin bzw. aus 1-Monopalmitin mit Palmitinsäure

Zweite Reaktionsstufe

- 1-Oleyl-3-palmitoylglycerin, aus 1-Oleyl-2-palmitoylglycerin bzw. aus 1-Monopalmitin mit Ölsäure
- 1,2-Palmitoyl-3-oleylglycerin, aus 1-Oleyl-2-palmitoylglycerin mit Palmitinsäure bzw. aus 1,2-Dipalmitin mit Ölsäure
- Tripalmitin, aus 1,2-Dipalmitin bzw. 2-Monopalmitin mit Palmitinsäure

Zur kinetischen Untersuchung der Nebenproduktbildung wäre eine Herstellung der entsprechenden Substanzen notwendig, da diese kommerziell nicht erhältlich sind. Die Synthese aller benötigten Stoffe stellt allerdings einen erheblichen Aufwand dar, so daß eine kinetische Untersuchung der Nebenproduktbildung in dieser Arbeit nicht erfolgt.

Die durch Nebenreaktion auftretenden Mono-, Di- und Triglyceride werden in den weiteren Ausführungen der reaktionskinetischen Untersuchungen der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese entsprechend zusammen-gefaßt betrachtet.

4.2.2 Reaktionskinetische Untersuchungen der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese

Im Folgenden werden die Reaktionen der einzelnen Teilschritte (Abbildungen 4.1 und 4.2) hinsichtlich ihrer Kinetik genauer untersucht. Dazu werden bei konstanter Enzymkonzentration die Substratkonzentrationen zu Beginn der Reaktion variiert. Eine Variation der Anfangsproduktkonzentrationen zur experimentellen Untersuchung von Produktinhibierungen konnte nicht durchgeführt werden, da die Teilreaktionen der Folgereaktion 1.1 und 2 (Abbildung 4.1 bzw. 4.2) nicht isoliert betrachtet werden können. Ferner standen die benötigten Zwischenprodukte der Folgereaktionen nicht in den benötigten Mengen

kommerziell zur Verfügung bzw. wären nur unter erheblichen Aufwand selbst herzustellen gewesen.

Zur Bestimmung der experimentellen Anfangsreaktionsraten unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wird der Konzentrations-Zeit-Verlauf durch Probennahme, nebst entsprechender Probenanalyse, zu definierten Reaktionszeiten aufgezeichnet. Um die experimentelle Reaktionsrate zu Beginn der Reaktion ($t=0$) zu bestimmen werden die Messdaten durch eine analytische Funktion approximiert (*TableCurve 2D*, AISN Software Incorporated), die den zeitlichen Verlauf der Reaktion beschreibt und nachfolgend deren Ableitung zum Zeitpunkt $t=0$ berechnet. In Abbildung 4.4 sind beispielhaft Messdaten mit der analytischen Approximationsfunktion verglichen.

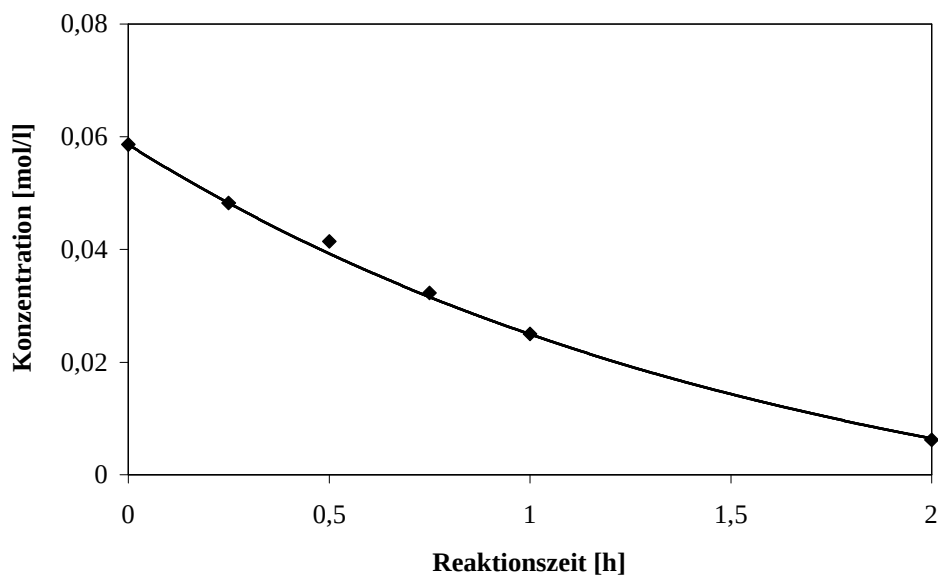


Abbildung 4.4: Ermittlung der experimentellen Anfangsreaktionsrate
(Punkte: Meßdaten; Linie: analytische Funktion $c=f(t)$)

4.2.2.1 Hydrolytische Abspaltung der Palmitinsäure von Tripalmitin (Reaktion 1.1)

Hinreaktion

Zur Untersuchung des Einflusses der Substratkonzentrationen auf die Anfangsreaktionsraten des Tripalmitinabbaus werden in der Studienarbeit von *Frei* [Frei 2000] Versuche bei sonst konstanten Bedingungen unter Variation der Konzentrationen von Tripalmitin und Wasser durchgeführt. Tabelle 4.1 faßt die Versuchsbedingungen zusammen:

Tabelle 4.1: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Hinreaktion (Reaktion 1.1)

Komponente	Konzentration
Temperatur	50°C
immobilisierte Lipase ($a_w = 0,43$)	7 g/l
Ethanol ($a_w = 0,43$)	0 mol/l
Tripalmitin ($a_w = 0,43$)	0 – 0,24 mol/l
Wasser ($a_w = 0,43$)	0 – 1,85 mol/l

Abbildung 4.5 zeigt die Anfangsreaktionsraten des Tripalmitinabbaus in Abhängigkeit von der Tripalmitinkonzentration bei einer konstanten Wasserkonzentration von 0,93 mol/l.

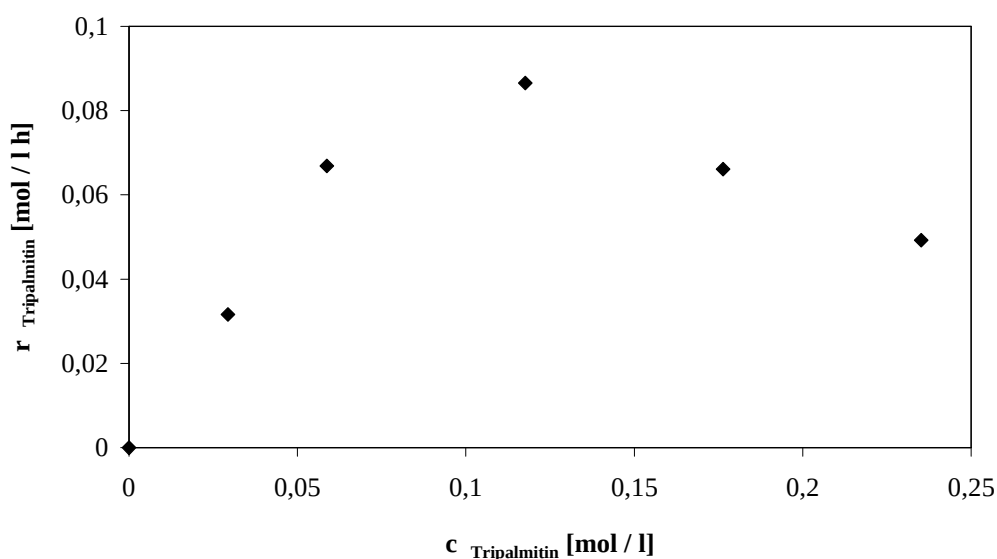


Abbildung 4.5: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate des Tripalmitinabbaus von der Tripalmitinkonzentration [Frei 2000]

($c_{\text{Wasser}} = 0,93 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Ethanol}} = 0 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Immobilisat}} = 7 \text{ g/l}$)

Zuerst steigt die Reaktionsrate des Tripalmitinabbaus mit zunehmender Tripalmitinkonzentration bis zu einem Wert von $c_{\text{Tripalmitin}} = 0,12 \text{ mol/l}$, und nimmt dann mit weiter steigender Tripalmitinkonzentration aufgrund einer Substratüberschußhemmung schnell ab. Aufgrund von Emulsionsbildung bei Tripalmitinkonzentrationen größer als $0,24 \text{ mol/l}$ werden keine höheren Konzentrationen eingestellt.

Abbildung 4.6 zeigt die Anfangsreaktionsraten des Tripalmitinabbaus in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration bei einer konstanten Tripalmitinkonzentration von $0,12 \text{ mol/l}$.

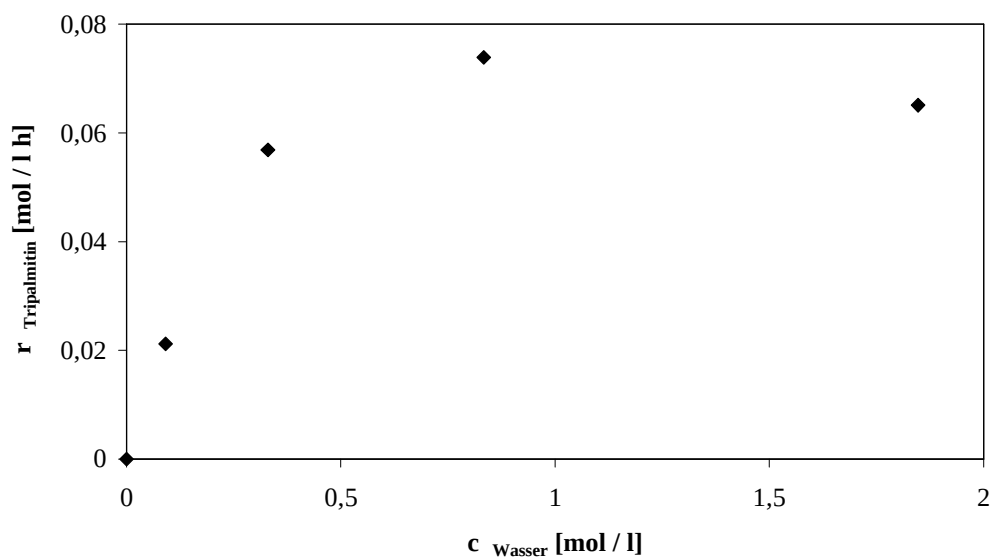


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate des Tripalmitinabbaus von der Wasserkonzentration [Frei 2000]

($c_{\text{Tripalmitin}} = 0,12 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Ethanol}} = 0 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Immobilisat}} = 7 \text{ g/l}$)

Analog zur Variation der Tripalmitinkonzentration nimmt auch bei steigender Wasserkonzentration zuerst die Anfangsreaktionsrate des Tripalmitinabbaus bis zu einem Wert von $c_{\text{Wasser}} = 0,83 \text{ mol/l}$ zu und nimmt dann aber, im Vergleich zur Abhängigkeit von der Tripalmitinkonzentration, bei weiter zunehmender Wasserkonzentration wesentlich langsamer ab. Aufgrund von Emulsionsbildung bei Wasserkonzentrationen größer als 2 mol/l werden keine höheren Konzentrationen eingestellt.

Rückreaktion

Zur Untersuchung des Einflusses der Produktkonzentrationen auf die Anfangsreaktionsraten des Monopalmitinabbaus werden Versuche bei konstanten Bedingungen unter Variation der Konzentrationen von Monopalmitin und Palmitinsäure durchgeführt, Tabelle 4.2 faßt die Versuchsbedingungen zusammen:

Tabelle 4.2: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Rückreaktion (Reaktion 1.1)

Komponente	Konzentration
Temperatur	50°C
immobilisierte Lipase ($a_W = 0,43$)	7 g/l
Ethanol ($a_W = 0,43$)	0 mol/l
Monopalmitin ($a_W = 0,43$)	0 – 0,978 mol/l
Palmitinsäure ($a_W = 0,43$)	0 – 1,470 mol/l

Abbildung 4.7 zeigt die Anfangsreaktionsraten des Monopalmitinabbaus in Abhängigkeit von der Palmitinsäurekonzentration bei einer konstanten Monopalmitinkonzentration von 0,12 mol/l.

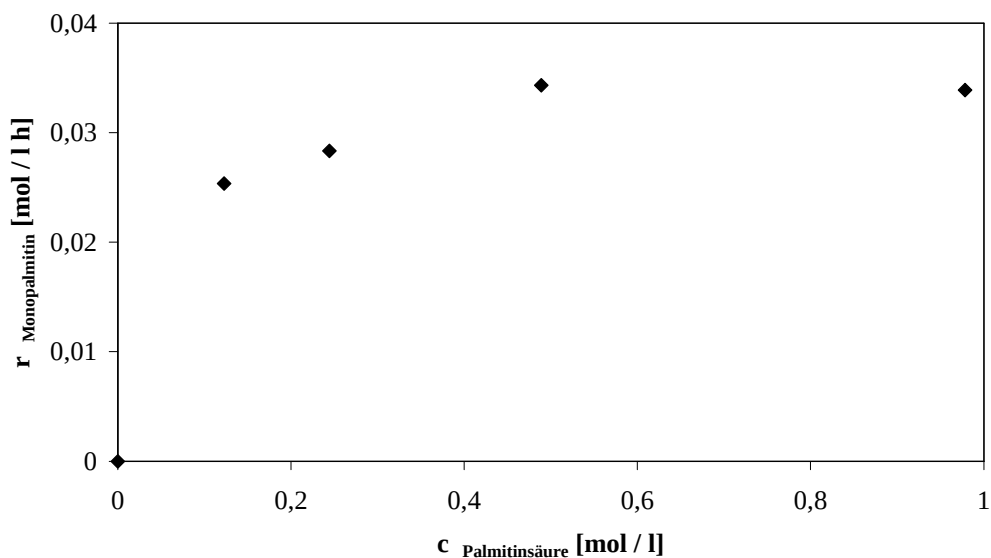


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate des Monopalmitinabbaus von der Palmitinsäurekonzentration [Frei 2000]

($c_{2\text{-Monopalmitin}} = 0,12 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Ethanol}} = 0 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Immobilisat}} = 7 \text{ g/l}$)

Zuerst steigt die Reaktionsrate des Monopalmitinabbaus mit zunehmender Palmitinsäurekonzentration bis zu einem Wert von etwa $c_{\text{Palmitinsäure}} = 0,49 \text{ mol/l}$, und strebt dann mit weiter steigender Palmitinsäurekonzentration einem konstanten Wert zu.

Abbildung 4.8 zeigt die Anfangsreaktionsraten des Monopalmitinabbaus in Abhängigkeit von der 2-Monopalmitinkonzentration bei einer konstanten Palmitinsäurekonzentration von $0,49 \text{ mol/l}$.

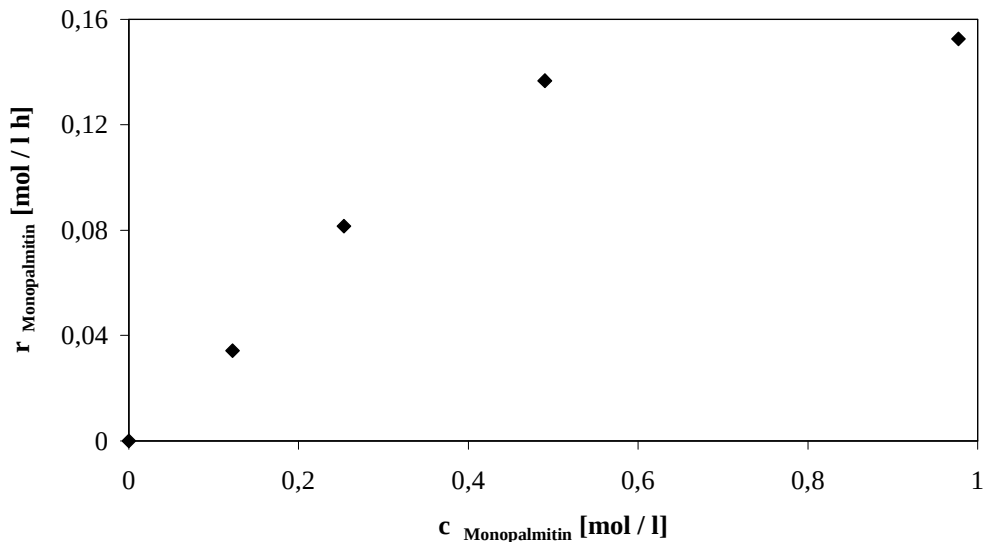


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate des Monopalmitinabbaus von der Monopalmitinkonzentration [Frei 2000]

($c_{\text{Palmitinsäure}} = 0,49 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Ethanol}} = 0 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Immobilisat}} = 7 \text{ g/l}$)

Analog zur Variation der Palmitinsäurekonzentration nimmt auch bei steigender Monopalmitinkonzentration die Anfangsreaktionsrate des Monopalmitinabbaus bis zu einem Wert von $c_{\text{Monopalmitin}} = 0,49 \text{ mol/l}$ stetig zu, strebt dann einem maximalen Wert zu.

Gleichgewicht

Bei entsprechend langen Reaktionszeiten stellt sich bei gegebenen Reaktionsbedingungen für Reaktion 1.1 (Abbildung 4.1) ein Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktionen ein. Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten der beiden Teilreaktionen wird eine Reaktion mit definierten Reaktionsbedingungen zu Beginn solange durchgeführt, bis sich keine meßbaren Konzentrationsänderungen mehr ergeben. Tabelle 4.3 zeigt die Reaktionsbedingungen zu Beginn der Reaktion:

Tabelle 4.3: Versuchsbedingungen zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten (Reaktion 1.1)

Komponente	Konzentration
Temperatur	50°C
immobilisierte Lipase ($a_w = 0,43$)	7 g/l
Ethanol ($a_w = 0,43$)	0 mol/l
Tripalmitin ($a_w = 0,43$)	0,12 mol/l
Wasser ($a_w = 0,43$)	0,86 mol/l

Die Gleichgewichtskonstante der ersten Teilreaktion der Reaktion 1.1 ($K_{eq,1}$) strebt gegen ∞ , weshalb die Hydrolyse von Tripalmitin als irreversibel angenommen werden kann.

Für die zweite Teilreaktion der Reaktion 1.1 ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante von $K_{eq,2} = 1,127$.

4.2.2.2 Veresterung der freien Palmitinsäure mit Ethanol (Reaktion 1.2)

Durch Zugabe von Ethanol kann die freigesetzte Palmitinsäure in einer Parallelreaktion zur Reaktion 1.1 durch die Lipase zu Palmitinsäureethylester umgesetzt (Reaktion 1.2) werden, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion 1.1 auf Seiten der Produkte verschoben wird (Abbildung 4.1).

Des weiteren kann durch vollständige Veresterung der Palmitinsäure mit Ethanol in der ersten Reaktionsstufe die ansonsten eintretende Rückreaktion von Palmitinsäure mit Monopalmitin zu Di- bzw. Tripalmitin verhindert werden.

Hinreaktion

Zur Untersuchung des Einflusses der Konzentrationen auf die Anfangsreaktionsraten der Palmitinsäureveresterung werden Versuche bei konstanten Bedingungen unter Variation der Konzentrationen von Ethanol und Palmitinsäure durchgeführt [Frei 2000], Tabelle 4.4 faßt die Versuchsbedingungen zusammen:

Tabelle 4.4: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Hinreaktion (Reaktion 1.2)

Komponente	Konzentration
Temperatur	50°C
immobilisierte Lipase ($a_W = 0,43$)	7 g/l
Ethanol ($a_W = 0,43$)	0 – 1,83 mol/l
Palmitinsäure ($a_W = 0,43$)	0 – 0,95 mol/l

Abbildung 4.9 zeigt die Anfangsreaktionsraten der Palmitinsäureveresterung in Abhängigkeit von der Ethanolkonzentration bei einer konstanten Palmitinsäurekonzentration von 0,23 mol/l.

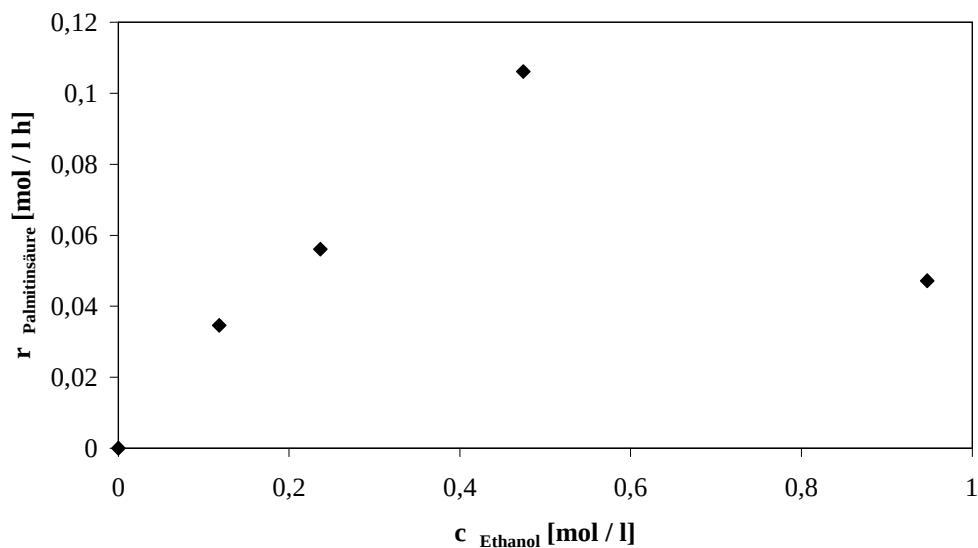


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate der Palmitinsäureveresterung von der Ethanolkonzentration [Frei 2000]

($c_{\text{Palmitinsäure}} = 0,23 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Immobilisat}} = 7 \text{ g/l}$)

Zuerst steigt die Reaktionsrate der Palmitinsäureveresterung mit zunehmender Ethanolkonzentration bis zu einem Wert von $c_{\text{Ethanol}} = 0,47 \text{ mol/l}$, und nimmt dann mit weiter steigender Ethanolkonzentration schnell wieder ab. Die Anfangsreaktionsrate erreicht aber auch bei höheren Palmitinsäurekonzentrationen den Wert Null nicht mehr. Für die Veresterung von Palmitinsäure mit Ethanol durch Lipase von *Mucor miehei* zeigten Chulalaksananukul et al. [Chulalaksananukul et al. 1990]. ein ähnliches Verhalten und postulierten eine Dead-End-Inhibierung durch Ethanol. Unter einer Dead-End-Inhibierung verstehen Chulalaksananukul et al. [Chulalaksananukul et al. 1990] die Bildung eines irreversiblen Komplexes zwischen Ethanol und dem Enzym.

Abbildung 4.10 zeigt die Anfangsreaktionsraten der Palmitinsäureveresterung in Abhängigkeit von der Palmitinsäurekonzentration bei einer konstanten Ethanolkonzentration von $0,49 \text{ mol/l}$.

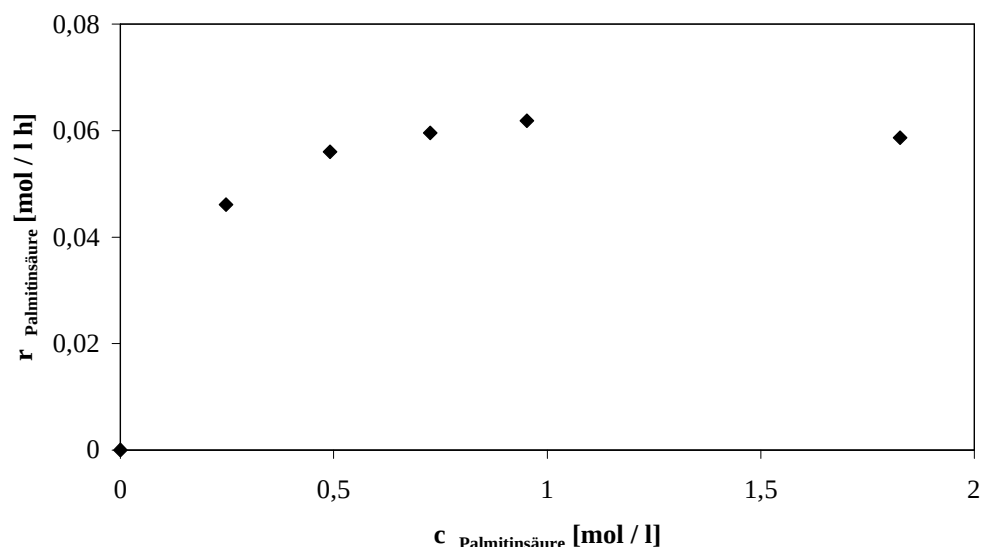


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate der Palmitinsäureveresterung von der Palmitinsäurekonzentration [Frei 2000]
($c_{\text{Ethanol}} = 0,49 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Immobilisat}} = 7 \text{ g/l}$)

Bei steigender Palmitinsäurekonzentration nimmt die Anfangsreaktionsrate der Palmitinsäureveresterung bis zu einem Wert von $c_{\text{Palmitinsäure}} = 0,73 \text{ mol/l}$ zu und bleibt bei weiter zunehmender Palmitinsäurekonzentration konstant.

Rückreaktion

Zur Untersuchung des Einflusses der Konzentrationen auf die Anfangsreaktionsraten der Hydrolyse von Palmitinsäureethylester werden Versuche bei konstanten Bedingungen unter Variation der Konzentrationen von Palmitinsäureethylester und Wasser durchgeführt [Frei 2000]. Tabelle 4.5 faßt die Versuchsbedingungen zusammen:

Tabelle 4.5: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Rückreaktion (Reaktion 1.2)

Komponente	Konzentration
Temperatur	50°C
immobilisierte Lipase ($a_w = 0,43$)	7 g/l
Palmitinsäureethylester ($a_w = 0,43$)	0 – 0,51 mol/l
Wasser ($a_w = 0,43$)	0 – 0,97 mol/l

Unter den in Tabelle 4.5 aufgeführten Versuchsbedingungen stellten sich keine messbaren Veränderungen der Startkonzentration des Substrats Palmitinsäureethylester. Deshalb wird im folgenden die Reaktion 1.2 als irreversible Veresterung von Palmitinsäure und Ethanol zu Palmitinsäureethylester und Wasser betrachtet.

4.2.2.3 Einfluß des Ethanols auf die Palmitinsäureabspaltung

Reaktion 1.1 und Reaktion 1.2 laufen im ersten Teilschritt der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese parallel ab (Abbildung 4.1). Aufgrund der Dead-End-Inhibierung durch Ethanol bei der Palmitinsäureveresterung wird im folgenden der Einfluß der Ethanolkonzentration auf die Palmitinsäureabspaltung (Reaktion 1.1) untersucht [Frei 2000], Tabelle 4.6 zeigt die Versuchsbedingungen.

Tabelle 4.6: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Ethanoleinflusses auf die Palmitinsäureabspaltung

Komponente	Konzentration
Temperatur	50°C
immobilisierte Lipase ($a_W = 0,43$)	7 g/l
Ethanol ($a_W = 0,43$)	0 – 3,62 mol/l
Tripalmitin ($a_W = 0,43$)	0 – 0,24 mol/l
Wasser ($a_W = 0,43$)	0,92 mol/l

Abbildung 4.11 zeigt die Anfangsreaktionsraten der Palmitinsäureabspaltung in Abhängigkeit von der Ethanolkonzentration bei einer konstanten Tripalmitinkonzentration von 0,12 mol/l und einer konstanten Wasserkonzentration von 0,92 mol/l.

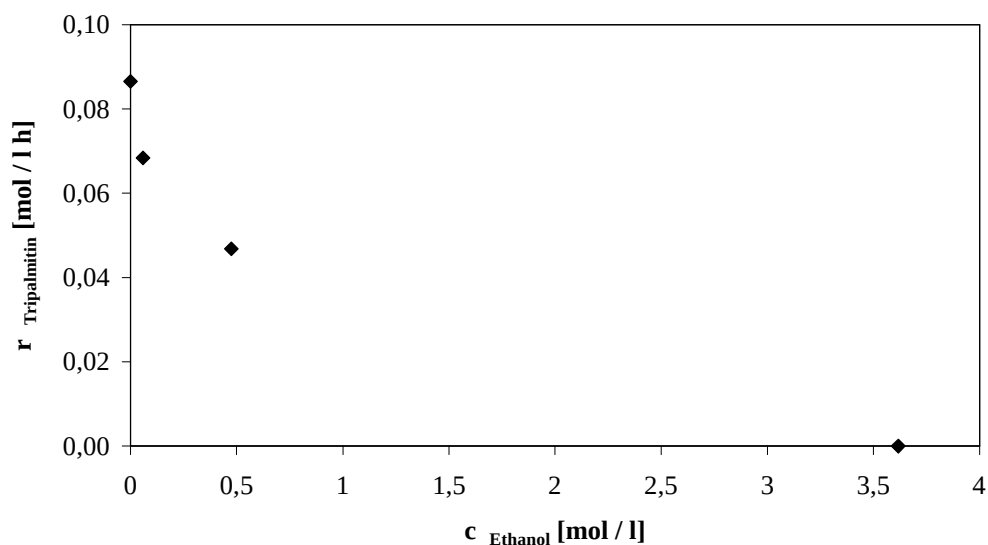


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate der Palmitinsäureabspaltung von der Ethanolkonzentration [Frei 2000]

($c_{\text{Tripalmitin}} = 0,12 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Wasser}} = 0,92 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Immobilisat}} = 7 \text{ g/l}$)

Aufgrund der Dead-End-Inhibierung des Ethanols sinkt bei steigender Ethanolkonzentration die Anfangsreaktionsrate der Palmitinsäureabspaltung sehr schnell ab und erreicht bei einer Ethanolkonzentration von 3,62 mol/l den Wert Null (kein Tripalmitinumsatz).

Abbildung 4.12 zeigt die Anfangsreaktionsraten der Palmitinsäureabspaltung in Abhängigkeit von der Tripalmitinkonzentration für verschiedene Ethanolkonzentrationen bei einer konstanten Wasserkonzentration von 0,92 mol/l.

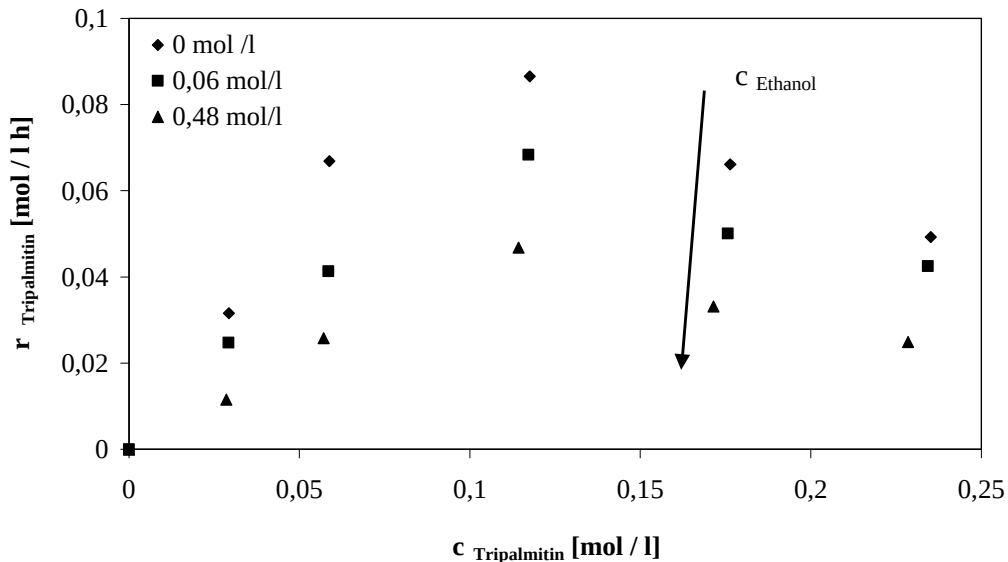


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate der Palmitinsäureabspaltung von der Tripalmitinkonzentration für verschiedene Ethanolkonzentrationen
[Frei 2000] ($c_{\text{Wasser}} = 0,92 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Immobilisat}} = 7 \text{ g/l}$)

Es wird deutlich, daß der Einfluß der Dead-End-Inhibierung des Ethanols lediglich von der Ethanolkonzentration abhängt. Dieser Einfluß kann durch höhere Tripalmitinkonzentrationen – Ausnutzung des Konkurrenzverhaltens der Moleküle um das aktive Zentrum – nicht abgeschwächt werden.

Im Hinblick auf die nachfolgende Veresterung von Monopalmitin zu 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin ist von einem Einfluß des Ethanols auf diese Reaktion mit gleicher Auswirkung auszugehen. Deshalb ist eine möglichst vollständige Ethanolabtrennung vor dieser zweiten Reaktionsstufe notwendig (Kapitel 4.4 bzw. 5.2).

4.2.2.4 Veresterung von Monopalmitin zu 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin (Reaktion 2)

Hinreaktion

Zur Untersuchung des Einflusses der Substratkonzentrationen auf die Anfangsreaktionsraten der Monopalmitinveresterung werden Versuche bei konstanten Bedingungen unter Variation der Konzentrationen von Monopalmitin und Ölsäure durchgeführt. Tabelle 4.7 zeigt die Versuchsbedingungen:

Tabelle 4.7: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Hinreaktion (Reaktion 2)

Komponente	Konzentration
Temperatur	50°C
immobilisierte Lipase ($a_w = 0,43$)	11 g/l
Monopalmitin ($a_w = 0,43$)	0 – 0,77 mol/l
Ölsäure ($a_w = 0,43$)	0 – 2,52 mol/l

Abbildung 4.13 zeigt die Anfangsreaktionsraten der Monopalmitinveresterung in Abhängigkeit von der Monopalmitinkonzentration bei einer konstanten Ölsäurekonzentration von 1,7 mol/l.

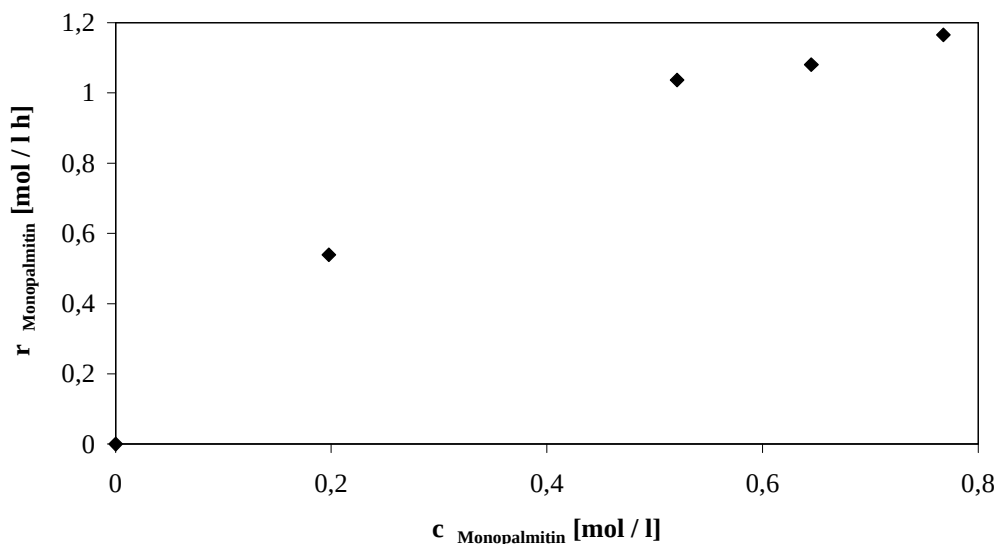


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate der Monopalmitinveresterung von der Monopalmitinkonzentration ($c_{\text{Ölsäure}} = 1,7 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Immobilisat}} = 11 \text{ g/l}$)

Die Anfangsreaktionsrate der Monopalmitinveresterung nimmt mit steigender Monopalmitinkonzentration bis zu einem Wert von $c_{\text{Monopalmitin}} = 0,52 \text{ mol/l}$ deutlich zu, um dann einen konstanten Wert anzunehmen.

Abbildung 4.14 zeigt die Anfangsreaktionsraten der Monopalmitinveresterung in Abhängigkeit von der Ölsäurekonzentration bei einer konstanten Monopalmitinkonzentration von $0,52 \text{ mol/l}$.

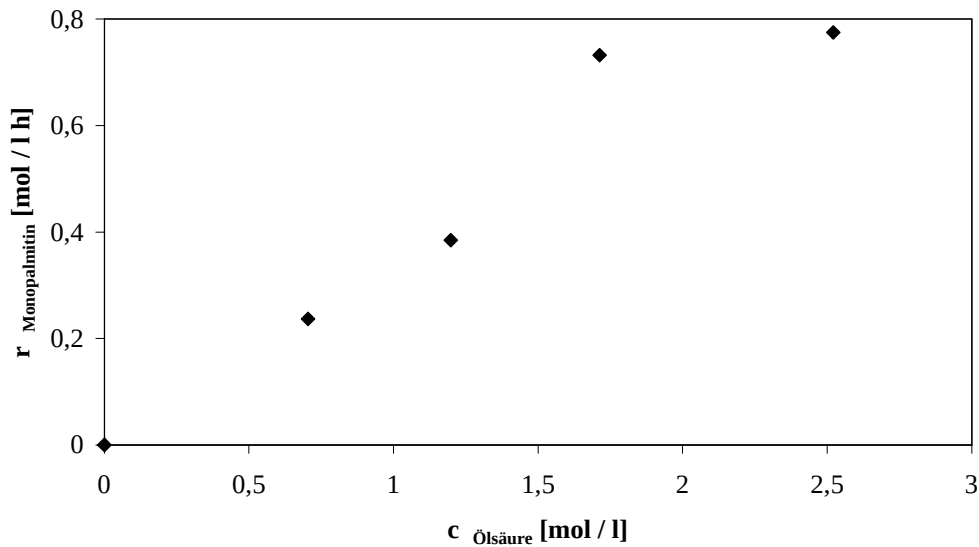


Abbildung 4.14: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate der Monopalmitinveresterung von der Ölsäurekonzentration ($c_{\text{Monopalmitin}} = 0,52 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Immobilisat}} = 11 \text{ g/l}$)

Die Anfangsreaktionsrate der Monopalmitinveresterung nimmt mit steigender Ölsäurekonzentration bis zu einem Wert von $c_{\text{Ölsäure}} = 1,71 \text{ mol/l}$ deutlich zu, bei weiter zunehmender Ölsäurekonzentration steigt die Reaktionsrate kaum mehr.

Rückreaktion

Zur Untersuchung des Einflusses der Produktkonzentrationen auf die Anfangsreaktionsraten der Rückreaktion von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin werden Versuche bei konstanten Bedingungen unter Variation der Konzentrationen von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin und Wasser durchgeführt. Tabelle 4.8 zeigt die Versuchsbedingungen:

Tabelle 4.8: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Rückreaktion (Reaktion 2)

Komponente	Konzentration
Temperatur	50°C
immobilisierte Lipase ($a_W = 0,43$)	11 g/l
1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin ($a_W = 0,43$)	0 – 1,0 mol/l
Wasser ($a_W = 0,43$)	0 – 2,4 mol/l

Abbildung 4.15 zeigt die Anfangsreaktionsraten der Rückreaktion von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration bei einer konstanten Konzentration an 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin von 0,6 mol/l.

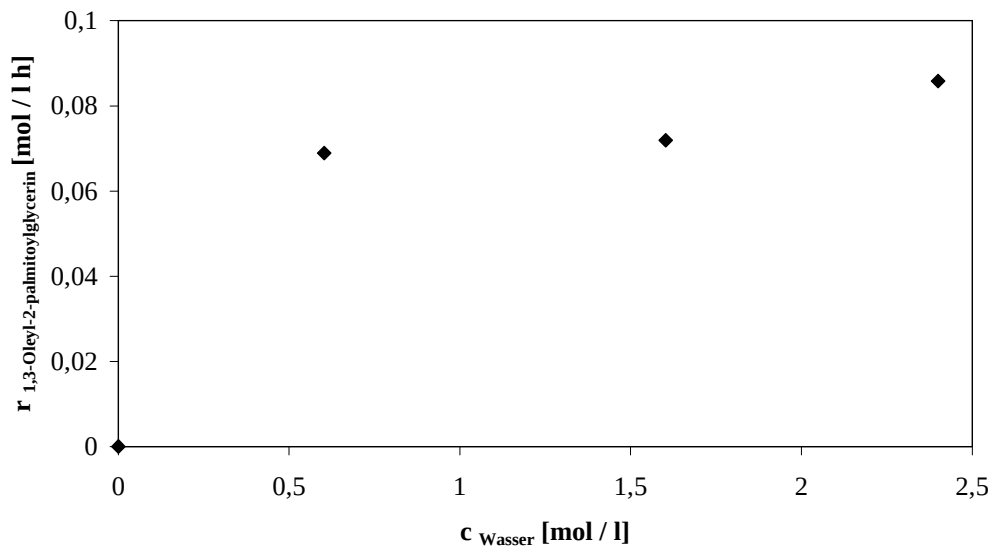


Abbildung 4.15: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate der Rückreaktion von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin von der Wasserkonzentration

($c_{1,3\text{-Oleyl-2-palmitoylglycerin}} = 0,6 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Immobilisat}} = 11 \text{ g/l}$)

Die Anfangsreaktionsrate der Rückreaktion von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin nimmt mit steigender Wasserkonzentration bis zu einem Wert von $c_{\text{Wasser}} = 0,6 \text{ mol/l}$ zuerst deutlich zu, und steigt bei weiter zunehmender Wasserkonzentration wesentlich langsamer an. Aufgrund von Emulsionsbildung werden Wasserkonzentrationen größer als $2,4 \text{ mol/l}$ nicht eingestellt. Abbildung 4.16 zeigt die Anfangsreaktionsraten der Rückreaktion von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin in Abhängigkeit von der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerinkonzentration bei einer konstanten Wasserkonzentration von $2,0 \text{ mol/l}$.

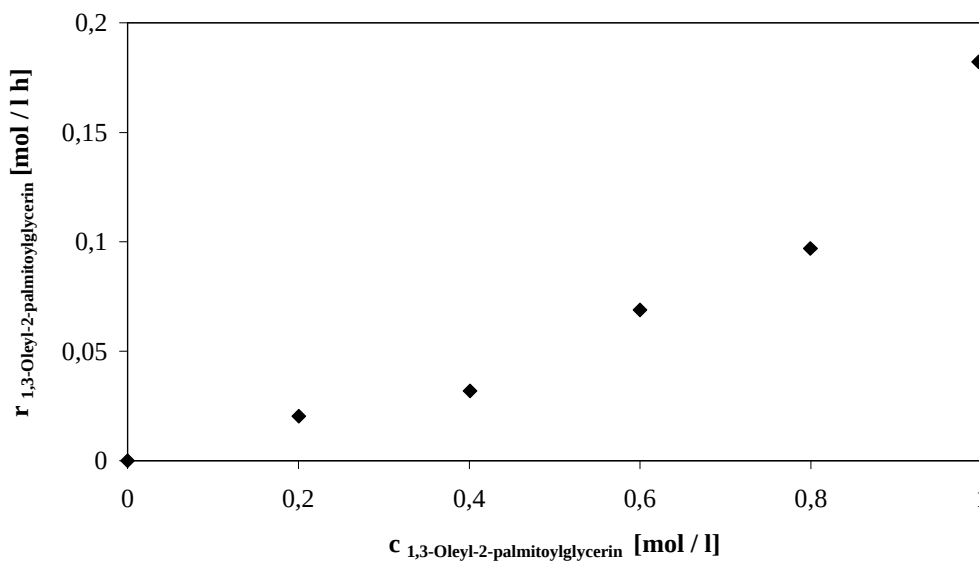


Abbildung 4.16: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate der Rückreaktion von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin von der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerinkonzentration ($c_{\text{Wasser}} = 0,52 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Immobilisat}} = 11 \text{ g/l}$)

Die Anfangsreaktionsrate der Rückreaktion von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin nimmt mit steigender 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerinkonzentration zu. Aufgrund von Emulsionsbildung werden Konzentrationen an 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin größer als $1,0 \text{ mol/l}$ nicht eingestellt.

Gleichgewicht

Bei entsprechend langen Reaktionszeiten stellt sich bei gegebenen Reaktionsbedingungen für Reaktion 2 (Abbildung 4.2) ein Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktionen ein. Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten der beiden Teilreaktionen wird eine Reaktion mit definierten Reaktionsbedingungen zu Beginn solange durchgeführt, bis sich keine meßbaren Konzentrationsänderungen mehr ergeben. Tabelle 4.9 zeigt die Reaktionsbedingungen zu Beginn der Reaktion:

Tabelle 4.9: Versuchsbedingungen zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten (Reaktion 2)

Komponente	Konzentration
Temperatur	50°C
immobilisierte Lipase ($a_w = 0,43$)	11 g/l
Monopalmitin ($a_w = 0,43$)	0,53 mol/l
Ölsäure ($a_w = 0,43$)	1,7 mol/l

Für die erste Teilreaktion der Reaktion 2 ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante $K_{eq,4}$ von 0,035 und für die zweite Teilreaktion eine Gleichgewichtskonstante $K_{eq,5}$ von 0,110. Aufgrund der Gleichgewichtslage ist eine Abtrennung des Wassers während der Reaktion eine sinnvolle Methode das Gleichgewicht zugunsten der Produkte zu verschieben. Dabei ist allerdings auf einen notwendigen Restgehalt an Wasser zu achten, da Enzyme bzw. Lipasen in organischen Medien einen definierten Wassergehalt benötigen (Kapitel 3.4.1).

4.2.3 Einfluß der Porendiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die vom Industriepartner *Loders Crocklaan* (Niederlande) zur Verfügung gestellt Lipase ist bereits auf porösem Trägermaterial immobilisiert. Es besteht die Gefahr, daß die in Kapitel 4.2.2 ermittelten Reaktionsraten bzw. Konzentrations-Zeit-Verläufe durch Diffusions-limitierung (Porendiffusion) beeinflusst sind. Deshalb wird mit Hilfe des modifizierten Thiele-Modulus Φ' – auch bekannt als Weisz-Modulus – abgeschätzt, ob die Raten der Stoffumsetzung durch Porendiffusion beeinflusst sind.

Der Weisz-Modulus wird wie folgt berechnet [Levenspiel 1999]:

$$\Phi' = \left(\frac{V_p}{A_p} \right)^2 \frac{r_{eff}}{D_{eff} c_0}, \quad (4.1)$$

für kugelförmige Partikel ist V_p / A_p gleichzusetzen mit $R / 3$. Ist der Wert des Weisz-Modulus $\Phi' < 0,15$, so liegt kein Porendiffusionseinfluß vor [Levenspiel 1999].

Zur Ermittlung, ob Porendiffusionseinfluß vorliegt, wird für jede einzelne Teilreaktion r_j der Reaktionsschritte aus den experimentellen Ergebnissen der maximale Wert für das Weisz-Modulus ermittelt und in Tabelle 4.10 zusammengefaßt:

Tabelle 4.10: Weisz-Modulus der Teilreaktionen r_j

Reaktionsschritt	Weisz-Modulus Φ'
Reaktion 1 (Kapitel 4.2.2.1)	
Hinreaktion (r_1)	$\leq 0,13$
Rückreaktion (r_2)	$\leq 0,02$
Reaktion 2 (Kapitel 4.2.2.2)	
Hinreaktion (r_3)	$\leq 0,02$
Reaktion 3 (Kapitel 4.2.2.4)	
Hinreaktion (r_4)	$\leq 0,14$
Rückreaktion (r_5)	$\leq 0,11$

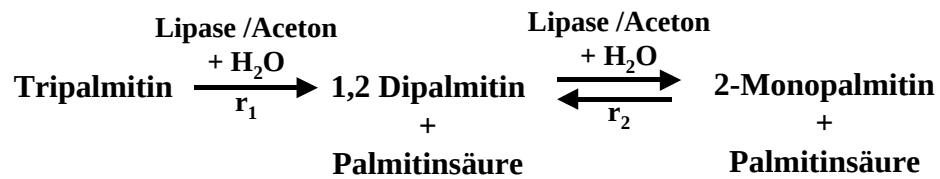
Aus Tabelle 4.10 ist ersichtlich, daß für die experimentell ermittelten Reaktionsraten, im Rahmen der eingestellten Versuchsbedingungen, kein Porendiffusionseinfluß vorliegt.

4.3 Reaktionsmodellierung

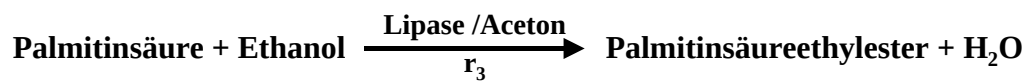
4.3.1 Modifiziertes Reaktionssystem

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 4.2.2 vereinfacht sich das Reaktionssystem aus den Abbildungen 4.1 und 4.2 zu:

Reaktion 1.1



Reaktion 1.2



Reaktion 2

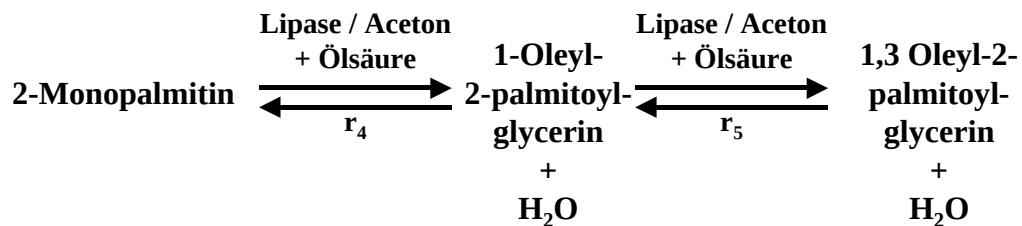


Abbildung 4.17: Modifiziertes Reaktionssystem der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese

4.3.2 Reaktionsmodelle der einzelnen Teilreaktionen

Nagayama et al. [Nagayama et al. 1996] postulierten in ihren Untersuchungen zur Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholen unter Verwendung der Lipase von *Rhizopus delemar* einen Ping-Pong-Bi-Bi-Mechanismus mit Substrat- und Produktinhibierung.

In Abbildung 4.18 ist der von *Nagayama et al.* [Nagayama et al. 1996] vorgeschlagene Mechanismus für eine reversible Reaktion graphisch dargestellt [Cleland 1963, in Rizzi et al. 1992]:

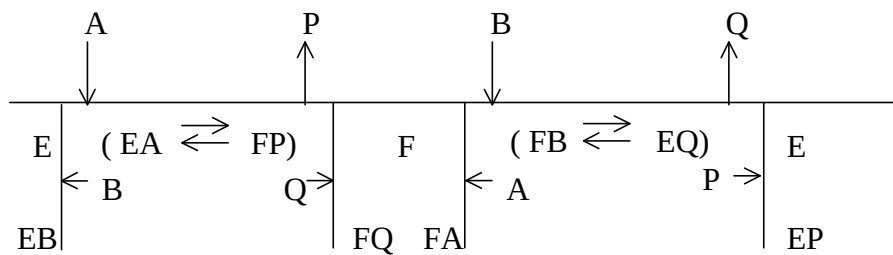


Abbildung 4.18: Graphische Darstellung des Ping-Pong-Bi-Bi-Mechanismuses mit Substrat und Produktinhibierung

Die daraus abgeleitete Gleichung für die Reaktionsrate der reversiblen Teilreaktion r_j (Abbildung 4.17) lautet [Cleland 1963, in Rizzi et al. 1992]:

$$r_j = \frac{V_j^f V_j^b \left([A] [B] - \frac{[P] [Q]}{K_{eq,j}} \right)}{D} \quad (4.2)$$

mit

$$\begin{aligned} D = & V_j^b [A] [B] + V_j^b K_B [A] \left(1 + \frac{[A]}{K_{IA}} \right) + V_j^b K_A [B] \left(1 + \frac{[B]}{K_{IB}} \right) + \frac{V_j^f K_P}{K_{eq,j}} [Q] \left(1 + \frac{[Q]}{K_{IQ}} \right) \\ & + \frac{V_j^f K_Q}{K_{eq,j}} [P] \left(1 + \frac{[P]}{K_{IP}} \right) + \frac{V_j^f}{K_{eq,j}} [P] [Q] + \frac{V_j^f K_Q}{K_{eq,j} K_{ia}} [A] [P] + \frac{V_j^b K_A}{K_{iq}} [B] [Q] \\ & + \frac{V_j^b K_A}{K_{BP}} [B] [P] + \frac{V_j^b K_B}{K_{AQ}} [A] [Q] \end{aligned} \quad (4.3)$$

Für die als irreversibel betrachteten Teilreaktionen r_j (Abbildung 4.17) vereinfacht sich Gleichung 4.2 entsprechend zu:

$$r_j = \frac{V_j^f [A] [B]}{[A] [B] + K_B [A] \left(1 + \frac{[A]}{K_{IA}}\right) + K_A [B] \left(1 + \frac{[B]}{K_{IB}}\right)} \quad (4.4)$$

In der Tabelle 4.11 sind die Symbole A und B bzw. P und Q den Substraten bzw. Produkten in den jeweiligen Teilreaktionen zugeordnet.

Tabelle 4.11: Zuordnung der Substrate und Produkte der jeweiligen Teilreaktion

Teilreaktion r_j	A=a	B	P	Q=q
r_1	Tripalmitin	Wasser	--	--
r_2	Dipalmitin	Wasser	Monopalmitin	Palmitinsäure
r_3	Palmitinsäure	Ethanol	--	--
r_4	Monopalmitin	Ölsäure	1- Oleyl-2- palmitoyl- glycerin	Wasser
r_5	1-Oleyl-2- palmitoyl- glycerin	Ölsäure	1,3 Oleyl-2- palmitoyl- glycerin	Wasser

Im Kapitel 4.2.2.3 konnte ein sehr starker Einfluß des Ethanols auf die Umsetzung von Tripalmitin nachgewiesen werden. Dieser Einfluß auf die betroffenen Teilreaktionen r_1 und r_2 ist zu berücksichtigen, weshalb die entsprechenden Reaktionsmodelle (Gleichungen 4.2 und 4.4) erweitert werden. Die Gleichung 4.4 für die Teilreaktion r_1 ergibt sich dann wie folgt:

$$r_j = \frac{V_j^f [A] [B]}{[A] [B] + K_B [A] \left(1 + \frac{[A]}{K_{IA}} + \frac{[EtOH]}{K_{IEtOH}}\right) + K_A [B] \left(1 + \frac{[B]}{K_{IB}} + \frac{[EtOH]}{K_{IEtOH}}\right)} \quad (4.5)$$

Der Nenner D (Gleichung 4.3) der Gleichung 4.2 für die Teilreaktion r_2 lautet dann:

$$\begin{aligned}
 D = & V_j^b [A] [B] + V_j^b K_B [A] \left(1 + \frac{[A]}{K_{IA}} + \frac{[EtOH]}{K_{IEtOH}} \right) + V_j^b K_A [B] \left(1 + \frac{[B]}{K_{IB}} + \frac{[EtOH]}{K_{IEtOH}} \right) \\
 & + \frac{V_j^f K_P}{K_{eq,j}} [Q] \left(1 + \frac{[Q]}{K_{IQ}} + \frac{[EtOH]}{K_{IEtOH}} \right) + \frac{V_j^f K_Q}{K_{eq,j}} [P] \left(1 + \frac{[P]}{K_{IP}} + \frac{[EtOH]}{K_{IEtOH}} \right) \\
 & + \frac{V_j^f}{K_{eq,j}} [P] [Q] + \frac{V_j^f K_Q}{K_{eq,j} K_{ia}} [A] [P] + \frac{V_j^b K_A}{K_{iq}} [B] [Q] \\
 & + \frac{V_j^b K_A}{K_{BP}} [B] [P] + \frac{V_j^b K_B}{K_{AQ}} [A] [Q]
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

4.3.3 Parameteridentifikation und Modellvalidierung

Zur Identifikation der Parameter der Gleichungen 4.2 bis 4.6 werden die Konzentrations-Zeit-Verläufe der reaktionskinetischen Untersuchungen in Kapitel 4.2.2 verwendet. Die Schätzung der kinetischen Parameter erfolgt mit Hilfe des Simulated Annealing – Verfahrens (*OptDesX*; design synthesis, USA) durch Minimierung des Fehlerquadrates zwischen gemessenen und berechneten Konzentrations-Zeit-Verläufen (*ACSL*; Mitchell & Gauthier, USA).

4.3.3.1 Modellparameter der Hydrolyse von Tripalmitin

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2.1 werden die Modellparameter der Gleichungen 4.2 und 4.4 für die Teilreaktionen r_1 und r_2 durch obig beschriebene Methode geschätzt. Die Ergebnisse der Parameteridentifikation sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst:

Tabelle 4.12: Modellparameter der Teilreaktionen r_1 und r_2

Teilreaktion r_j	Parameter	Wert
r_1	V_1^f	5,67 mol/lh
	K_A	5,67 mol/l
	K_{IA}	0,017 mol/l
	K_B	8,54 mol/l
	K_{IB}	15,54 mol/l
r_2	V_2^f	11,81 mol/lh
	V_2^b	15,13 mol/lh
	K_A	17,83 mol/l
	K_{IA}	1,07 mol/l
	K_B	8,54 mol/l
	K_{IB}	15,54 mol/l
	K_P	81,72 mol/l
	K_{IP}	0,187 mol/l
	K_Q	5,13 mol/l
	K_{IQ}	1,29 mol/l
	K_{ia}	8123 mol/l *)
	K_{iq}	3387 mol/l *)
	K_{BP}	1137 mol/l *)
	K_{AQ}	8229 mol/l *)
	$K_{eq,2}$	1,127

*) diese Inhibierungskonstanten sind aufgrund ihrer Größe vernachlässigbar

4.3.3.2 Modellparameter der Palmitinsäureveresterung

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2.2 werden die Modellparameter der Gleichung 4.4 für die Teilreaktion r_3 durch obig beschriebene Methode der Parameteridentifikation ermittelt. In Tabelle 4.13 sind die numerisch bestimmten Modellparameter angegeben:

Tabelle 4.13: Modellparameter der Teilreaktion r_3

Teilreaktion r_j	Parameter	Wert
r_3	V_3^f	23,40 mol/lh
	K_A	5,08 mol/l
	K_{IA}	1,78 mol/l
	K_B	92,26 mol/l
	K_{IB}	0,041 mol/l

4.3.3.3 Modellparameter des Ethanoleinflusses auf die Hydrolyse von Tripalmitin

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2.3 wird der Modellparameter für den Ethanoleinfluß in den Gleichungen 4.5 und 4.6 für die Teilreaktionen r_1 und r_2 durch obig beschriebene Methode der Parameteridentifikation ermittelt, in Tabelle 4.14 sind die Modellparameter angegeben:

Tabelle 4.14: Modellparameter des Ethanoleinflusses auf die Teilreaktionen r_1 und r_2

Teilreaktion r_j	Parameter	Wert
r_1 und r_2	K_{IEtOH}	0,310 mol/l

4.3.3.4 Modellparameter der Veresterung von Monopalmitin

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2.4 werden die Modellparameter der Gleichung 4.2 für die Teilreaktionen r_4 und r_5 durch obig beschriebene Methode der Parameteridentifikation ermittelt. In den Tabellen 4.15 und 4.16 sind die Parameter der Reaktionsmodelle angegeben:

Tabelle 4.15: Modellparameter der Teilreaktionen r_4

Teilreaktion r_j	Parameter	Wert
r_4	V_4^f	245,7 mol/lh
	V_4^b	40,92 mol/lh
	K_A	106,3 mol/l
	K_{IA}	921,7 mol/l *)
	K_B	373,0 mol/l
	K_{IB}	103,7 mol/l
	K_P	80,62 mol/l
	K_{IP}	649,5 mol/l *)
	K_Q	43,12 mol/l
	K_{IQ}	124,4 mol/l
	K_{ia}	9667 mol/l *)
	K_{iq}	3509 mol/l *)
	K_{BP}	7763 mol/l *)
	K_{AQ}	1389 mol/l *)
	$K_{eq,4}$	0,035

*) diese Inhibierungskonstanten sind aufgrund ihrer Größe vernachlässigbar

Tabelle 4.16: Modellparameter der Teilreaktionen r_5

Teilreaktion r_j	Parameter	Wert
r_5	V_5^f	110,0 mol/lh
	V_5^b	98,53 mol/lh
	K_A	80,62 mol/l
	K_{IA}	649,5 mol/l *)
	K_B	373,0 mol/l
	K_{IB}	103,7 mol/l
	K_P	1227 mol/l *)
	K_{IP}	397,6 mol/l *)
	K_Q	43,12 mol/l
	K_{IQ}	124,4 mol/l
	K_{ia}	9358 mol/l *)
	K_{iq}	3509 mol/l *)
	K_{BP}	979 mol/l *)
	K_{AQ}	3131 mol/l *)
	$K_{eq,5}$	0,110

*) diese Inhibierungskonstanten sind aufgrund ihrer Größe vernachlässigbar

4.3.3.5 Evaluierung des Reaktionsmodells

Zum Abschluß der Reaktionsmodellierung erfolgt zur Evaluierung des Modells aller Reaktionen ein Vergleich zwischen Modell und Experiment. Dazu werden in einem Paritätsdiagramm die durch das Reaktionsmodell errechneten Konzentrationen über den experimentell ermittelten Konzentrationen für alle übereinstimmenden Reaktionszeitpunkte aufgetragen.

Abbildung 4.19 zeigt das Paritätsdiagramm für das Reaktionsmodell unter Verwendung der in den Kapiteln 4.3.3.1 bis 4.3.3.4 identifizierten Modellparameter:

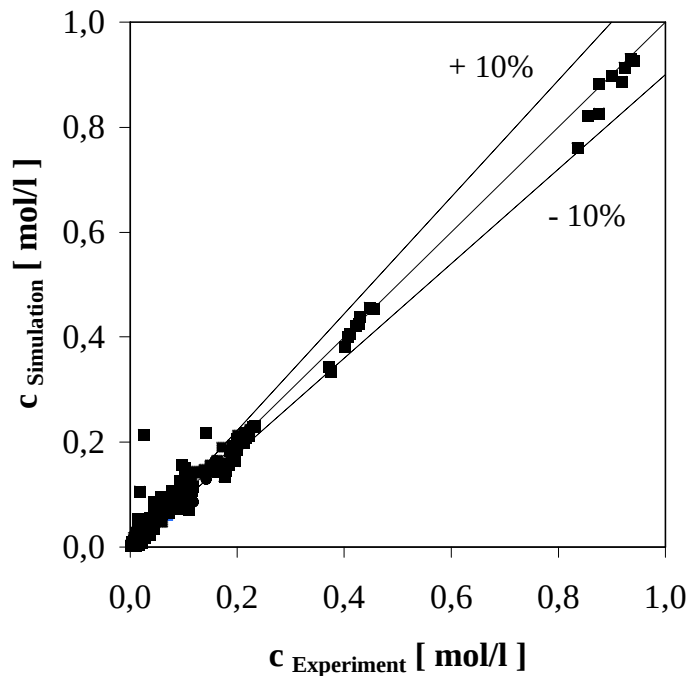


Abbildung 4.19: Modellvalidierung mittels Paritätsdiagramm

Des weiteren werden zur Bewertung des parametrierten Reaktionsmodells die Residuen (Abweichung der Werte) zwischen Experiment und Modell berechnet:

$$\text{Residuum} = c_{\text{Experiment}} - c_{\text{Modell}} \quad [\text{mol/l}] \quad (4.7)$$

Abbildung 4.20 zeigt die Residuen zwischen den berechneten Werten und den Meßwerten.

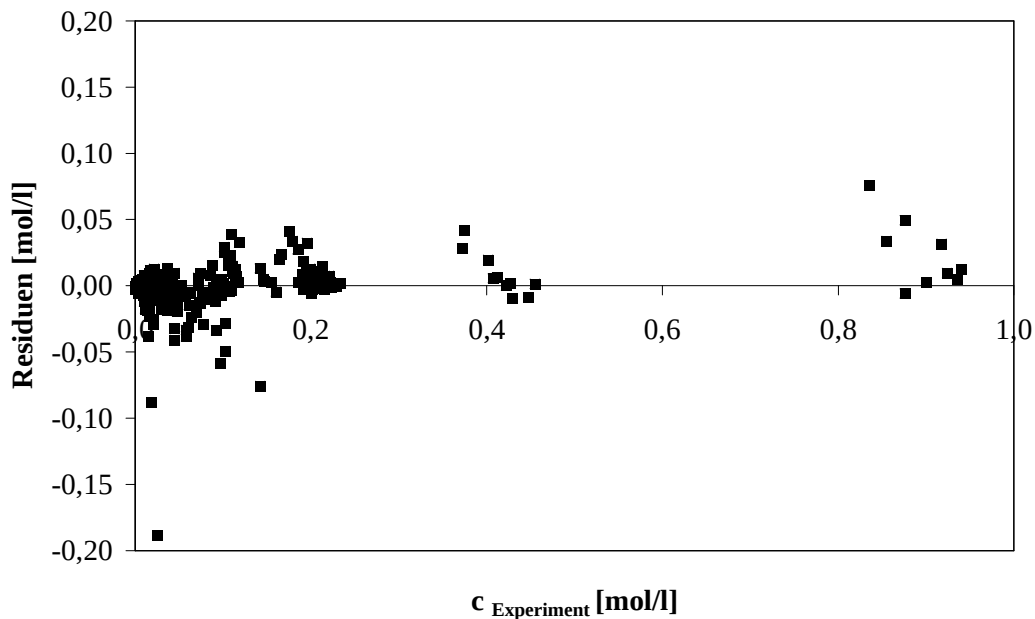


Abbildung 4.20: Residuen der Konzentrationswerte von Modell und Experiment

Sowohl aus Abbildung 4.19 als auch aus Abbildung 4.20 ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den errechneten Konzentrationen aus dem Reaktionsmodell und den experimentell ermittelten Konzentrationen ersichtlich.

Somit steht ein aussagekräftiges Reaktionsmodell zur Beschreibung der chemischen Vorgänge der Umesterung von Tripalmitin zu 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin mit Hilfe der Lipase von *Rhizopus delemar* zur Verfügung. In Kapitel 7 wird - gestützt auf dieses Modell - ein Reaktormodell für jede Reaktionsstufe zur dynamischen Modellierung und Simulation der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese aufgestellt. Diese Reaktormodelle dienen der Beschreibung der Ergebnisse aus der Miniplant, aber vielmehr liegt ihr wesentlicher Nutzen im Scale-up der Versuchsanlage und in der Auslegung der Reaktoren.

4.4 Kontinuierliches Verfahren zur 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese

Die reaktionstechnischen Untersuchungen der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese (Kapitel 4.2) haben gezeigt, daß die Reaktionen der Hydrolyse von Tripalmitin und der Veresterung von Monopalmitin bei einer Reaktionstemperatur von 50°C am Temperatur-optimum ablaufen. Die angestrebte Gleichgewichtsverschiebung der Reaktion 1.1 in der ersten Reaktionsstufe durch Veresterung der freigesetzten Palmitinsäure mit Ethanol (Reaktion 1.2) wird vor allem dadurch erreicht, daß diese Reaktion nahezu irreversibel verläuft. Allerdings hat das Ethanol eine stark inhibierende Wirkung auf die eingesetzte Lipase. Da in der nachfolgenden zweiten Reaktionsstufe dieselbe Lipase eingesetzt wird, ist eine Abtrennung des überschüssigen Ethanols erforderlich. Des weitern hat sich gezeigt, daß im Optimum der Reaktion das Niveau der Konzentration an Monopalmitin in der zweiten Reaktionsstufe (Reaktion 2) deutlich über dem Konzentrationsniveau in der ersten Reaktionsstufe liegt. Deshalb ist eine Aufkonzentrierung zwischen der ersten und zweiten Reaktionsstufe notwendig. Die Gleichgewichtslage der Reaktion 2 in der zweiten Reaktionsstufe zu ungunsten der Produkte erfordert eine Abtrennung des Reaktionswassers während der Reaktion. Dabei ist allerdings eine vollständige Abtrennung des Wassers zu vermeiden, da ansonsten die Lipase inaktiviert wird.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wird ein Schema für einen kontinuierlichen Prozeß erarbeitet. Abbildung 4.21 zeigt das Blockschaltbild des Verfahrens unter Vernachlässigung von Nebenprodukten und Produkten bei unvollständiger Umsetzung.

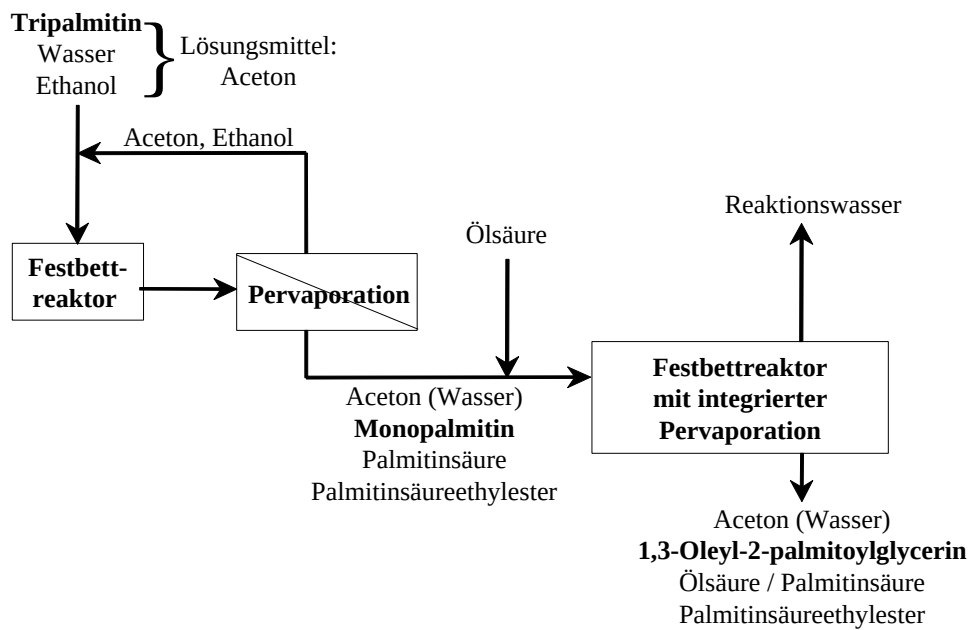


Abbildung 4.21: Blockschaltbild des kontinuierlichen Verfahrens zur 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese

Das Substrat Tripalmitin wird zusammen mit Wasser und Ethanol in Aceton gelöst und einem Festbettreaktor zugeführt. In dieser ersten Reaktionsstufe wird lipase-katalysiert Tripalmitin mit Wasser zu Monopalmitin und Palmitinsäure, und die freigesetzte Palmitinsäure mit Ethanol zu Palmitinsäureethylester und Wasser umgesetzt (Reaktion 1.1 und 1.2). Anschließend wird, unter Wasserrückhaltung, in einer Pervaporationsstufe durch Acetonabtrennung der Produktstrom des ersten Reaktors aufkonzentriert, und gleichzeitig das überschüssige Ethanol abgetrennt. Dabei ist darauf zu achten, daß ein bestimmter Restgehalt an Aceton im Produktstrom verbleibt, da ansonsten aufgrund der Schmelzpunkte der Komponenten (Tabelle 3.5) die Anlage verblockt. Der abgetrennte Permeatstrom an Aceton und Ethanol wird wiederverwendet.

Der aufkonzentrierte Produktstrom wird mit Ölsäure vermischt und der zweiten Reaktionsstufe, einem Festbettreaktor mit integrierter Pervaporation, als Substratstrom zugeführt. In diesem Membran-Festbettreaktor wird das Monopalmitin aus der ersten Reaktionsstufe mit Ölsäure zum Endprodukt 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin und Wasser verestert (Reaktion 2). Das entstehende Reaktionswasser wird während der Reaktion durch Pervaporation aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, so daß die Gleichgewichtslage der Folgereaktion auf Seiten der Produkte verschoben wird.

5 Stofftransportuntersuchungen an Pervaporationsmembranen

5.1 Versuchsaufbau

Die Kenntnis der Fluß- und Trennleistungen, die sich mit einem bestimmten Membran-/Stoffsystem erzielen lassen, ist für die Projektierung technischer Pervaporationsanlagen von grundlegender Bedeutung. Am Anfang einer Entwicklung stehen daher immer Labor-experimente, die der Ermittlung der Partialflüsse der permeierenden Komponenten in Abhängigkeit von Feedzusammensetzung, Feedtemperatur und Permeatdruck dienen.

Dazu wurde von *Penner* [Penner 2000] im Rahmen einer Studienarbeit zur Charakterisierung von Pervaporationsmembranen ein Versuchsaufbau (Abbildung 5.1) derart aufgebaut, daß stofftransportlimitierende Einflüsse durch feedseitige Temperatur- und Konzentrationspolarisationseffekte weitgehend ausgeschlossen werden. Die Auswirkungen dieser stark von der Strömungsdynamik abhängenden Effekte bedürfen im Hinblick auf die Auswahl eines konkreten Modultyps einer gesonderten Untersuchung. Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit leistet ausschließlich die Aufnahme der Membrancharakteristik unabhängig von modulspezifischen Einflüssen.

Die Aufnahme der Membrancharakteristik sollte unter stationären Betriebsbedingungen bezüglich Feedzusammensetzung, Feedtemperatur und Permeatdruck erfolgen. Im Gegensatz zur Temperatur- und Druckregelung, die relativ unproblematisch zu realisieren sind, gestaltet sich die Einhaltung einer konstanten Zusammensetzung des Feedgemisches deutlich schwieriger.

Bei dem hier gewählten Versuchsaufbau (Abbildung 5.1) wird deshalb genau die Menge an reinem Aceton in die Testzelle nachdosiert, die über die Membran zur gleichen Zeit verdampft. Wird die Gesamtmasse in der Testzelle durch die Nachdosierung von Lösungsmittel auf diese Weise konstant gehalten, so bleibt die Feedzusammensetzung stationär. Die Masse der Testzelleneinheit fungiert deshalb als Regelgröße für die Acetondosierung. Ein Computer liest den Wert der Waage ein und führt einen Soll/-Istwertvergleich durch. Die Schlauchpumpe für die Lösungsmitteldosierung wird eingeschaltet, sobald eine Unterschreitung des Sollwertes vorliegt. Auf die Verwendung einer Schalthysterese wird mit Rücksicht auf die möglichst präzise Einhaltung des Sollwertes verzichtet (Zweipunktregelung). Die Auswertung eines Experiments erfolgt gravimetrisch, dazu wird die Acetonvorlage vor und nach dem Versuch gewogen.

Die Massendifferenz entspricht der während des Versuchszeitraumes pervaporierten Acetonmenge. Mit Kenntnis der Membranfläche läßt sich daraus der flächenbezogene Permeatfluß, der sogenannte Flux [$\text{kg}/\text{m}^2_{\text{M}}\text{h}$] bestimmen.

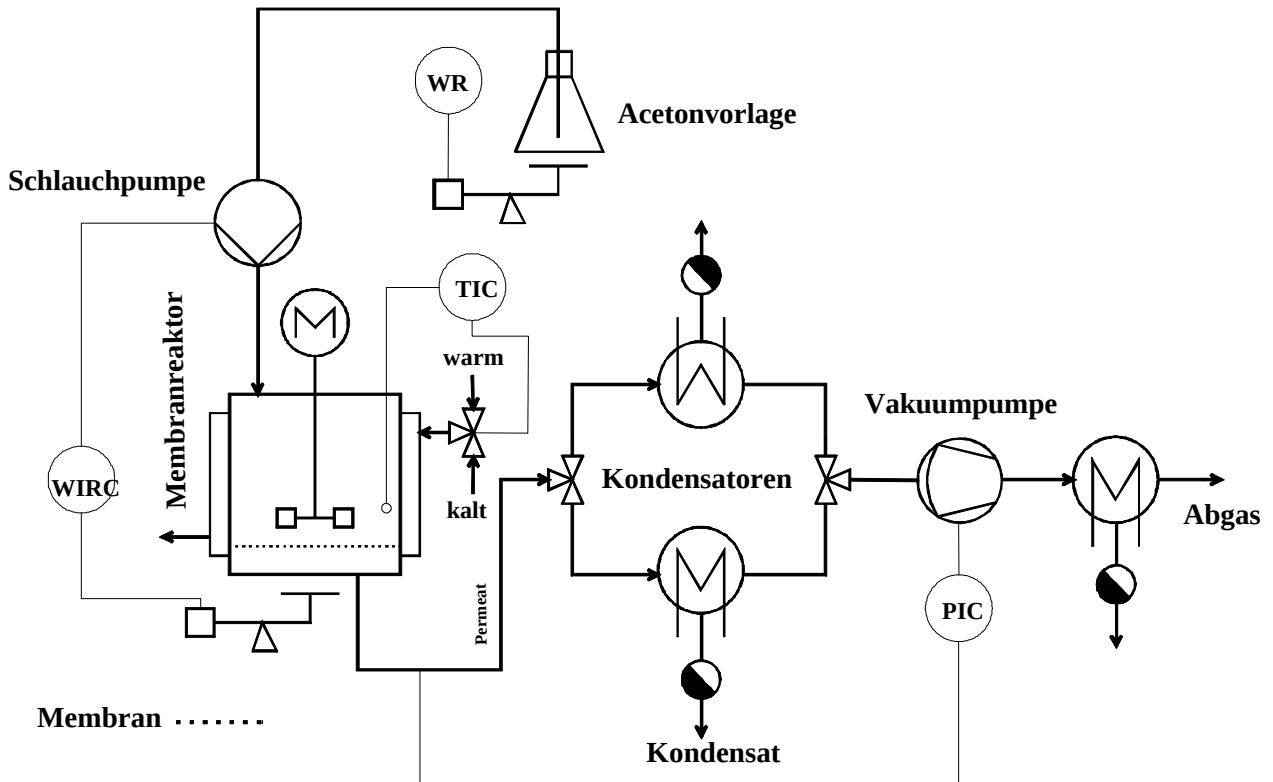


Abbildung 5.1: RI-Fließschema der Versuchsanlage

5.2 Lösemittelabtrennung durch Pervaporation

Ausgehend von Tripalmitin wird im ersten Schritt Palmitinsäure von Tripalmitin abgespalten, dabei entsteht als Endprodukt 2-Monopalmitin. Im zweiten Schritt wird das entstandene 2-Monopalmitin mit Ölsäure zu 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin verestert (Abbildungen 4.1 und 4.2). Der erste Reaktionsschritt findet im Lösungsmittel Aceton statt, während der zweite Schritt idealerweise lösungsmittelfrei erfolgen soll. Des Weiteren haben die reaktionskinetischen Untersuchungen in Kapitel 4.2.2 gezeigt, daß für den zweiten Schritt eine deutlich höhere Konzentration an 2-Monopalmitin erforderlich ist, als die im ersten Schritt sinnvollerweise erreicht wird. Deshalb ist zwischen dem ersten und zweiten Schritt eine Lösemittelabtrennung notwendig.

Aus praktischen Gesichtspunkten ist allerdings eine vollständige Abtrennung des Lösungsmittels Aceton nicht sinnvoll, da die Schmelzpunkte der Stoffstromkomponenten (Tabelle 3.5) über dem Optimum der Reaktionstemperatur (Kapitel 4.2.1.2) liegen und somit eine Verblockung der Anlage die Folge wäre.

Als weitere sehr wesentliche Aspekte neben der Lösemittelabtrennung sind die möglichst weitgehende Abtrennung des überschüssigen Ethanol (Kapitel 4.2.2.3) und die Einhaltung eines definierten Wassergehaltes (Kapitel 3.4.1) durch Wasserrückhaltung für die nachfolgende Reaktionsstufe zu beachten.

Zusammenfassend läßt sich das Trennproblem als Aufkonzentrierung bei gleichzeitiger Ethanolabtrennung unter Rückhaltung von Wasser formulieren. Zur Bewältigung dieser komplexen Trennaufgabe wird ein Pervaporationsverfahren eingesetzt.

5.2.1 Experimentelle Untersuchungen der Lösemittelabtrennung

5.2.1.1 Membran

Zur Abtrennung des Lösemittels Aceton vom Produktstrom des ersten Reaktors wird eine Pervaporationsmembran von *Sulzer Chemtech* (Neunkirchen) mit der Bezeichnung *Pervap[®] 1060* eingesetzt. Die Herstellerangaben zu dieser organophilen Membran der Tabelle 3.2 in Kapitel 3.2.1 zu entnehmen, genauere Angaben bezüglich Art und Aufbau der Membran konnten beim Hersteller nicht erfragt werden. In Gesprächen mit Experten auf dem Gebiet der Membrantrennverfahren konnte in Erfahrung gebracht werden, daß die aktive Trennschicht der Membran vermutlich aus Polydimethylsiloxan (PDMS) besteht.

5.2.1.2 Zusammensetzung des Feedstroms

Der Produktstrom nach der ersten Reaktionsstufe bzw. der Feedstrom des Membranmoduls zur Lösemittelabtrennung hat im Mittel folgende Zusammensetzung:

Tabelle 5.1: Mittlere Feedzusammensetzung der Lösemittelabtrennung [Penner 2000]

	x [Mol. %]	w [Gew. %]
Aceton	91,1	86,3
Ethanol	1,6	1,2
Wasser	5,1	1,5
Monopalmitin	0,7	3,7
Dipalmitin	0,1	0,6
Palmitinsäure	0,7	3,1
Palmitinsäureethylester	0,8	3,8

Da bei Stofftransportuntersuchungen mit anschließenden Stofftransportmodellierungen ein derartiges Vielstoffsystem (7 Komponenten) eine Reihe von Problemen aufwirft, wird das Feedgemisch durch ein binäres Modellgemisch aus Aceton und Ölsäure untersucht. Bevor allerdings mit der Stofftransportuntersuchung des Modellgemisches begonnen werden kann, ist eine Überprüfung der Übereinstimmung von Feed- und Modellgemisch durchzuführen. Sowohl die Überprüfung der Übereinstimmung von Feed- und Modellgemisch, als auch die

Stofftransportuntersuchung des Modellgemisches wurden in der Studienarbeit von *Penner* [Penner 2000] durchgeführt.

5.2.1.3 Experimentelle Stofftransportuntersuchungen zur Lösemittelabtrennung

Zur Charakterisierung des Membranverhaltens werden von Penner [Penner 2000] mit dem Modellgemisch Aceton/Ölsäure experimentelle Untersuchungen mit den in Tabelle 5.2 angegebenen Versuchsbedingungen durchgeführt:

Tabelle 5.2: Versuchsbedingungen zur Charakterisierung der Membran
Pervap[®] 1060 für die Lösemittelabtrennung

Parameter	
Feedtemperatur	30 – 50 °C
Permeatdruck	35 – 400 mbar
Acetonkonzentration	20 – 100 Gew. %

Im Hinblick auf die nachfolgende Stofftransportmodellierung erfolgt die Aufnahme des Stoffflußverhaltens von Aceton unter stationären Betriebsbedingungen bezüglich Acetonkonzentration, Feedtemperatur und Permeatdruck. Der maximale Meßfehler des Stoffflusses für die Gesamtheit aller durchgeführten Experimente beträgt 5%.

Übereinstimmung von Feed- und Modellgemisch

Zur Überprüfung der Übereinstimmung von Feed- und Modellgemisch wird der Permeatfluß an Aceton bei konstanter Feedtemperatur und konstantem Permeatdruck in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration sowohl für das reale Feedgemisch, als auch für das Modellgemisch gemessen (Abbildung 5.2).

Erwartungsgemäß erhöht sich der Stofffluß mit Zunahme der Acetonkonzentration. Auffällig ist der sprunghafte Einbruch des Permeatflusses beim Modellgemisch auf Werte unterhalb von 1 kg/m²h bei Unterschreitung einer bestimmten Acetonkonzentration. Eine Berechnung der Aktivitätskoeffizienten allerdings zeigt in diesem Konzentrationsbereich weitgehend ideales Verhalten. Als mögliche Begründungen für dieses untypische Verhalten benennt *Penner* [Penner 2000] zum einen, einen schlagartigen Zusammenbruch der Membranquellung

unterhalb einer bestimmten Acetonkonzentration und zum anderen, eine Wechselwirkung der Ölsäure mit dem Membranpolymer oberhalb einer bestimmten Ölsäurekonzentration, die zu einer schlagartigen Erhöhung des Transportwiderstandes führt.

Im Gegensatz zum Modellgemisch zeigt das reale Feedgemisch erwartungsgemäß einen stetigen Verlauf auf, auch bei geringen Acetonkonzentrationen.

Insgesamt ist unter Berücksichtigung der radikalen Vereinfachung des Stoffsystems durch das Modellgemisch eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modellgemisch und realem Feedgemisch für Acetonkonzentrationen größer als 40 Gew. % zu erkennen.

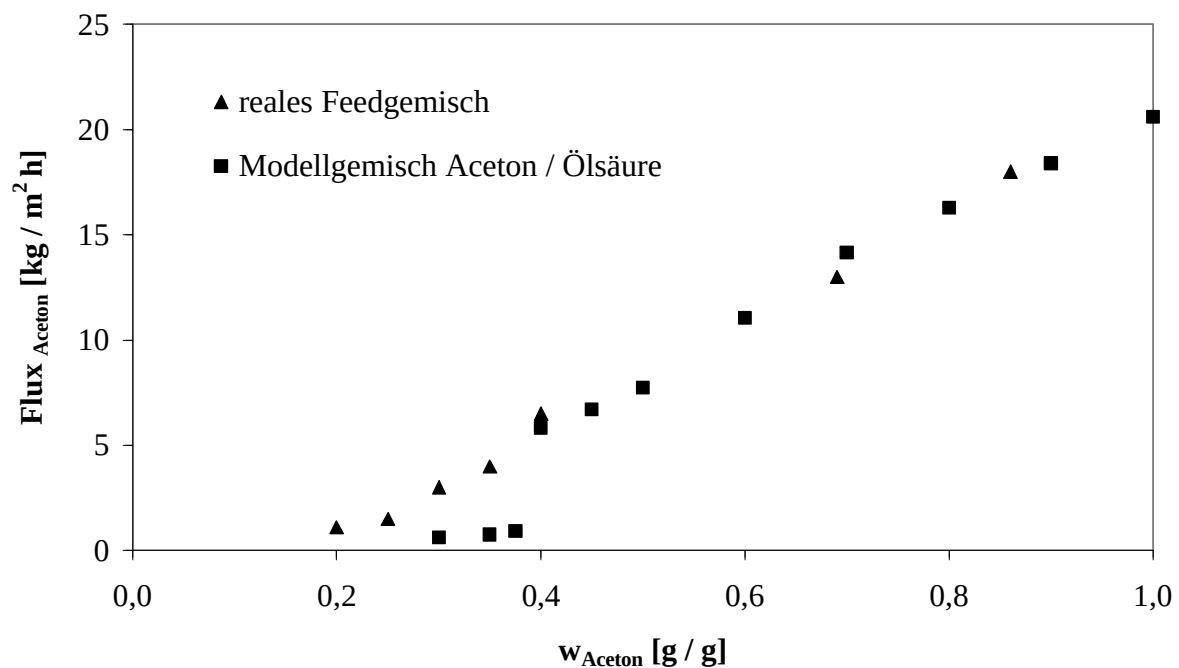


Abbildung 5.2: Vergleich von Modellgemisch und realem Feedgemisch

($\vartheta_F = 50\text{ °C}$; $p_p = 35\text{ mbar}$)

Permeatflußverhalten der Membran bezüglich dem Lösungsmittel Aceton

Im folgenden wird die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Stoffflusses an Aceton untersucht. Dazu wird bei verschiedenen Feedtemperaturen bzw. Permeatdrücken die Acetonkonzentration variiert und der stationäre Stofffluß an Aceton über die Membran erfaßt. Abbildung 5.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des transmembranen Stoffstromes, Abbildung 5.4 die Abhängigkeit vom Permeatdruck.

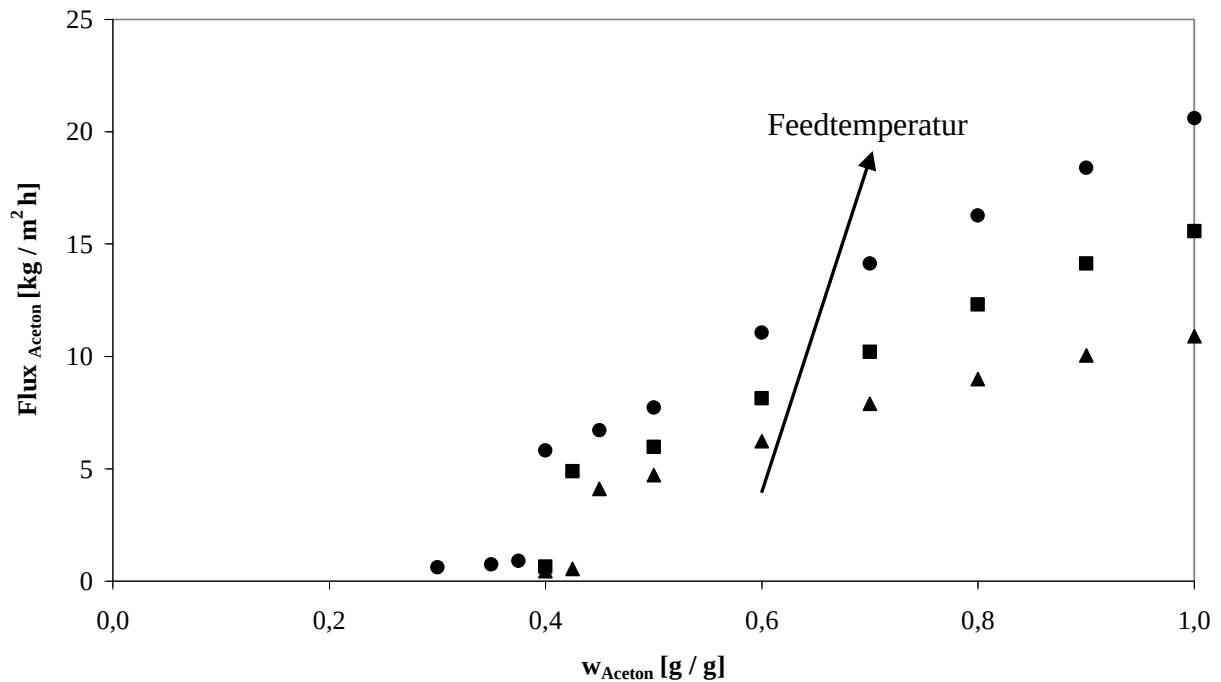


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit des transmembranen Stoffflusses an Aceton

($\vartheta_F = 30, 40, 50$ °C; $p_p = 35$ mbar)

Unabhängig von der Temperatur zeigt das Stoffflußverhalten in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration einen sprunghaften Verlauf. Allerdings ist eine Verschiebung der Lage des Sprunges mit zunehmender Temperatur hin zu niedrigeren Acetonkonzentrationen erkennbar.

Bei der anschließenden Modellierung des Stofftransportes werden die Ergebnisse für Meßpunkte unterhalb des Sprunges vernachlässigt. Auf Messungen im Bereich des Sprungverhaltens wird bei den folgenden Untersuchungen verzichtet.

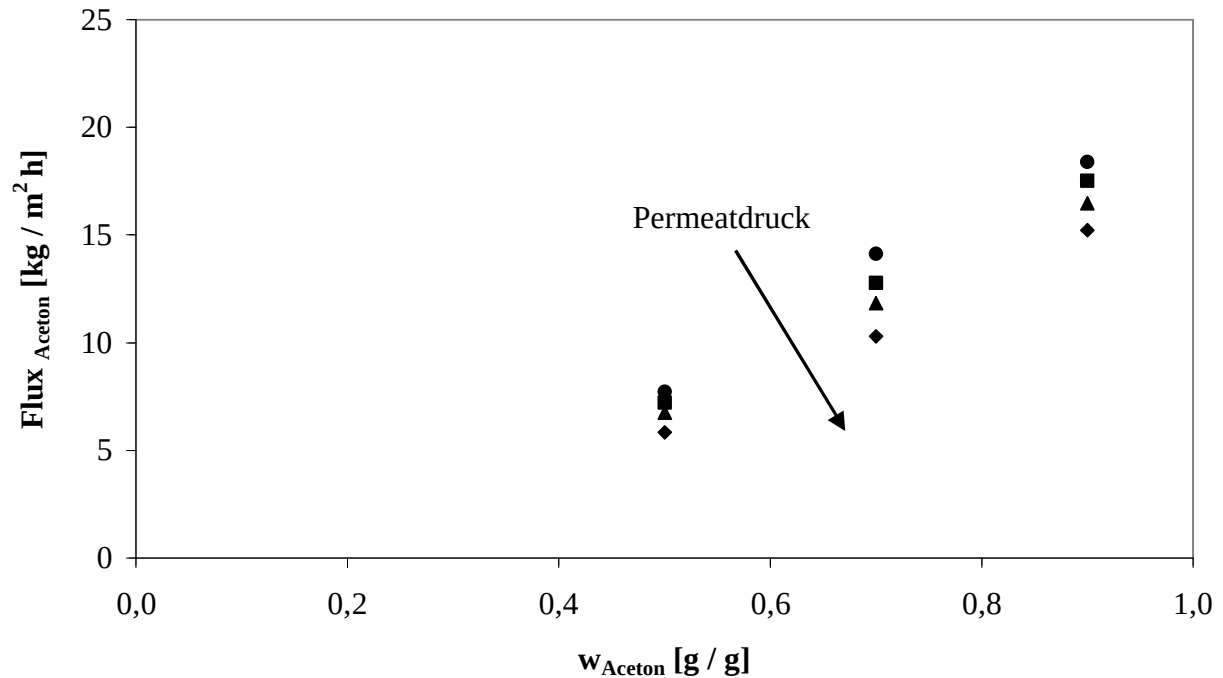


Abbildung 5.4: Druckabhängigkeit des transmembranen Stoffflusses an Aceton

($\vartheta_F = 50 \text{ °C}$; $p_p = 35, 100, 200, 400 \text{ mbar}$)

Im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit weist die Druckabhängigkeit des Stoffflusses einen deutlich geringeren Einfluß auf.

Permeatflußverhalten der Membran bezüglich Ethanol und Wasser

Neben dem transmembranen Stoffflußverhalten von Aceton wurde auch das Verhalten der Stoffflüsse von Ethanol und Wasser untersucht. Aufgrund der sehr geringen Membranfläche der Testzelle sind die Stoffflüsse an Ethanol und Wasser meßtechnisch nicht erfaßbar und werden im Rahmen dieser Stofftransportuntersuchungen vernachlässigt.

Aufgrund der eingangs erläuterten Wichtigkeit des Stoffflußverhaltens dieser beiden Komponenten werden entsprechende Untersuchungen an der Miniplant (Kapitel 7.2.3) durchgeführt.

Standzeitverhalten der Membran zur Lösemittelabtrennung

Ein wesentlicher Aspekt für den Einsatz von Membranen in technischen Anlagen ist deren Standzeitverhalten. Penner [Penner 2000] hat in seinen Untersuchungen das Standzeitverhalten der Membran *Pervap[®] 1060* unter Standardbetriebsbedingungen ($p_p = 35 \text{ mbar}$; $\vartheta_F = 50 \text{ °C}$; $w_{\text{Aceton}} = 50 \text{ Gew. \%}$) untersucht, und im Zeitraum von vier Monaten keinerlei Veränderungen des Permeatflusses festgestellt.

Eine Ausdehnung der Untersuchung des Standzeitverhaltens der Membran auf einen Zeitraum von zwölf Monaten liefert kein anderes Resultat.

5.2.2 Stofftransportmodellierung der Lösemittelabtrennung

5.2.2.1 Theorie des Stofftransportes

In der Pervaporation werden ausschließlich asymmetrische Komposite-Membranen eingesetzt, die sich durch einen sehr komplexen und mehrschichtigen Aufbau auszeichnen. Zur Vereinfachung wird dieser mehrschichtige Aufbau der realen Membran auf eine idealisierte porenfrei Aktivschicht und eine poröse Stützschrift reduziert (Zwei-Lagen-Modell), dargestellt in Abbildung 5.5 [Kühn 1998].

Der Stofftransport einer permeierenden Komponente von der Bulk-Phase des Feeds zur Bulk-Phase des Permeats läßt sich mit der Abfolge der folgenden Transportschritte beschreiben [Kühn 1998]:

- Transport durch die feedseitige Strömungsgrenzschicht
- Sorption in der aktiven Schicht des Membranpolymers
- Diffusion durch die aktive Schicht
- Desorption und Verdampfung in das Porenvolumen der porösen Stützschrift
- Transport durch die Stützschrift
- Transport durch die permeatseitige Strömungsgrenzschicht

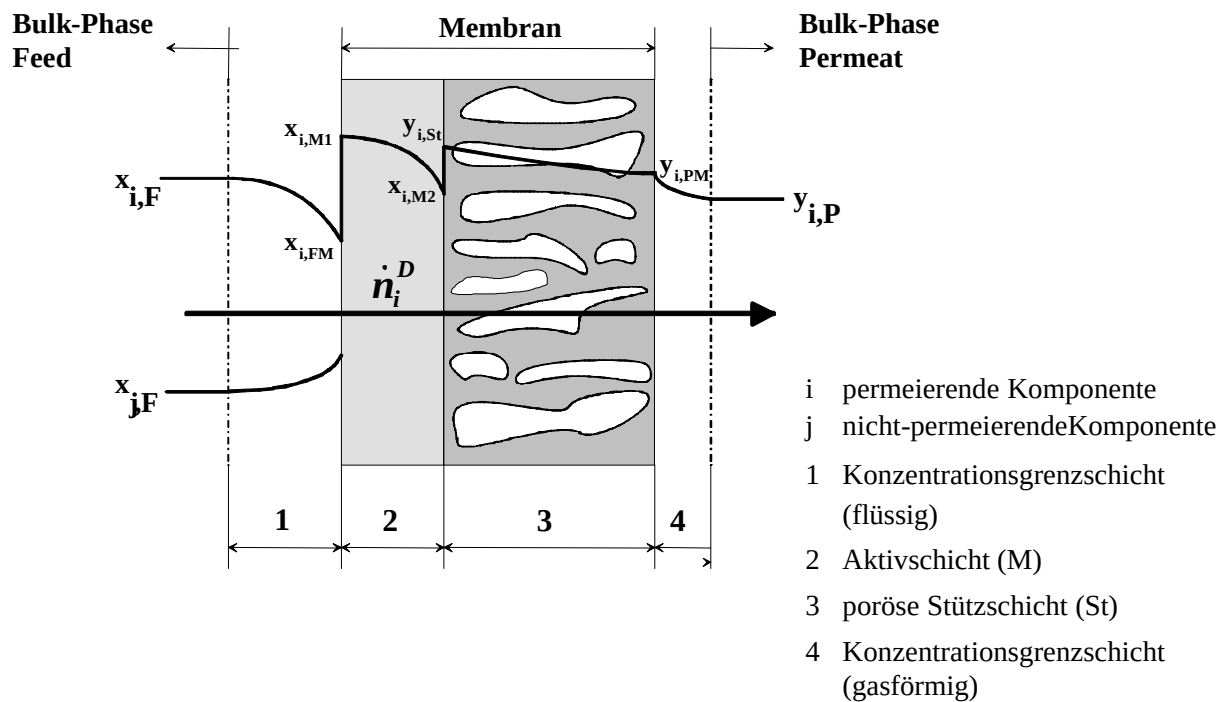


Abbildung 5.5: Zwei-Lagen-Modell einer Composite-Membran [Kühn 1998]

Die Vielfältigkeit der einzelnen Transportschritte läßt die Komplexität der modellmäßigen Beschreibung des Gesamtprozesses erkennen, weshalb in der Literatur üblicherweise auf das Lösungs-Diffusions-Modell zurückgegriffen wird.

Das Lösungs-Diffusions-Modell geht von der Annahme aus, daß sich die Membran wie eine Flüssigkeit verhält, die permeierende Komponente sich in dieser löst und entlang eines Konzentrationsgradienten transportiert wird. Der Stofftransport der permeierenden Komponente reduziert sich somit auf folgende drei Teilschritte [Kühn 1998]:

- Sorption in der aktiven Schicht des Membranpolymers
- Diffusion durch die aktive Schicht
- Desorption und Verdampfung in das Porenvolumen der porösen Stützschiicht

Als allgemeine Stofftransportgleichung für die permeierende Komponente i kann der Fick'sche Diffusionsansatz gewählt werden [Kühn 1998]:

$$\dot{n}_i^D = -D_i^M \frac{dc_i^M}{dz} \quad (5.1)$$

Dieser Ansatz hat aber den Nachteil einer sehr starken Konzentrationsabhängigkeit des Fick'schen Diffusionskoeffizienten. Deshalb wird in Analogie zur Fourier'schen Wärmeleitung ein Transportansatz mit dem chemischen Potential als Triebkraft aufgestellt [Kühn 1998]:

$$\dot{n}_i^D = -c_i^M b_i^M \frac{dm_i^M}{dz} \quad (5.2)$$

Die Parameter des Lösungs-Diffusions-Modells lassen sich auf prinzipiell verschiedenen Wegen ermitteln.

Für eine verfahrenstechnische Auslegung und Optimierung von Membranmodulen ist eine Beschreibung des Stoffflußverhaltens mit Hilfe mathematischer Modelle unumgänglich. Allerdings erweist sich die Stofftransportmodellierung für die Pervaporation als sehr schwierig, da die Anzahl von Einflußgrößen relativ groß ist und Wechselwirkungen zwischen permeierenden Komponenten und der Membranmatrix u ausgeprägten Nichtidealitäten und Kopplungseffekten führen können.

In der Literatur sind bereits eine Vielzahl Transportmodellen diskutiert worden, die sich unter technischen Aspekten nach folgenden Kriterien bewerten lassen [Vier 1995]:

- quantitative Genauigkeit
- experimenteller Aufwand
- physikalisch-chemischer Hintergrund und Extrapolationsfähigkeit
- numerischer Aufwand
- Vereinfachungen und Gültigkeitsbereich

Ziel der Stofftransportmodellierung im Hinblick auf die Auslegung von Modulen und Anlagen ist eine möglichst hohe quantitative Genauigkeit. Detaillierte Kenntnisse über die einzelnen Vorgänge des Stofftransportes spielen im Gegensatz zur Membranentwicklung hier keine Rolle. Abbildung 5.6 zeigt einen Überblick der unterschiedlichen Klassen von Stofftransportmodellen für die Pervaporation.

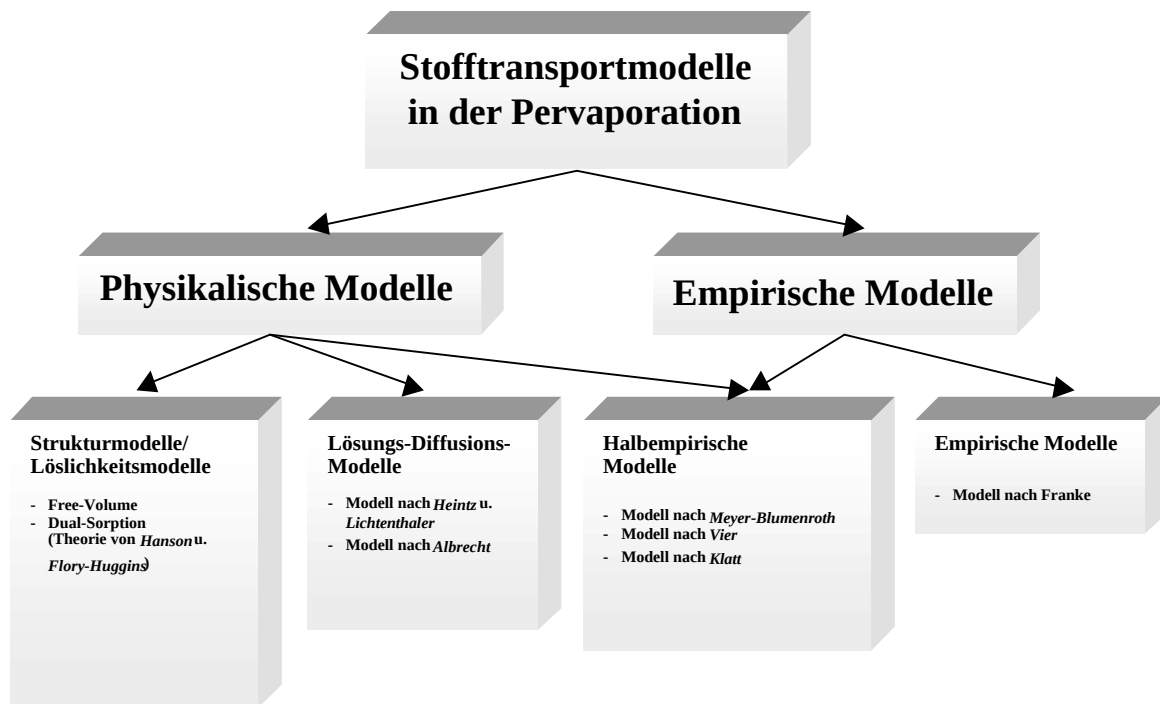


Abbildung 5.6: Klassen von Stofftransportmodellen für die Pervaporation [Vier 1995]

Physikalische Modelle

Physikalischen Modellen liegt eine genaue Betrachtung der physikalisch-chemischen und thermodynamischen Zusammenhänge zugrunde, wobei sich die Unterschiede der Modelle innerhalb dieser Klasse lediglich im Detaillierungsgrad ergeben.

Alle physikalischen Stofftransportmodelle betrachten die aktive Polymerschicht der Membran als Kontinuum im Sinne der Kontinuumsmechanik auf, d.h. alle Feldgrößen wie Konzentration Temperatur oder chemisches Potential lassen sich durch stetig differenzierbare Funktionen beschreiben.

Die Löslichkeits- und Strukturmodelle beschreiben Sorptions- und Diffusionsvorgänge auf Basis physikalisch-chemischer Stoffdaten und einer Betrachtung der Transportmechanismen auf molekularer Ebene. Aufgrund ihres erheblichen experimentellen und mathematischen Aufwands und einer unzureichenden quantitativen Genauigkeit erweisen sich die Löslichkeits- und Strukturmodelle für technische Anwendungen als uninteressant [Herion 1988 und Blumenroth 1989].

Lösungs-Diffusions-Modelle sind von einer stärker phänomenologischen Betrachtungsweise geprägt. Werden alle freien Transportparameter mit Hilfe von Sorptions- und Desorptionsmessungen am realen Membran-/Stoffsystem identifiziert, lassen sich gute Ergebnisse erzielen [Stephan und Heintz 1992]. Der allgemeine Transportansatz für das Lösungs-Diffusions-Modell wurde in obigem Kapitel 5.1.3.1 bereits vorgestellt.

Empirische Modelle

Die rein empirischen Modelle verzichten auf die Berücksichtigung von physikalisch-chemischen Zusammenhängen und bedienen sich bei der Beschreibung des Stofftransportes der Methoden der Regressionsanalytik unter Verwendung von Pervaporationsexperimenten mit dem realen Membran-/Stoffgemischsystem. Dadurch wird bei reduziertem mathematischem Aufwand eine hohe quantitative Genauigkeit der Beschreibung erreicht, allerdings ist hierzu eine deutlich höhere Anzahl von Meßwerten notwendig. Des weiteren ist die Extrapolationsfähigkeit der empirischen Modelle gegenüber Modellen mit physikalisch-chemischen Hintergrund stark eingeschränkt [Vier 1995]. Durch Einführung realistischer Annahmen kann der experimentelle Aufwand sinnvoll eingeschränkt werden, ein entsprechendes Modell wurde durch *Franke* [Franke 1990] entwickelt.

Halbempirische Modelle

Halbempirische Modelle erzielen zur Zeit die besten Resultate bei der Modellierung von Modulen und Anlagen. Sie stellen einen Kompromiß zwischen den physikalisch-chemischen Zusammenhängen und den Elementen der empirischen Modellierung dar. Die halbempirischen Modelle sind im Detail durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet [Vier 1995]:

- Stofftransportgleichungen basieren auf einfachen Transportansätzen unter Berücksichtigung der elementaren physikalisch-chemischen Zusammenhänge
- unbekannte oder schwer zu erfassende Zusammenhänge werden durch empirische Ansätze erfaßt
- freie Parameter werden ausschließlich unter Verwendung von Experimenten am realen Membran-/Stoffsystem identifiziert
- Transportgleichungen sind mathematisch soweit möglich einfach aufgebaut
- quantitative Genauigkeit ist sehr hoch

Aufgrund der physikalisch-chemischen Grundlagen weisen die halbempirischen Modelle eine wesentlich verbesserte Extrapolationsfähigkeit auf, aber es ist zu beachten, daß die Parameter der Modelle keine elementaren Stoffwerte, sondern Anpassungsparameter darstellen [Vier 1995].

Der Transportansatz des allgemeinen Lösungs-Diffusions-Modells stellt bei den meisten halbempirischen Modellen die Grundlage dar. In der Literatur lassen sich als gut erprobte Ansätze halbempirischer Modelle die Modelle von *Meyer-Blumenroth* [Meyer-Blumenroth 1989], *Vier* [Vier 1995] und *Klatt* [Klatt 1993] finden.

5.2.2.2 Halbempirisches Modell nach Vier [Vier 1995]

Basierend auf den Ausführungen in Kapitel 5.2.1 erfolgt in der Studienarbeit von *Penner* [Penner 2000] eine Stofftransportmodellierung der Lösemittelabtrennung mit Hilfe des halbempirischen Modells nach *Vier* [Vier 1995], dieses Modell weist folgende Merkmale auf:

- Berücksichtigung der Feedtemperatur, Feedzusammensetzung und des Permeatdruckes als Einflußgrößen
- für beliebige Stoffsysteme und Membranen einsetzbar
- hohe Beschreibungsgenauigkeit im technisch relevanten Betriebsbereich
- Anpassung der freien Transportparameter einfach und transparent

Als Grundlage des Modells nach *Vier* [Vier 1995] dient eine auf den Ansätzen des allgemeinen Lösungs-Diffusions-Modells basierende integrale Transportgleichung. Der Flux der permeierenden Komponente $\dot{m}_i''$ wird als Produkt von Gesamtpermeabilität der Membran P_i^M und Triebkraftterm TK_i formuliert:

$$\dot{m}_i'' = P_i^M(x_{i,F}, T_F, p_p) \cdot TK_i(x_{i,F}, T_F, p_p) \quad (5.3)$$

In Anlehnung an ein Modell von *Helmus* [Helmus 1994] schlägt *Vier* [Vier 1995] folgenden Ansatz für die Gesamtpermeabilität der Membran P_i^M vor:

$$P_i^M = \dot{m}_i^{0''} \cdot \Phi_i(a_{i,p}) \cdot \Omega_i(x_{i,F}) \cdot \Theta_i(T_F) \quad (5.4)$$

Die Teilfunktionen $\Omega_i(x_{i,F})$ und $\Theta_i(T_F)$ erfassen den Einfluß der permeierenden Komponente i im Feed und die Feedtemperatur. Die Funktion $\Phi_i(a_{i,p})$ allerdings berücksichtigt die Druckabhängigkeit nicht direkt über den Permeatdruck p_p , sondern über die reduzierte Größe Permeaktivität $a_{i,p}$. Die Größe Permeaktivität $a_{i,p}$ stellt das Maß für die Entfernung vom Sattedampfdruck $p_i^s(T_F)$ dar.

Die Größe $\dot{m}_i^{0''}$ ist als Bezugsfluß zu verstehen, in der alle konstanten Vorfaktoren der Permeabilitätsfunktionen $\Phi_i(a_{i,p})$, $\Omega_i(x_{i,F})$ und $\Theta_i(T_F)$ zusammengefaßt werden [Vier 1995].

- Druckeinfluß $\Phi_i(a_{i,p})$

Für die Teilfunktion $\Phi_i(a_{i,p})$ der Gesamtpermeabilität der Membran P_i^M schlägt Vier [Vier 1995] einen empirischen Ansatz vor

$$\Phi_i(a_{i,p}) = \exp(c_i \cdot (a_{i,p} - a_{i,p}^2)) \quad (5.5)$$

der für das vorliegende Membran-/Stoffsystem leicht abgewandelt wird:

$$\Phi_i(a_{ip}) = \exp(c_i \cdot (a_{ip}^2 - a_{ip}^4)) \quad (5.6)$$

mit

$$a_{i,p}(T_F, p_p) = \frac{g_{i,p} p_p}{p_i^S} = \frac{p_p}{p_i^S}; \text{ mit } \gamma_{i,p}=1 \quad (5.7)$$

- Konzentrationseinfluß $\Omega_i(x_{i,F})$

Vier [Vier 1995] schlägt als Ansatz die aus der Sorptionstheorie bekannte Freundlich-Isotherme vor, die sich für eine große Anzahl von Membran-/Stoffsystemen bewährt hat:

$$\Omega_i(x_{i,F}) = x_{i,F}^n \quad (5.8)$$

- Temperatureinfluß $\Theta_i(T_F)$

Der Einfluß der Feedtemperatur wird mit dem vielfach bewährten Arrhenius-Ansatz erfaßt [Vier 1995]:

$$\Theta_i(T_F) = \exp\left(-\frac{E_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_F}\right)\right) \quad (5.9)$$

mit T_0 als frei wählbare Bezugstemperatur.

Die Größen $\dot{m}_i^{0''}$, c_i , n_i und E_i in den Gleichungen 5.4 bis 5.9 sind zu identifizierende Modellparameter, T_0 kann als formale Bezugstemperatur frei gewählt werden.

Der Triebkraftterm TK_i kann nach Vier [Vier 1995] durch die Differenz des chemischen Potentials $\Delta\mu_{i, F/P}$, Partialdruckdifferenz $\Delta p_{i, F/P}$ oder Aktivitätsdifferenz $\Delta a_{i, F/P}$ erfaßt werden. Für die Wahl des Triebkraftterms mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse beschreibt Penner [Penner 2000] die Auswahlmethode von Vier [Vier 1995] ausführlich. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen wird für das vorliegende Membran-/Stoffsystem die Aktivitätsdifferenz $\Delta a_{i, F/P}$ zur Modellierung des Triebkraftterms TK_i eingesetzt:

$$TK_i = \Delta a_{i, F/P} = x_{i,F} g_{i,F} - \frac{g_{i,P} \cdot p_P}{p_i^S} = x_{i,F} g_{i,F} - \frac{p_P}{p_i^S}; \text{ mit } \gamma_{i,p}=1 \quad (5.10)$$

Der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{i,F}$ für die permeierende Komponente i erfolgt durch den Wilson-Ansatz für binäre Systeme [Weiß 1986]:

$$\ln g_i = -\ln(x_i + \Lambda_{ij} x_j) + x_j \left(\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + \Lambda_{ji} x_i} \right) \quad (5.11)$$

Die temperaturabhängigen Größen Λ_{ij} und Λ_{ji} ergeben sich zu:

$$\Lambda_{ij} = \frac{n_i^{rein,liq}}{n_j^{rein,liq}} \cdot \exp\left(-\frac{l_{ij} - l_{ii}}{RT}\right) \quad (5.12)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{n_j^{rein,liq}}{n_i^{rein,liq}} \cdot \exp\left(-\frac{l_{ji} - l_{jj}}{RT}\right) \quad (5.13)$$

Für das vorliegende Modellgemisch mit Aceton (i) als permeierender Komponente und Ölsäure (j) sind die molaren Volumina der reinen, flüssigen Komponenten $n_i^{rein,liq}$ und $n_j^{rein,liq}$, sowie die Wechselwirkungsparameter $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ und $\lambda_{ji} - \lambda_{jj}$ in Tabelle 5.3 aufgeführt [Eckermann 1993]:

Tabelle 5.3: Molare Volumina und Wechselwirkungsparameter für das Modellgemisch Aceton/Ölsäure

i = Aceton; j = Ölsäure	
molare Volumina	Wechselwirkungsparameter
$n_i^{rein,liq} = 74,04 \text{ ml / mol}$	$\lambda_{ij} - \lambda_{ii} = 662,0950 \text{ J / mol}$
$n_j^{rein,liq} = 318,46 \text{ ml / mol}$	$\lambda_{ji} - \lambda_{jj} = -198,8737 \text{ J / mol}$

5.2.2.3 Identifizierung der Modellparameter

Die Modellparameter werden durch Anpassung an die experimentell ermittelten Stoffflüsse identifiziert. Die Anpassung stellt ein nicht-lineares Ausgleichsproblem dar, welches nur iterativ gelöst werden kann. Dabei dient die absolute Fehlerquadratsumme als Fehlerkriterium bei der Regression.

In Tabelle 5.4 sind die identifizierten Modellparameter zusammengefaßt:

Tabelle 5.4: Parameter des Stofftransportmodells für das Modellgemisch Aceton/Ölsäure

Parameter	Wert
$\dot{m}_{Aceton}^{0''}$	21,47 kg / m ² h
C _{Aceton}	2,511
n _{Aceton}	3,993
E _{Aceton} / R	2647 K mit T ₀ = 323,15K

Zur Validierung der Stofftransportmodellierung erfolgt ein Vergleich zwischen Modell und Experiment. Dazu werden in einem Paritätsdiagramm die durch das Modell errechneten Stoffflüsse über den experimentell ermittelten Flüssen aufgetragen.

Abbildung 5.7 zeigt das Paritätsdiagramm für das Stofftransportmodell unter Verwendung der in Tabelle 5.4 aufgeführten Modellparameter.

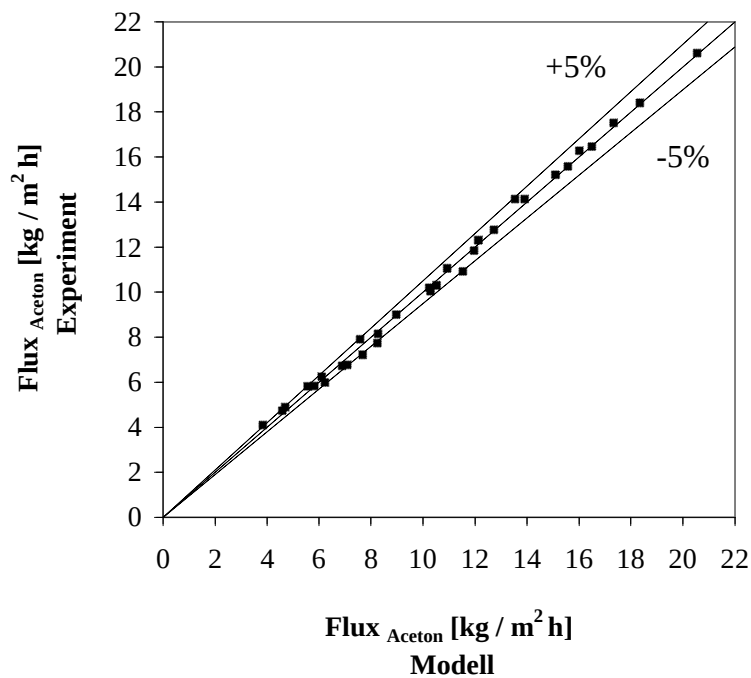


Abbildung 5.7: Paritätsdiagramm des Stofftransportmodells für das Modellgemisch Aceton/Ölsäure

Des weiteren werden zur Bewertung des Stofftransportmodells die Residuen (analog Gleichung 4.7) berechnet:

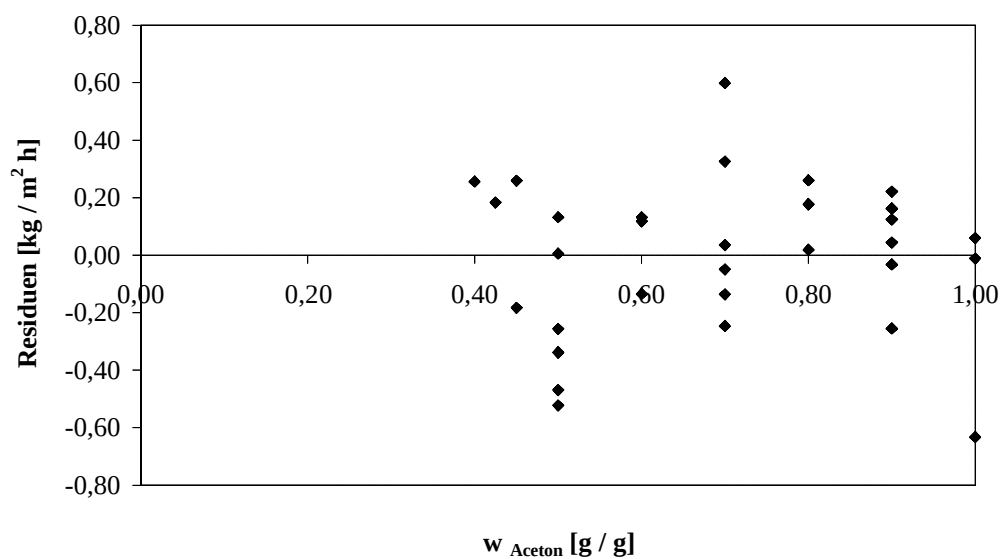


Abbildung 5.8: Residuen des Stofftransportmodells für das Modellgemisch Aceton/Ölsäure

Die Validierung des Stofftransportmodells erfolgte bisher nur mit den Meßergebnissen aus der Untersuchung des Modellgemisches Aceton/Ölsäure. Ferner wurden die Meßpunkt für Acetonkonzentrationen unterhalb der diskutierten Sprünge (Kapitel 5.2.1.3) vernachlässigt. Deshalb wird die Modellaussage mit den Ergebnissen für den gesamten Variationsbereich der Acetonkonzentration und den Ergebnissen das reale Feedgemisch verglichen. Abbildung 5.9 zeigt die experimentellen Ergebnisse sowohl für das reale Gemisch, als auch für das Modellgemisch im Vergleich zu den berechneten Werten.

Das Modell beschreibt das Stoffflußverhalten des realen Feedgemisches sehr gut, wodurch die Vereinfachung auf das binäre Modellgemisch Aceton/Ölsäure gerechtfertigt ist. Bei höheren Acetonkonzentrationen wird das Stoffflußverhalten des Modellgemisches ebenfalls sehr gut beschrieben, während das sprunghafte Verhalten bei niedrigeren Acetonkonzentrationen nicht wiedergegeben werden kann.

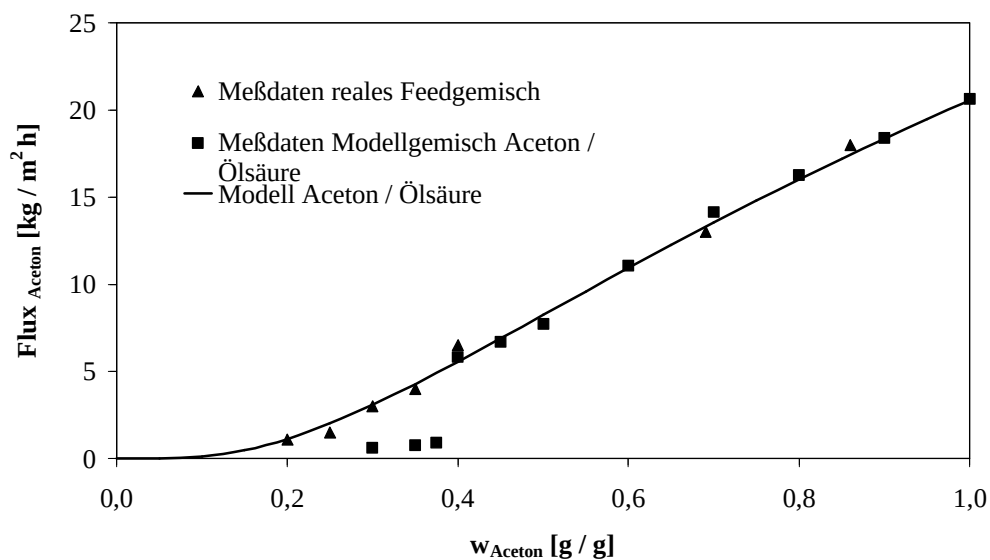


Abbildung 5.9: Vergleich von Modell, Modellgemisch und realem Feedgemisch

5.3 Reaktionswasserabtrennung durch Pervaporation

Im zweiten Schritt der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese (Abbildung 1.2) wird das, in der ersten Reaktionsstufe entstandene 2-Monopalmitin mit Ölsäure zu 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin und Wasser verestert (Abbildung 4.2). Diese Umsetzung wird, wie in den kinetischen Untersuchungen in Kapitel 4.2.2.4 gezeigt werden konnte, durch die Gleichgewichtslagen der Teilreaktionen dieser Folgereaktion zu Ungunsten der Produkte limitiert.

Durch Abtrennung des Wassers, welches durch die Veresterungsreaktion entsteht, können die Gleichgewichte zugunsten des Produktes 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin verschoben werden. Allerdings ist eine vollständige Wasserabtrennung zu vermeiden, da ansonsten das Enzym bzw. die Lipase inaktiv wird (Kapitel 3.4.1).

Nach *Waldburger* [Waldburger 1994] ist die Pervaporation ein geeignetes Verfahren zur Abtrennung des Reaktionswassers während der Veresterungsreaktion in einem kontinuierlichen betriebenen Membranreaktor. Deshalb wurde für die Reaktionswasserabtrennung während der Veresterungsreaktion von 2-Monopalmitin ebenfalls das Verfahrensprinzip der Pervaporation eingesetzt.

5.3.1 Experimentelle Untersuchungen der Reaktionswasserabtrennung

5.3.1.1 Membran

Zur Abtrennung des Reaktionswassers während der Veresterungsreaktion im zweiten Reaktor wird eine Pervaporationsmembran von *Sulzer Chemtech* (Neunkirchen) mit der Bezeichnung *Pervap[®] 2200* eingesetzt. Die Herstellerangaben zu dieser hydrophilen Membran sind in der Tabelle 3.3 in Kapitel 3.2.2 zu entnehmen, genauere Angaben bezüglich Art und Aufbau der Membran konnten beim Hersteller nicht erfragt werden. In Gesprächen mit Experten auf dem Gebiet der Membrantrennverfahren konnte in Erfahrung gebracht werden, daß die aktive Trennschicht der Membran vermutlich aus Polyvinylalkohol (PVA) besteht.

5.3.1.2 Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im zweiten Reaktor

Das Reaktionsgemisch im zweiten Reaktor ist das Retentatgemisch der Lösemittelabtrennung, welches in Abhängigkeit von der Verweilzeit bereits mit Ölsäure reagiert hat. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im zweiten Reaktor ist in Tabelle 5.5 angegeben. Ein derartiges Vielstoffsystem (10 Komponenten) wirft bei Stofftransportuntersuchungen mit anschließenden Stofftransportmodellierungen eine Reihe von Problemen auf, so daß eine Reduzierung des Gemisches auf ein Modellgemisch analog zu Kapitel 5.2.1.2 erfolgt. Basierend auf den guten Resultaten mit dem Modellgemisch Aceton/Ölsäure zur Untersuchung der Lösemittelabtrennung, wird dieses binäre Modellgemisch zur Untersuchung der Reaktionswasserabtrennung auf das ternäre Modellgemisch Aceton/Ölsäure/Wasser erweitert.

Tabelle 5.5: Mittlere Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im zweiten Reaktor

	x [Mol. %]	w [Gew. %]
Wasser	9,1	3,4
Aceton	65,9	29,9
Monopalmitin	1,5	4,1
Diglyceride	0,7	3,4
(Dipalmitin, 1-Oleyl-2- palmitoylglycerin)		
Triglyceride	1,3	8,7
(Tripalmitin, 1,3-Oleyl-2- palmitoylglycerin, 1,2-Palmitoyl-3- oleylglycerin)		
Fettsäuresäuren	21,6	50,7
(Palmitinsäure, Ölsäure)		

5.3.1.3 Experimentelle Ergebnisse der Stofftransportuntersuchungen zur Reaktionswasserabtrennung

Zur Charakterisierung des Membranverhaltens werden mit dem Modellgemisch Aceton/Ölsäure/Wasser experimentelle Untersuchungen in der von *Penner* [Penner 2000] aufgebauten Versuchsanordnung mit den in Tabelle 5.6 angegebenen Versuchsbedingungen durchgeführt. Dabei wird das Verhältnis von Aceton zu Ölsäure konstant bei 40 Gew. % zu 60 Gew. % gehalten.

Tabelle 5.6: Versuchsbedingungen zur Charakterisierung der Membran *Pervap[®] 2200* für die Reaktionswasserabtrennung

Parameter	
Feedtemperatur	30 – 50 °C
Permeatdruck	35 – 100 mbar
Wasserkonzentration	2 – 16 Gew. %

Im Hinblick auf die nachfolgende Stofftransportmodellierung erfolgt die Aufnahme des Stoffflußverhaltens von Wasser unter stationären Betriebsbedingungen bezüglich Wasserkonzentration, Feedtemperatur und Permeatdruck. Der maximale Meßfehler des Stoffflusses für die Gesamtheit aller durchgeführten Experimente ist im Vergleich zum Meßfehler in Kapitel 5.2.1.3 deutlich höher und beträgt 25%. Dieser um Faktor fünf höhere maximale Meßfehler ist in einem um bis zu Faktor fünfhundert kleineren transmembranen Stofffluß begründet.

Permeatflußverhalten der Membran bezüglich des Reaktionswassers

Im folgenden wird die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Stoffflusses an Wasser untersucht. Dazu wird bei verschiedenen Feedtemperaturen bzw. Permeatdrücken die Wasserkonzentration variiert und der stationäre Stofffluß an Wasser über die Membran erfaßt. Abbildung 5.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit des transmembranen Stoffstromes, Abbildung 5.11 die Abhängigkeit vom Permeatdruck.

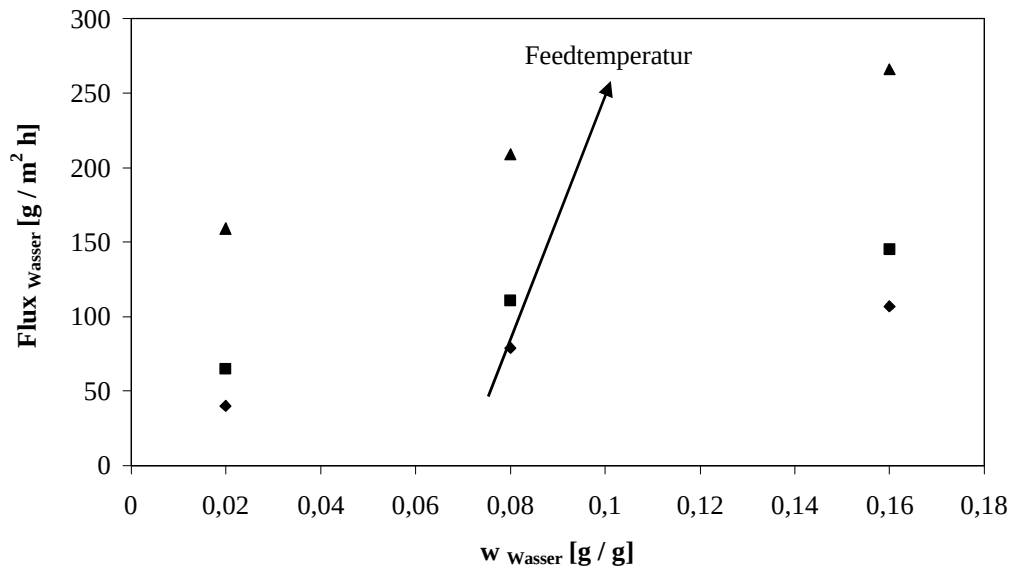


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit des transmembranen Stoffflusses an Wasser
($\vartheta_F = 30, 40, 50 \text{ °C}$; $p_p = 35 \text{ mbar}$)

Erwartungsgemäß nimmt mit Zunahme der Wasserkonzentration der Stofffluß zu. Ebenso nimmt mit ansteigender Temperatur der transmembrane Stofffluß an Wasser zu.

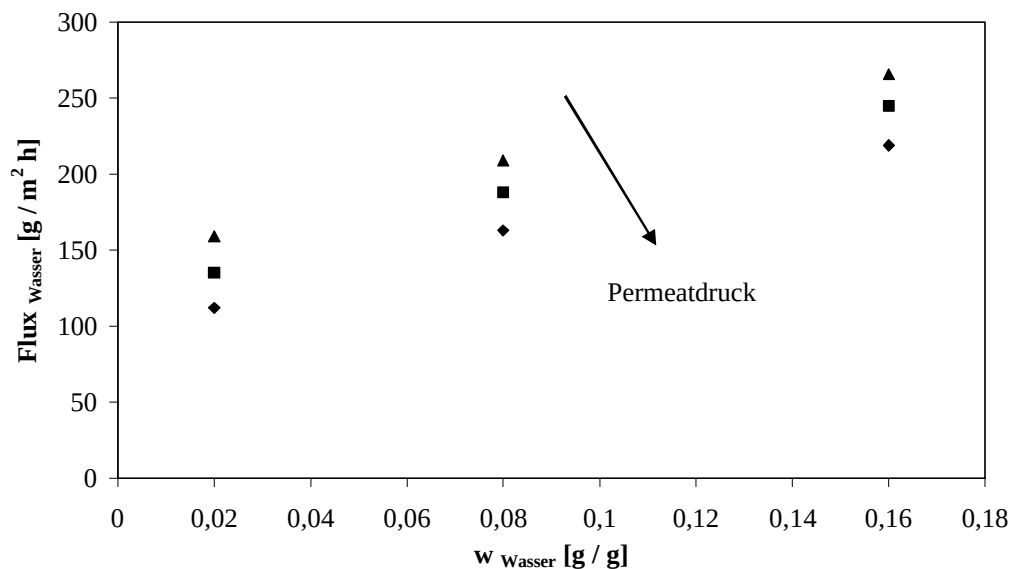


Abbildung 5.11: Druckabhängigkeit des transmembranen Stoffflusses an Wasser
($\vartheta_F = 50 \text{ °C}$; $p_p = 35, 70, 100 \text{ mbar}$)

Der Stofffluß an Wasser nimmt, wie zu erwarten war, mit abnehmenden Permeatdruck zu. Im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit weist die Druckabhängigkeit des Stoffflusses einen geringeren Einfluß auf.

Permeatflußverhalten der Membran bezüglich Aceton

Neben dem transmembranen Stoffflußverhalten von Wasser wird auch das Verhalten des Stoffflusses von Aceton untersucht. Aufgrund der sehr geringen Membranfläche der Testzelle und der Flüchtigkeit von Aceton ist der Stofffluß an Aceton meßtechnisch nicht erfaßbar und wird im Rahmen dieser Stofftransportuntersuchungen vernachlässigt.

Zur Quantifizierung des transmembranen Acetonflusses werden an der Miniplant entsprechende Messungen durchgeführt (Kapitel 7.2.4).

Standzeitverhalten der Membran zur Lösemittelabtrennung

Ein wesentlicher Aspekt für den Einsatz von Membranen in technischen Anlagen ist deren Standzeitverhalten. Eine Untersuchungen des Standzeitverhaltens der verwendeten Membran *Pervap[®] 2200* unter Standardbetriebsbedingungen ($p_p = 35 \text{ mbar}$; $\vartheta_F = 50 \text{ °C}$; $w_{\text{Wasser}} = 2 \text{ Gew. \%}$) zeigt im Zeitraum von sechs Monaten bei einem maximalen Meßfehler von 25% keinerlei Veränderungen des Permeatflusses an Wasser.

5.3.2 Stofftransportmodellierung der Reaktionswasserabtrennung

5.3.2.1 Empirisches Modell

Die halbempirischen Modelle beinhalten im Triebkraftterm den Aktivitätskoeffizienten, der über verschiedene Ansätze berechnet werden kann. Allerdings kann für das vorliegende ternäre Modellgemisch Aceton/Ölsäure/ Wasser der Aktivitätskoeffizient mit denen dafür in Frage kommenden Ansätzen (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC) nicht physikalisch sinnvoll berechnet werden. Der Grund für das Versagen der bewährten Ansätze liegt zum einen am ternären Gemisch und zum anderen an der Problematik von geringem Wassergehalt in organischem Lösungsmittel.

Aufgrund der diskutierten Probleme wird für die Stofftransportmodellierung der Reaktionswasserabtrennung auf ein empirisches Modell ausgewichen, wobei damit der Nachteil einer stark eingeschränkten Extrapolationsmöglichkeit erkaufte wird.

Ausgehend vom halbempirischen Modell nach Vier [Vier 1995] (Gleichungen 5.3 und 5.4) wird das empirische Modell wie folgt angesetzt:

$$\dot{m}_i'' = \dot{m}_i^{0''} \cdot \Phi_i(a_{i,p}) \cdot \Omega_i(x_{i,F}) \cdot \Theta_i(T_F) \quad (5.14)$$

Die Teilfunktionen $\Omega_i (x_{i,F})$ und $\Theta_i (T_F)$ werden analog zu den Gleichungen 5.8 und 5.9 berechnet. Die Funktion $\Phi_i (a_{i,p})$ wird leicht abgewandelt:

$$\Phi_i(a_{ip}) = \exp(c_i \cdot a_{i,p}) \quad (5.15)$$

mit

$$a_{i,p}(T_F, p_p) = \frac{g_{i,p} p_p}{p_i^s} = \frac{p_p}{p_i^s}; \text{ mit } \gamma_{i,p}=1 \quad (5.16)$$

5.3.2.2 Identifizierung der Modellparameter

Die Modellparameter werden analog zu Kapitel 5.2.2 durch Anpassung an die experimentell ermittelten Stoffflüsse identifiziert. In Tabelle 5.7 sind die identifizierten Modellparameter zusammengefaßt:

Tabelle 5.7: Parameter des Stofftransportmodells für das Modellgemisch

Aceton/Ölsäure/Wasser	
Parameter	Wert
$\dot{m}_{Wasser}^{0''}$	432 g / m ² h
C Wasser	-0,4893
n Wasser	0,4936
E Wasser / R	3756 K mit T ₀ = 323,15K

Zur Validierung der Stofftransportmodellierung erfolgt ein Vergleich zwischen Modell und Experiment. Dazu werden in einem Paritätsdiagramm die durch das Modell errechneten Stoffflüsse über den experimentell ermittelten Flüssen aufgetragen.

Abbildung 5.12 zeigt das Paritätsdiagramm für das Stofftransportmodell unter Verwendung der in Tabelle 5.7 aufgeführten Modellparameter. Des weiteren werden zur Bewertung des Stofftransportmodells die Residuen berechnet (Abbildung 5.13).

Das empirische Stofftransportmodell für das Modellgemisch Aceton/Ölsäure/Wasser zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit von +/- 25% eine im Vergleich zur Stofftransportuntersuchung am Modellgemisch Aceton/Wasser eine schlechtere, aber immer noch zufriedenstellende Beschreibung der transmembranen Stoffflüsse an Wasser.

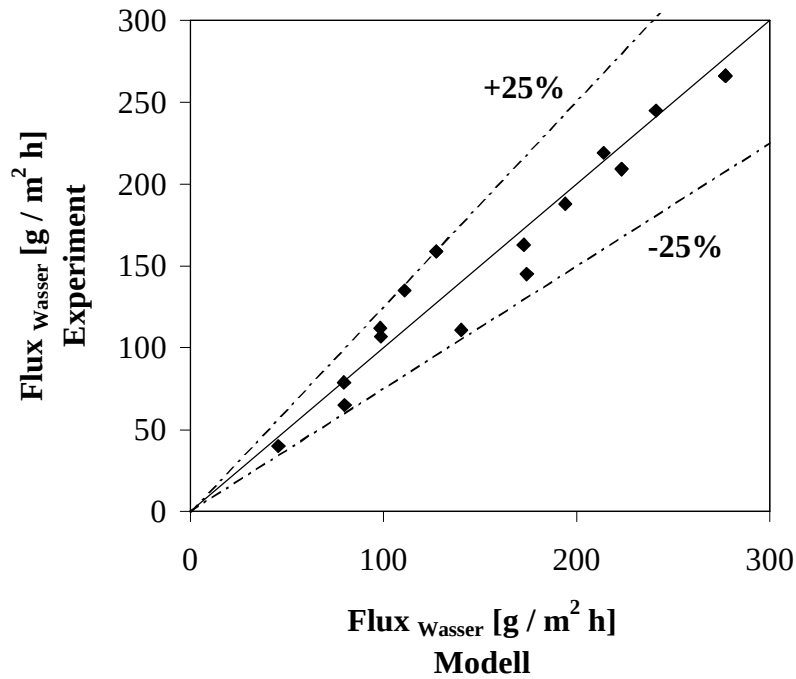


Abbildung 5.12: Paritätsdiagramm des Stofftransportmodells für das Modellgemisch Aceton/Ölsäure/Wasser

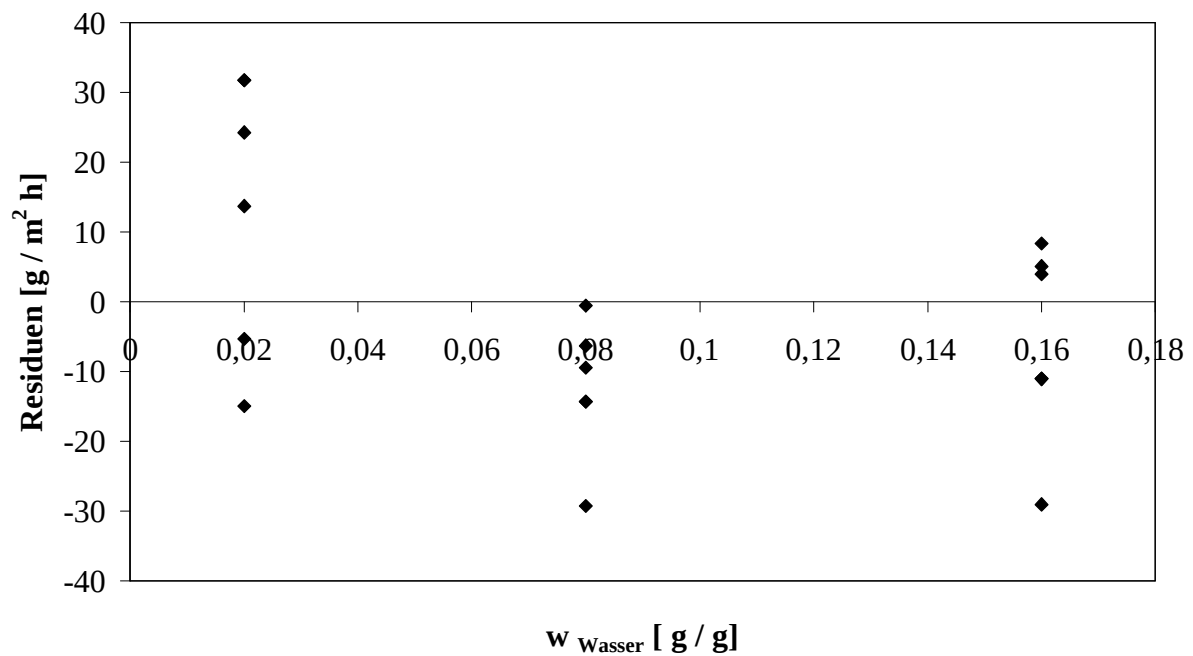


Abbildung 5.13: Residuen des Stofftransportmodells für das Modellgemisch Aceton/Ölsäure/Wasser

6 Konzipierung und Aufbau einer Miniplant zur kontinuierlichen 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Synthese von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin ausgehend von der Zwei-Schritt-Synthese von *Schmid* [Schmid 1999] dargestellt in Abbildung 1.1. In Kapitel 2.2 wurde die Bedeutung der Miniplant als Instrument zur effizienten Verfahrensentwicklung diskutiert. Dabei überzeugten die Eigenschaften der Miniplant zur Durchführung von Technikumsversuchen unter realen Produktionsbedingungen bei moderatem technischem und finanziellem Aufwand, weshalb zur Entwicklung des kontinuierlichen Verfahrens eine Miniplant konzipiert und aufgebaut wird. Um eine möglichst effiziente Umsetzung des Verfahrenskonzeptes in eine Miniplant zu erreichen wird vor Aufbau der Anlage eine detaillierte Planung des Anlagenaufbaus durchgeführt. Sowohl bei der Planung, als auch beim Aufbau wird auf eine möglichst weitgehende Modularität der Anlagenteile geachtet, um bei der Verfahrensentwicklung mit Hilfe der Miniplant einen hohen Grad an Flexibilität zu erreichen (Kapitel 2.2.2).

6.1 Planung und Aufbau der Miniplant

6.1.1 Miniplant

Auf Basis des Blockschaltbildes (Abbildung 4.21) wird ein detailliertes Fließbild, dargestellt in Abbildung 6.1, für das Verfahren erstellt. Das bei Raumtemperatur feste Tripalmitin wird im Anrührbehälter unter Zugabe von Ethanol und Wasser in Aceton gelöst. Zum kontinuierlichen Betrieb der Anlage wird der Substratstrom in einem Pufferbehälter zwischengelagert, bevor das Substrat mittels einer Membrankolbenpumpe (*Prominent*; Heidelberg) dem temperatur-geregelten Festbettreaktor der ersten Reaktionsstufe (FBR 1, Kapitel 6.2.1.1) dosiert zugeführt wird. Zur Untersuchung der qualitativen Zusammensetzung des Produktstromes in einem Gaschromatographen (Kapitel 3.3.1) kann mit Hilfe eines Durchflußventils (*VICI Valco Instruments*; Schweiz) eine Probe aus dem Produktstrom entnommen werden. Anschließend erfolgt im temperatur- und druckgeregelten Pervaporationsmodul, bestehend aus zehn Einzelmodulen (Kapitel 6.2.1.3), die Abtrennung von Aceton und Ethanol unter Berücksichtigung eines Acetonrestgehaltes im Produktstrom.

Der Permeatstrom wird im Kondensator 2 kondensiert, durch Wiegen quantitativ erfaßt und in einem Pufferbehälter zur Wiederverwendung zwischengelagert. Zur qualitativen Untersuchung des Permeatstroms werden Proben aus dem Acetonbehälter entnommen. Der Massenstrom des Retentats wird durch einen Massendurchflußmesser (RHM015GNT, Rheonik Meßgeräte, Odelzhausen) erfaßt. Der aufkonzentrierte Retentatstrom wird mit einem dosierten Ölsäurestrom gemischt und dem temperatur- und druckgeregelten Membran-Festbettreaktor der zweiten Reaktionsstufe (FBR 2, Kapitel 6.2.1.2) zugeführt. Ein Teil des während der Veresterung entstehenden Wassers wird mit Hilfe einer Pervaporationsmembran abgetrennt, im Kondensator 1 auskondensiert und in einem Behälter zur qualitativen und quantitativen Erfassung aufgefangen. Analog zum Produktstrom der ersten Stufe kann aus dem Produktstrom der zweiten Stufe eine Probe entnommen werden.

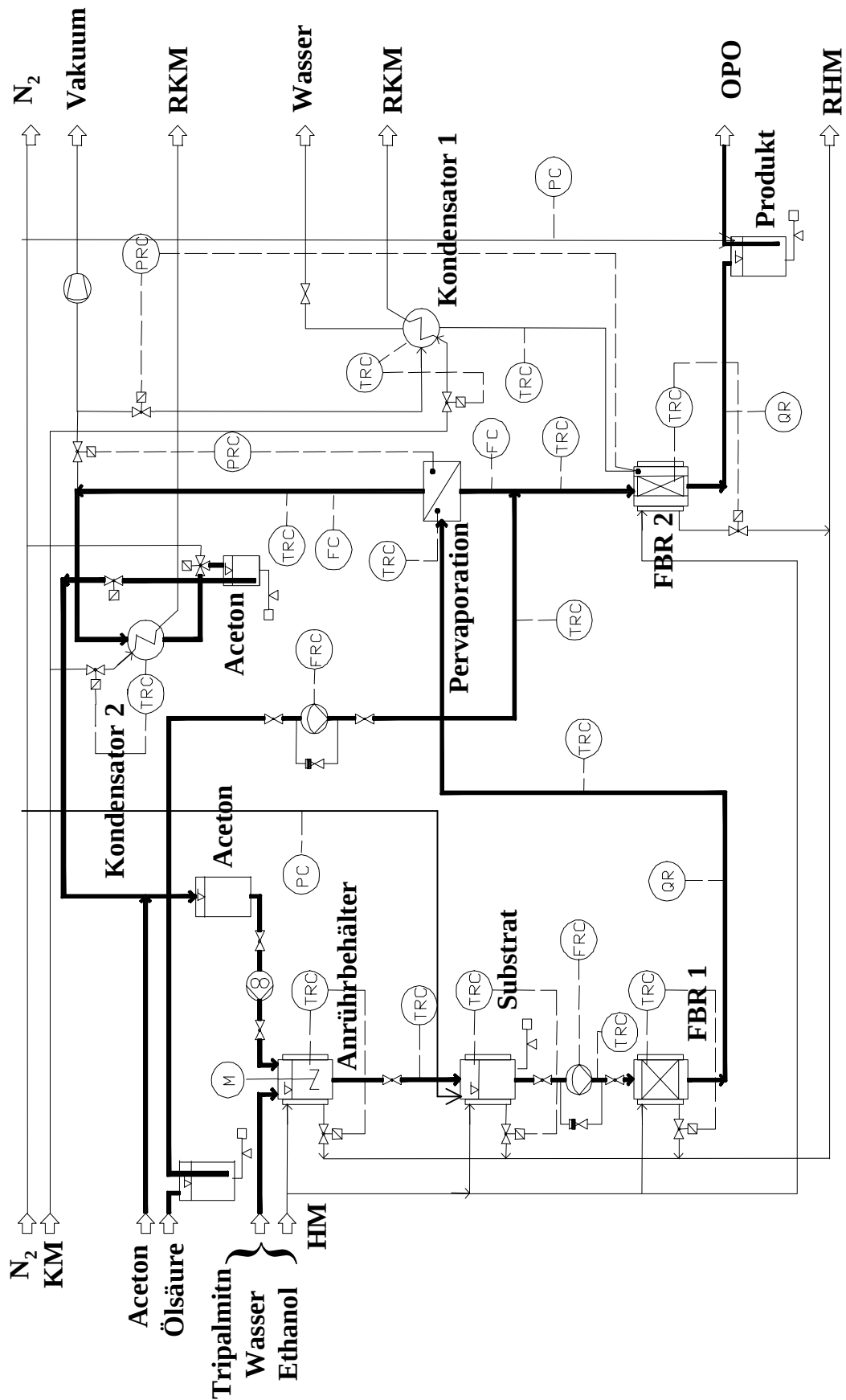


Abbildung 6.1: Fließbild des kontinuierlichen Verfahrens zur 1,3-Oley-2-palmitoylglycerin-Synthese

Zu Vollständigen Bilanzierung der Miniplant werden neben den Massenströmen an Retentat und Permeat aus dem Pervaporationsmodul die Massenströme an Substrat, Ölsäure und Produkt durch Wiegen der entsprechenden Pufferbehälter ermittelt.

Die Erzeugung des erforderlichen Unterdruckes im Permeatstrom des Pervaporationsmoduls bzw. FBR 2 erfolgt mittels einer Vakuumpumpe (*Ilmvac*; Ilmenau). Sämtliche substrat- bzw. produktführende Leitungen sind beheizt und temperaturgeregelt. Die Temperierung von Apparaten und Rohrleitungen erfolgt durch ein Heiz- bzw. Kühlthermostat (*Haake*; Karlsruhe). Aufgrund des Dampfdruckes von Aceton wird die gesamte Anlage mit Stickstoff unter leichtem Überdruck betrieben.

Zum Abschluß der Planungen wird auf Basis des Fließbildes, mit Hilfe eines CAD-Programms, ein dreidimensionaler Aufstellungsplan erarbeitet. Der Vorteil des Aufstellungsplanes ist die Reduzierung von Planungsfehlern und die Möglichkeit, Materialbedarfslisten für die entsprechenden Bestellungen zu erstellen. Dadurch läßt sich ein effizienterer Aufbau der Miniplant erreichen.

Nach Abschluß der detaillierten Planungen wird die Miniplant unter weitgehendster Verwendung von Industriestandards und genormten Bauteilen aufgebaut. Analog zur Planung der Anlage wird auch beim Aufbau auf eine möglichst hohe Modularität der Anlagenkomponenten geachtet, in Abbildung 6.2 ist die aufgebaute Miniplant dargestellt.

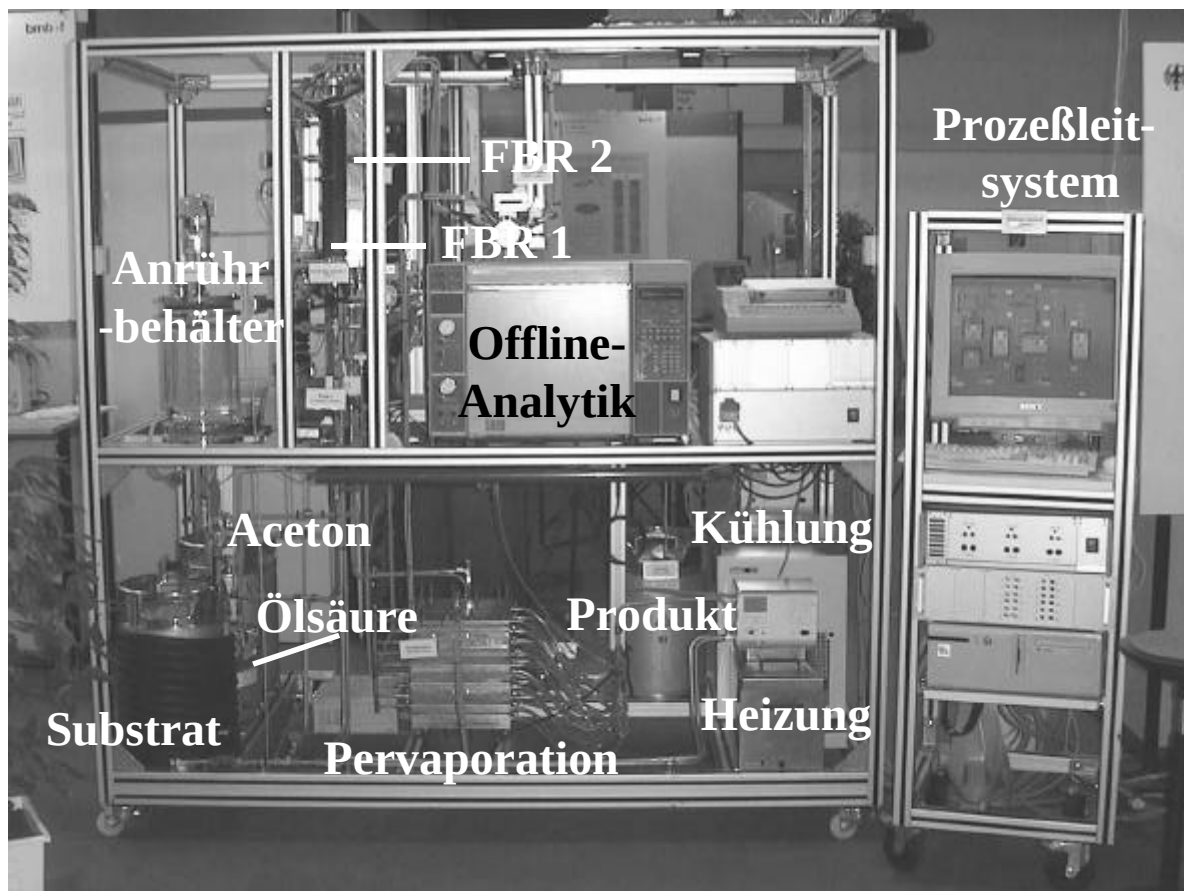


Abbildung 6.2: Miniplant

6.1.2 Prozeßleittechnik

Zum kontinuierlichen Betrieb der Miniplant wird diese mit einem Prozeßleitsystem weitgehend automatisiert. Als Prozeßleitsystem wird das dem Instituts-Standard entsprechende, PC-gestützte Steuerungssystem *Visual Designer* (*Intelligent Instrumentation Inc.*, USA) verwendet. Das Prozeßleitsystem für die Miniplant wird mit Hilfe einer graphischen Programmieroberfläche erstellt. Die Struktur des Prozeßleitsystems ist in Abbildung 6.3 schematisch dargestellt.

Das Prozeßleitsystem regelt die Temperatur der Rohrbegleitheizung, der Reaktoren und des Pervaporationsmoduls. Ebenso erfolgt eine Regelung des Druckes auf der Permeatseite für den Membran-Festbettreaktor (FBR 2) und das Pervaporationsmodul. Neben Temperatur und Druck wird auch der Massenstrom der Förderpumpen von Substrat und Ölsäure mittels Waagen ermittelt und geregelt. Der Retentatstrom aus dem Pervaporationsmodul wird durch einen Massendurchflußmesser gemessen, der Produktstrom mittels Waage ermittelt. Zur

Vervollständigung der Massenbilanz wird der kondensierte Massenstrom an Permeat aus dem Pervaporationsmodul mittels Wägung durch einen Zwischenbehälter ermittelt.

Die zur Regelung der Prozeßparameter notwendigen Sollwerte können während des Prozesses eingegeben zw. verändert werden. In regelmäßigen Abständen werden alle relevanten Prozeßparameter (Prozeßzeit, Temperatur, Druck, Massenstrom) automatisch protokolliert. Zu jedem Parameter werden neben den Ist-Werten auch die zugehörigen Soll-Werte erfaßt. Ebenso werden die Zeitpunkte der manuellen Probennahmen mittels des Probenahmeventils erfaßt.

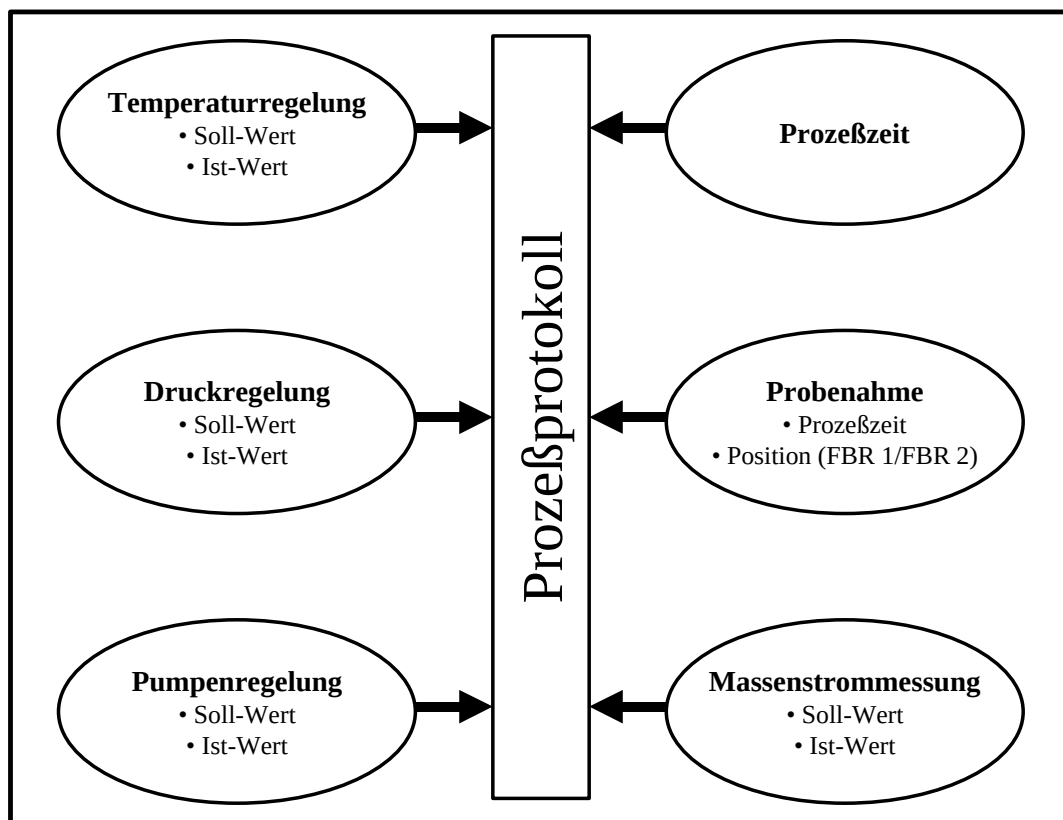


Abbildung 6.3: Struktur des Prozeßleitsystems für die Miniplant

Zur Steuerung der Miniplant und zur Kontrolle der wichtigsten Prozeßparameter während des Prozesses wird mit Hilfe eines einfachen, schematischen Fließbildes der Prozeß visualisiert. In Abbildung 6.4 ist die Darstellung des Prozesses am Monitor des Prozeßleitsystems gezeigt:

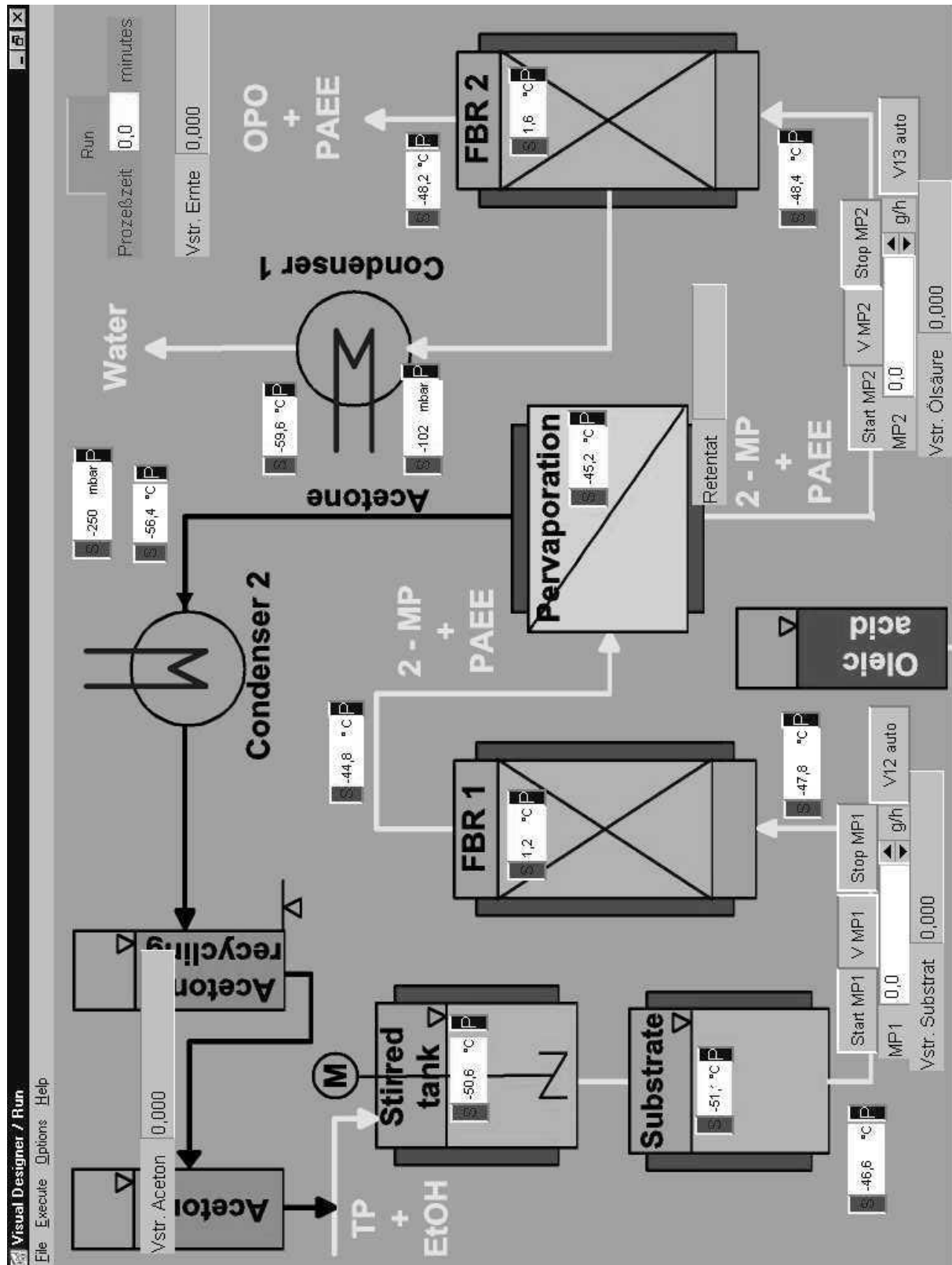


Abbildung 6.4: Visualisierung des Prozeßleitsystems

6.2 Beschreibung einzelner Anlagenkomponenten

6.2.1 Funktionsweise und Konstruktion

6.2.1.1 Festbettreaktor

Der Festbettreaktor für die erste Reaktionsstufe (FBR 1) ist sehr einfach aufgebaut, ein Edelstahlrohr mit beidseitigen Flanschen und Siebplatten am Ein- und Auslauf des Reaktors zur Rückhaltung der lipasebeladenen Immobilisatschüttung. Die Beheizung zum Ausgleich des Wärmeverlustes über die Reaktoroberfläche erfolgt von außen mittels Wärmetauscherschlauch, die Temperaturmessung im Kern des Reaktors durch eine Meßstelle in halber Höhe. Der Zulauf des senkrecht eingebauten Reaktors erfolgt von unten zur Vermeidung von Luftpolstern und Festbettkomprimierung.

Die technischen Daten des Festbettreaktors der ersten Reaktionsstufe (FBR 1) sind in folgender Tabelle 6.1 zusammengefaßt:

Tabelle 6.1: Technische Daten des Festbettreaktor der ersten Reaktionsstufe (FBR 1)

Größe	Wert
Material	Edelstahlrohr 1.4571, Wandstärke 2 mm beidseitig Edelstahl-Flansche 92 mm
Länge	500 mm
Durchmesser	50 mm
Reaktorvolumen	0,88 l
Festbetthöhe	450 mm
Partikeldurchmesser Immobilisat	1,5 mm

In Abbildung 6.5 ist der Aufbau des Festbettreaktors dargestellt:

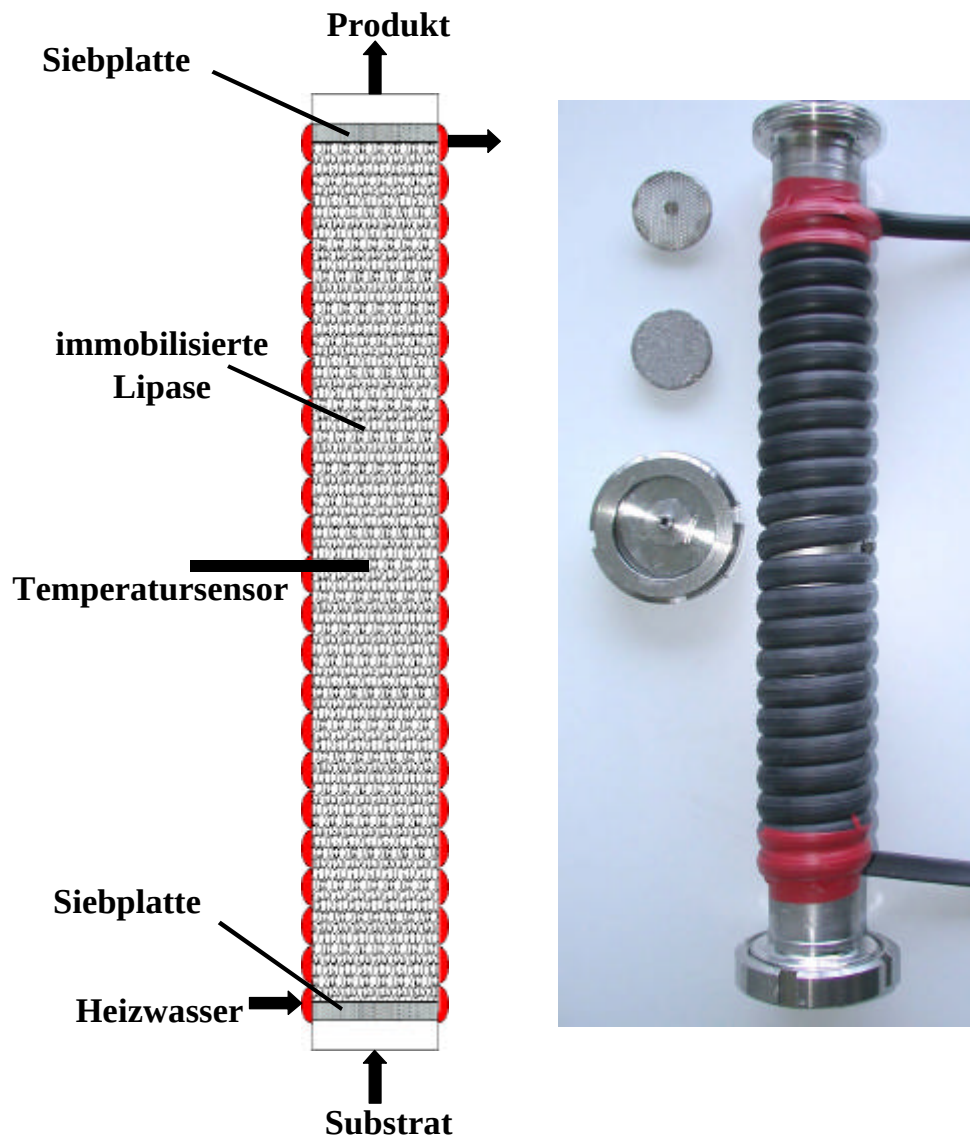


Abbildung 6.5: Aufbau des Festbettreaktors der ersten Reaktionsstufe

6.2.1.2 Membran-Festbettreaktor

Für die Durchführung der zweiten Reaktionsstufe wird ein Festbettreaktor mit integrierter Pervaporation (FBR 2) zur Reaktionswasserabtrennung während der Reaktion konstruiert. Der Aufbau des Membran-Festbettreaktors ist dem Prinzip einer Kammerfilterpresse nachempfunden, der Zulauf des senkrecht stehenden Reaktors erfolgt analog zum Festbettreaktor von unten. Abbildung 6.6 zeigt den Aufbau und einen Querschnitt des Membran-Festbettreaktors.

Der konstruierte Membran-Festbettreaktor ist modular konzipiert und kann aus beliebig vielen Modulen i aufgebaut werden. Ein Modul i besteht im wesentlichen aus drei Kammern (Heizkammer, Reaktionskammer und Permeatkammer), die gegeneinander abgedichtet sind. Die Pervaporationsmembran trennt die Reaktionskammer von der Permeatkammer (200 μm ; *Krebsöge, Radevormwald*), das permeierende Reaktionswasser wird durch Vakuum aus der Permeatkammer entfernt. Die Heizkammer ist durch eine Metallplatte von der Reaktionskammer getrennt und gleicht den Wärmeverlust, der durch die Verdampfung des Wassers in der Permeatkammer und durch Wärmeverlust über die Reaktoroberfläche entsteht, aus. Die Rückhaltung der lipasebeladenen Immobilisatschüttung in der Reaktionskammer erfolgt durch Sintermetallfritten (50 μm ; *Krebsöge, Radevormwald*) am Ein- und Auslauf des Reaktors.

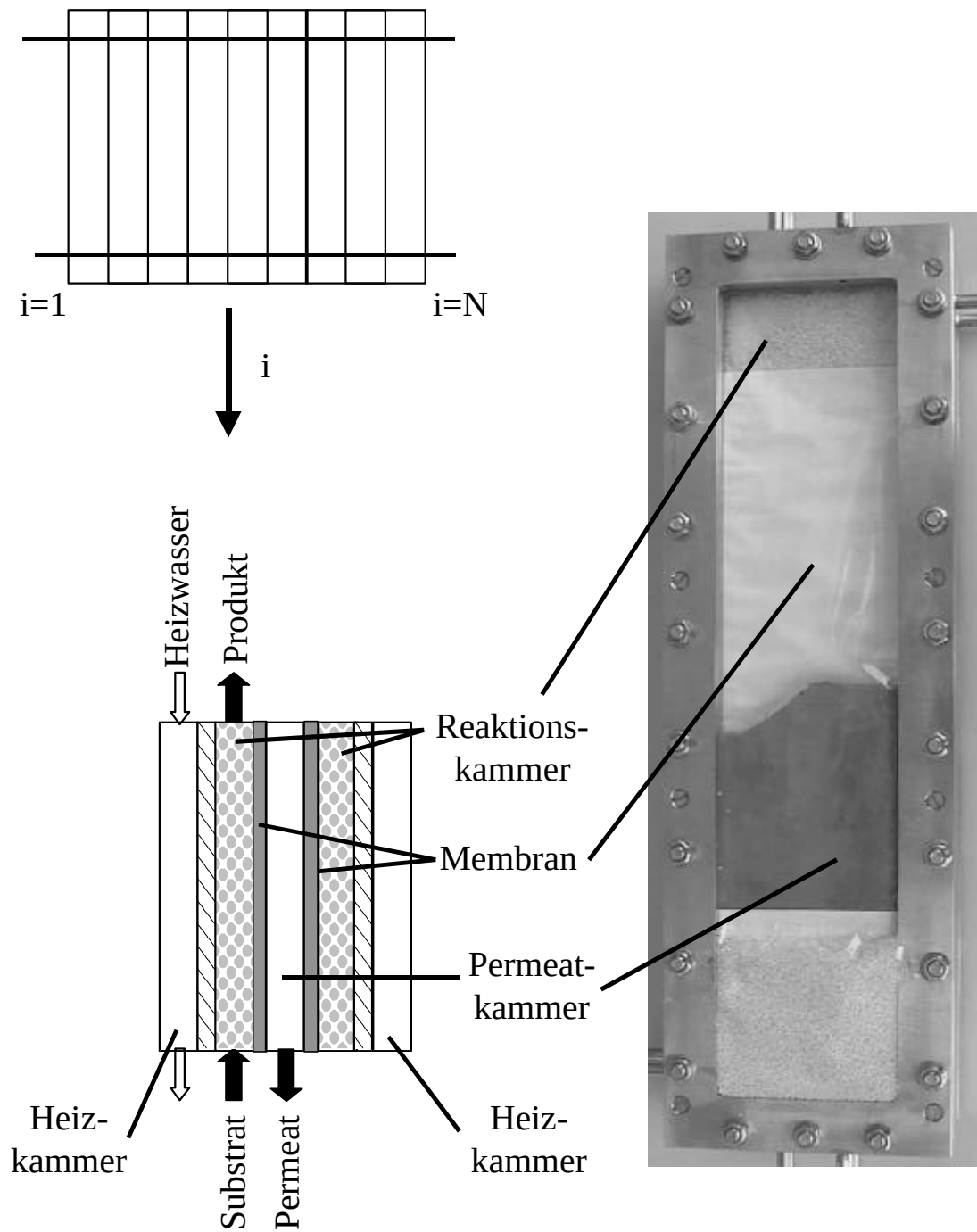


Abbildung 6.6: Aufbau des Membran-Festbettreaktors der zweiten Reaktionsstufe

Die technischen Daten des Membran-Festbettreaktors der zweiten Reaktionsstufe (FBR 2) sind in folgender Tabelle 6.2 zusammengefaßt:

Tabelle 6.2: Technische Daten eines Moduls des Membran-Festbettreaktor der zweiten Reaktionsstufe (FBR 2)

Größe	Wert
Material	Edelstahl 1.4571
	Sintermetall 50µm und 200 µm (<i>Krebsöge, Radevormwald</i>)
	Pervaporationsmembran: <i>Pervap^o 2200</i>
Länge	500 mm
Breite	160 mm
Höhe	65 mm
Reaktorvolumen	$2 \times 0,42 = 0,84 \text{ l}$
Festbetthöhe	420 mm
Festbettbreite	100 mm
Festbettdicke	$2 \times 10 = 20 \text{ mm}$
Membranfläche	$2 \times 0,04 = 0,08 \text{ m}^2$
spez. Membranfläche	$100 \text{ m}^2 / \text{m}^3$
Partikeldurchmesser Immobilisat	1,5 mm

6.2.1.3 Pervaporationsmodul

Bei handelsüblichen Pervaporationsmodulen reicht die durch den Feedstrom eingebrachte Wärmemenge aus, um auf der Permeatseite die permeierenden Komponenten zu verdampfen. Beim vorliegenden Trennproblem allerdings wird ein großer Teil des Feedstromes über die Membran abgezogen und verdampft, so daß die durch den Feedstrom eingebrachte Wärmemenge nicht zur Verdampfung ausreicht. Deshalb wird in Analogie zu einem Plattenwärmetauscher ein Pervaporationsmodul mit integriertem Wärmetauscher konstruiert. Die Einbaurichtung ist allerdings im Vergleich zu einem Plattenwärmetauscher nicht vertikal, sondern horizontal. (Abbildung 6.7).

Analog zum Membran-Festbettreaktor ist auch das Pervaporationsmodul modular konzipiert und kann aus beliebig vielen Modulen i aufgebaut werden. Ein Modul i besteht im wesentlichen aus Heizkammer, Feedkammer und Permeatkammer (poröse HDPE-Platte, *Reichelt Chemietechnik, Heidelberg*) die gegeneinander abgedichtet sind. Die Pervaporationsmembran trennt die Feedkammer von der Permeatkammer, die permeierenden Komponenten werden durch Vakuum aus der Permeatkammer entfernt. Die Heizkammer ist durch eine Metallplatte von der Feedkammer getrennt und gleicht den Wärmeverlust, der hauptsächlich durch die Verdampfung des Permeats in der Permeatkammer entsteht, aus.

Die Feedkammer ist zur besseren Verteilung des Feedstromes über der Membranfläche in Form von halbkreisförmigen Kanälen gestaltet, die in Strömungsrichtung parallel zueinander verlaufen. Die Verteilung des Feedstromes am Einlauf bzw. die Zusammenführung des Retentatstroms am Auslauf des Moduls erfolgt jeweils über einen Querkanal.

Die technischen Daten des Pervaporationsmoduls sind in folgender Tabelle 6.3 zusammengefaßt:

Tabelle 6.3: Technische Daten eines Moduls des Pervaporationsmoduls zur Lösemittelabtrennung

Größe	Wert
Material	Edelstahl 1.4571
	Sintermetall 200 μm (<i>Krebsöge, Radevormwald</i>)
	poröse HDPE-Platten 250 μm (<i>Reichelt Chemietechnik, Heidelberg</i>)
	Pervaporationsmembran: <i>Pervap</i> [®] 1600
Länge	280 mm
Breite	280 mm
Höhe	30 mm
Volumen	0,06 l
Membranfläche	0,04 m ²
spez. Membranfläche	650 m ² / m ³

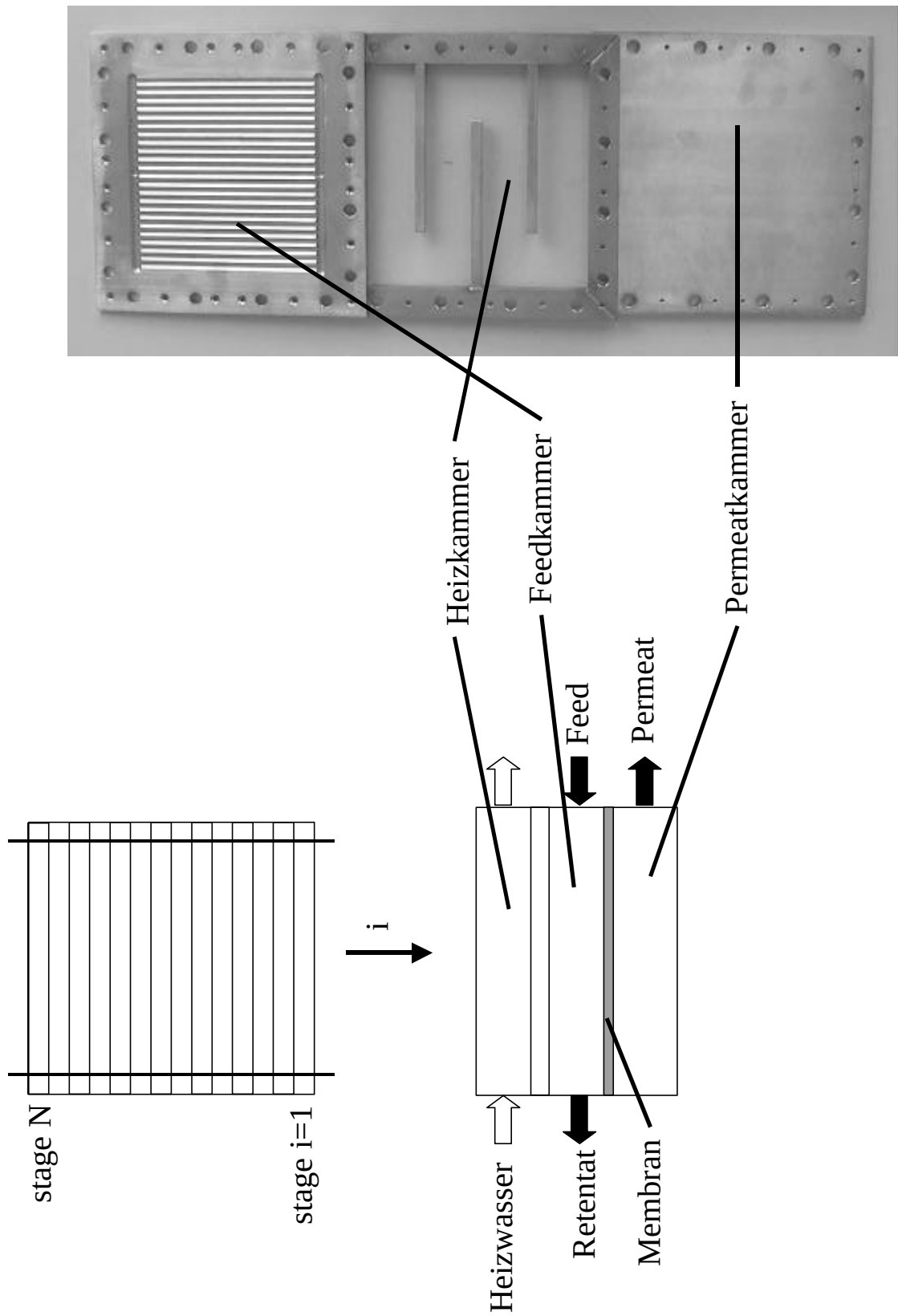


Abbildung 6.7: Aufbau des Pervaporationsmodul zur Lösemittelabtrennung

6.2.2 Leerraumanteil von Festbettreaktor und Membran-Festbettreaktor

Die Bestimmung des Leerraumanteils der Schüttung sowohl des Festbettreaktors, als auch des Membran-Festbettreaktors erfolgt nach der in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Methode und ergibt für beide Reaktoren einen Leerraumanteil ϵ_{FBR} von 0,38 [Böttinger 2001].

6.2.3 Druckverlust

Die experimentelle Bestimmung des Druckverlustes wurde mit der in Kapitel 3.4.4 beschriebenen Methode von Böttinger [Böttinger 2001] im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt

6.2.3.1 Festbettreaktor und Membran-Festbettreaktor

Zur Berechnung des Druckverlustes für durchströmte Schüttungen werden in der Literatur verschiedene Ansätze beschrieben. Einer dieser Ansätze ist die Gleichung nach Ergun [Jakubith 1992]:

$$\Delta p = 150 \frac{h \cdot h \cdot u}{d_p^2} \left(\frac{1-e^2}{e^3} \right) + 1,75 \frac{h \cdot d_p \cdot u^2}{d_p} \left(\frac{1-e}{e^3} \right); \quad \text{für } 0,04 \leq \text{Re} \leq 30000 \quad (6.1)$$

mit

$$\text{Re} = \frac{u \cdot r \cdot d_p}{(1-e) \cdot h} \quad (6.2)$$

Ein weiterer Ansatz ist die Gleichung nach Brauer für die Durchströmung von Kugelschüttungen [Jakubith 1992]:

$$\Delta p = 160 \frac{h \cdot h \cdot u}{d_p^2} \left(\frac{1-e^2}{e^3} \right) + 3,1 \frac{h \cdot r^{0,9} \cdot h^{0,1} \cdot u^{1,9}}{d_p^{1,1}} \left(\frac{1-e}{e^3} \right); \quad \text{für } 0,04 \leq \text{Re} \leq 30000 \quad (6.3)$$

Im Membran-Festbettreaktor sind zur Enzymrückhaltung Sintermetallfritten (Krebsöge; Radevormwald) eingebaut, deren Druckverlust bei der Berechnung des Druckverlustes der

Reaktoren zu berücksichtigen ist. Die Berechnung des Druckverlustes der Fritten erfolgt mit der allgemeinen Filtergleichung, deren Parameter α und β vom Hersteller der Sintermetallfritten angegeben werden:

$$\Delta p = \frac{\dot{V} \cdot d_{\text{Fritte}}}{A} \left(\frac{h}{a} + \frac{r \cdot \dot{V}}{b \cdot A} \right); \text{ mit } \alpha = 7,8 \cdot 10^{-11} \text{ und } \beta = 8,7 \cdot 10^{-6} \quad (6.4)$$

Die Ergebnisse der experimentellen Bestimmung des Druckverlustes und die Berechnung des Druckverlustes nach *Ergun* bzw. *Brauer* sind in Abbildung 6.8 für den Festbettreaktor und ein Modul des Membran-Festbettreaktors dargestellt.

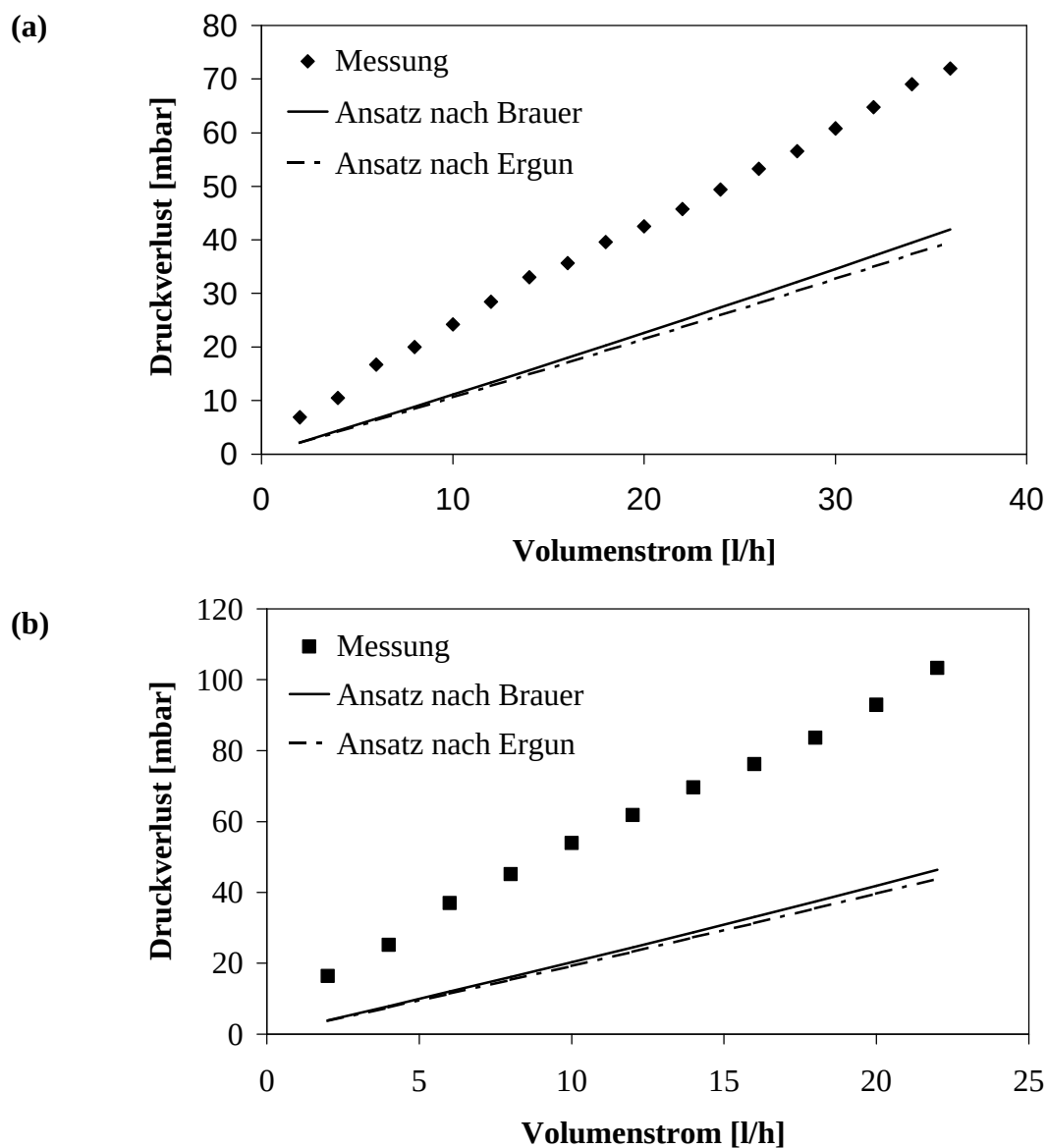


Abbildung 6.8: Druckverlust des Festbettreaktors (a) und des Membran-Festbettreaktors (b)

Da die Viskosität des Substratstroms im Membran-Festbettreaktor deutlich höher ist, stellt sich auch ein höherer Druckverlust im Membran-Festbettreaktor ein. Zwischen den gemessenen Werten und den berechneten Werten nach den Gleichungen von *Ergun* (Gleichung 6.1) bzw. *Brauer* (Gleichung 6.3) ist eine deutliche Abweichung zu erkennen, während sich die Ergebnisse der beiden Gleichungen kaum unterscheiden. Die schlechte Beschreibung des Druckverlustes durch die beiden Ansätze läßt sich dadurch erklären, daß das im trockenen Zustand eingefüllte Immobilisat (mit Enzym beladenes Polypropylen) aufquillt. Dieses Quellen der Trägerpartikel verursacht dann einen höheren Druckverlust, der sich mit den Ansätzen von *Ergun* und *Brauer* nicht beschreiben läßt.

6.2.3.2 Pervaporationsmodul

Die Strömungsführung des Feedstroms in der Feedkammer erfolgt durch Kanäle mit halbkreisförmigem Querschnitt. Für die Berechnung des Druckverlustes wird die explizite Gleichung nach *Blasius* verwendet [Hofmann 1992]:

$$\Delta p = l \frac{r \cdot u^2 \cdot L}{2 \cdot d} ; \text{ mit } l = (100 \cdot \text{Re})^{-0,25} \quad (6.5)$$

Die Ergebnisse der experimentellen Messungen und die Berechnung des Druckverlustes nach der Gleichung von *Blasius* sind in Abbildung 6.11 dargestellt.

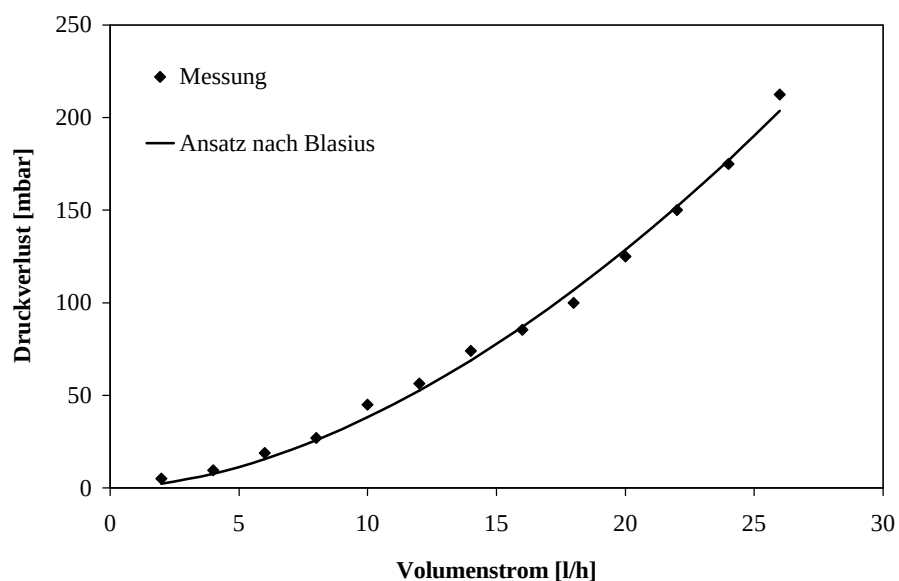


Abbildung 6.9: Druckverlust eines Moduls des Pervaporationsmoduls
(Punkte: Messung; Linie: Ansatz nach Blasius)

Die Meßwerte werden durch die Berechnung mit der Gleichung nach *Blasius* (Gleichung 6.5) sehr gut beschrieben. Des weiteren wird deutlich, daß der Druckverlust über das Pervaporationsmodul im Vergleich zu den Reaktoren wesentlich größer ist.

6.2.4 Verweilzeitverhalten

Die Altersverteilung der Volumenelemente, die den Reaktor verlassen, wird als Verweilzeitverteilung bezeichnet [Levenspiel 1999]:

$$E(q) = \frac{\dot{n}}{n_0} = \frac{\dot{V} \cdot c(t)}{\int_0^\infty \dot{V} \cdot c(t) dt} ; \text{ mit } \theta = t / \tau = t u_0 / (\epsilon_{FBR} L) \quad (6.6)$$

Die Verteilung $E(\theta)$ gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Volumenelement, das den Reaktor zur Zeit $\theta = 0$ in den Reaktor eintritt, ihn zum Zeitpunkt T wieder verläßt. Da zur Zeit $\theta = \infty$ alle Elemente den Reaktor verlassen haben, gilt [Levenspiel 1999]:

$$\int_0^\infty E(q) dq = 1 \quad (6.7)$$

Das Integral $E(\theta)$ gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Volumenelement, das in den Reaktor zum Zeitpunkt $\theta=0$ eintritt, diesen zur Zeit θ wieder verläßt, und wird als Verweilzeitsummenkurve $F(\theta)$ bezeichnet:

$$F(q) = \int_0^q E(q) dq \quad (6.8)$$

Zur Modellierung des Verweilzeitverhaltens werden in der Literatur verschiedene Modelle, in Abhängigkeit vom Strömungszustand und der Viskosität des strömenden Mediums beschrieben. Für laminare Strömungen ($Re = u_0 d / \nu < 2300$) kann nach *Levenspiel*

[Levenspiel 1999] das geeignete Modell mit Hilfe der folgenden Abbildung 6.10 ausgewählt werden.

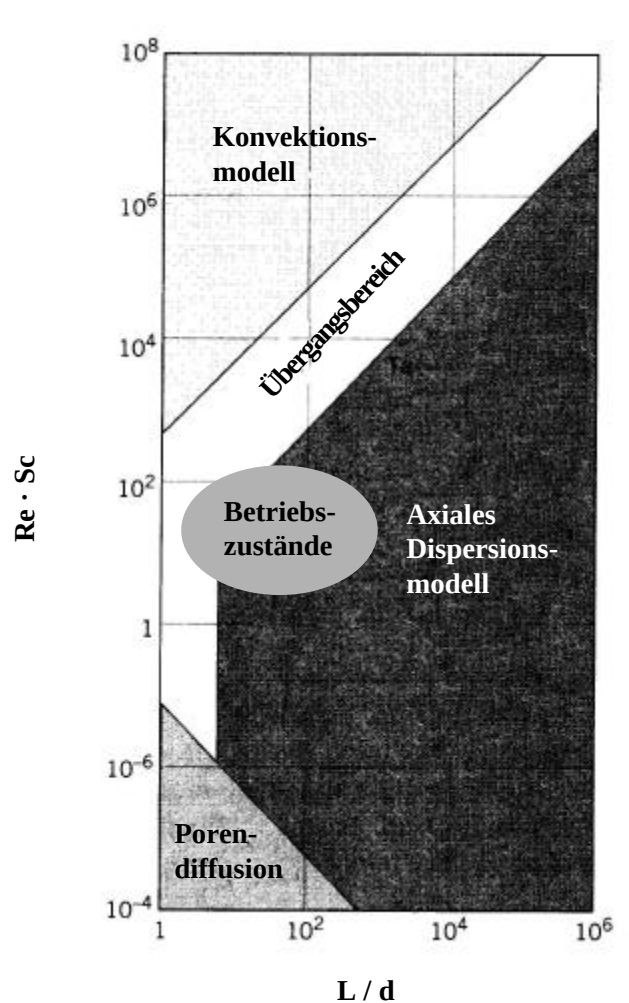


Abbildung 6.10: Diagramm zur Auswahl des Strömungsmodells [Levenspiel 1999]

Die möglichen Betriebszustände der einzelnen Apparate (Festbettreaktor, Membran-Festbettreaktor und Pervaporationsmodul) mit den entsprechenden Verhältnissen von Länge zu Durchmesser und Werten für $Re \cdot Sc$ liegen in dem in Abbildung 6.10 eingezeichnete Bereich. Demzufolge wird das Verweilzeitverhalten mit einem axialen Dispersionsmodell am besten beschrieben. Die Lösung des axialen Dispersionsmodells lässt sich in der folgenden Funktion für die Verweilzeitverteilung angeben [Levenspiel 1999]:

$$E(q) = \frac{1}{\sqrt{4p(D_{ax}/u_0L)}} \exp\left[-\frac{(1-q)^2}{4(D_{ax}/u_0L)}\right] \quad (6.9)$$

Der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} wird durch Anpassung an die experimentellen Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten die einzelnen Apparate identifiziert (*TableCurve 2D*, AISN Software Incorporated). Die experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens für verschiedene mittlere Verweilzeiten erfolgt mit der in Kapitel 3.4.5 beschriebenen Methode.

6.2.4.1 Festbettreaktor und Membran-Festbettreaktor

Als dimensionslose Kennzahl wird aus dem axialen Dispersionskoeffizienten die auf den Partikeldurchmesser bezogene Péclet-Zahl Pe_p bestimmt [Levenspiel 1999]:

$$Pe_p = \frac{u_0 \cdot d_p}{D_{ax} \cdot e} \quad (6.10)$$

Für die Dispersion von Flüssigkeiten im Festbett wird in der Literatur über einen weiten Bereich der partikelbezogenen Reynolds-Zahl Re_p [Jakubith 1992]

$$Re_p = \frac{u_0 \cdot d_p}{n} ; \text{ laminar für } Re_p < 2 \quad (6.11)$$

von einer konstanten Péclet-Zahl Pe_p berichtet, bei hohen Reynolds-Zahlen Re_p ergibt sich für die Péclet-Zahl ein theoretischer Grenzwert von zwei [Levenspiel 1999]. In Abbildung 6.11 ist die Abhängigkeit der reziproken Péclet-Zahl $1/Pe_p$ von der Reynolds-Zahl Re_p für Festbettreaktoren dargestellt.

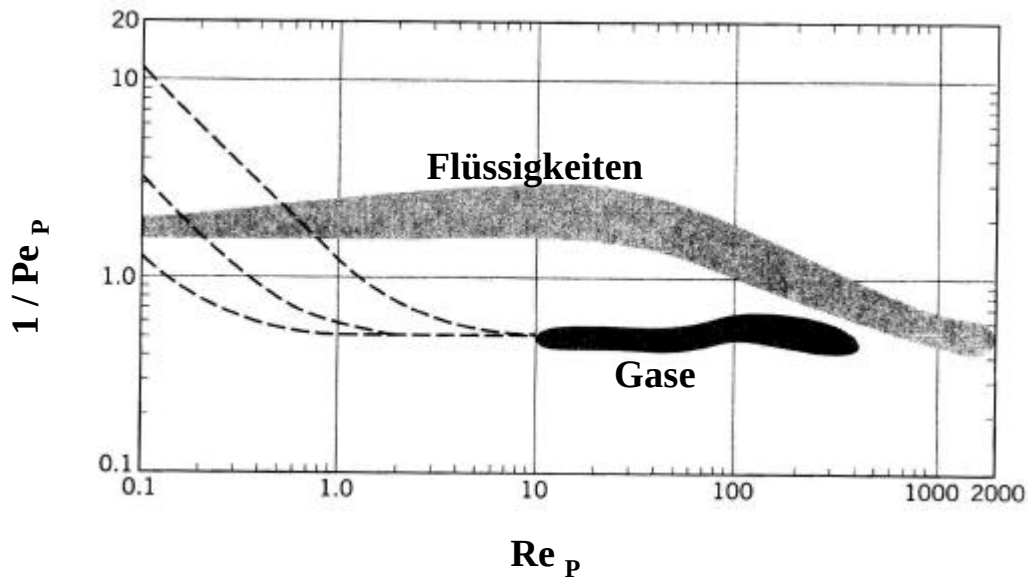


Abbildung 6.11: Abhängigkeit der reziproken Péclet-Zahl $1/Pe_p$ von der Reynolds-Zahl Re_p
[Levenspiel 1999]

Die Abhängigkeit der Péclet-Zahl von der Reynolds-Zahl kann ermittelt werden zu [Chung und Wen 1968]:

$$Pe_p = 0,2 + Re_p^{0,48} \quad (6.12)$$

Eine weitere dimensionslose Kennzahl ist die Bodensteinzahl Bo ,

$$Bo = \frac{u_0 \cdot d}{D_{ax}} \quad (6.13)$$

die geeignet ist, abzuschätzen, ob ein als ideal zu betrachtendes axiales Strömungsbild vorliegt. Ein ideales Strömungsbild liegt vor, wenn die Bodensteinzahl Bo einen Wert von größer hundert ($Bo > 100$) aufweist.

Festbettreaktor

Für den Festbettreaktor wird der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit durch Anpassung der Gleichung 6.9 an die Meßwerte identifiziert. In Tabelle 6.4 sind die Betriebsdaten, dimensionslose Kennzahlen und die Ergebnisse der Parameteridentifikation für die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des Festbettreaktors dargestellt:

Tabelle 6.4: Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des Festbettreaktors

τ [min]	Re_p	D_{ax} [m^2/s] $\times 10^{-6}$	$1/Pe_p$	$1/Pe_p$ Gleichung 6.12	Bo
9,4	0,97	2,96	3,56	4,74	89
15,7	0,56	1,97	4,06	4,80	78
28,5	0,34	1,16	3,97	4,84	80
5,4	0,14	0,38	3,11	4,89	102

Der Vergleich der Abhängigkeit der reziproken Péclet-Zahl von der Reynolds-Zahl mit der Abhängigkeit in Abbildung 6.11 bzw. nach Gleichung 6.12 abgeschätzten Péclet-Zahl in Tabelle 6.4 zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Bodensteinzahl mit einem mittleren Wert von 87 weist allerdings auf ein nicht-ideales, axiales Strömungsbild hin.

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Péclet-Zahl mit der nach Gleichung 6.12 abgeschätzten Péclet-Zahl zeigt aufgrund der in Tabelle 6.4 wiedergegebenen Werte eine Abweichung hin zu deutlich höheren Werten.

In Abbildung 6.12 wird an einem Beispiel ($\tau = 65,4$ min), anhand der Verweilzeitsummenkurve $F(\theta)$, das gemessene dynamische Verhalten des Festbettreaktors mit der Beschreibung des Verhaltens durch das axiale Dispersionsmodell (Gleichungen 6.8 und 6.9) verglichen. Zum Vergleich ist das Verweilzeitverhalten eines idealen Strömungsrohrreaktors eingezeichnet.

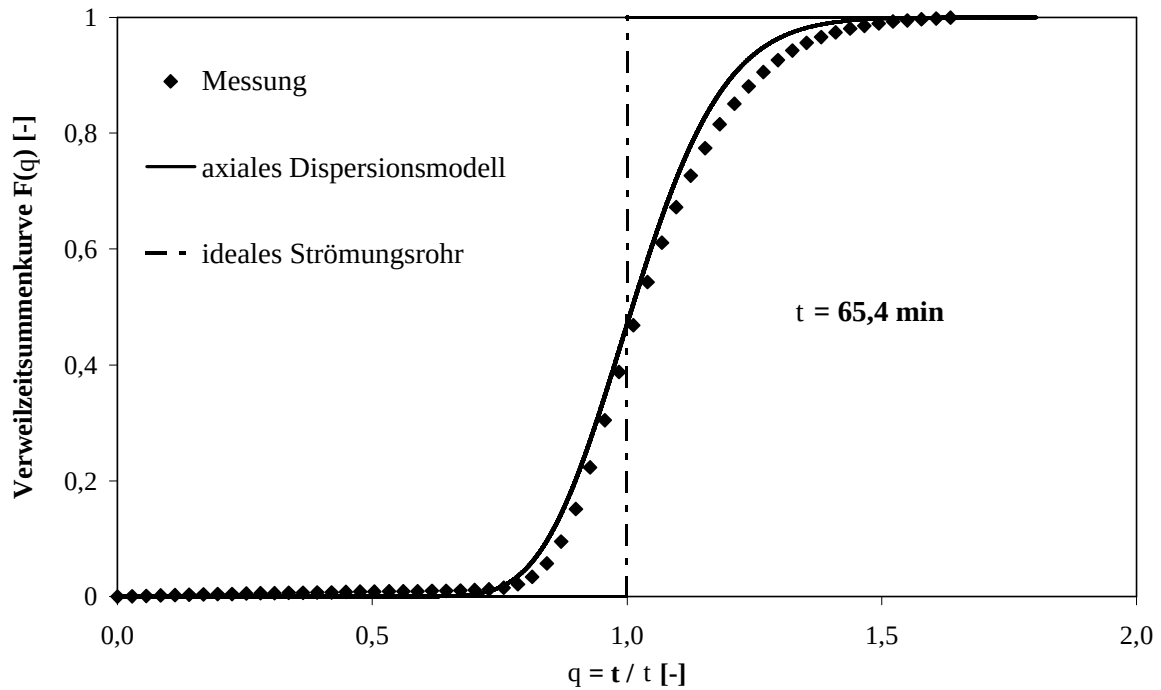


Abbildung 6.12: Dynamisches Verhalten des Festbettreaktors

Der Vergleich des idealen Strömungsrohrreaktors mit dem Festbettreaktor zeigt eine Abweichung vom idealen Verhalten, wie bereits anhand der Bodensteinzahl festgestellt wurde. Die Beschreibung des dynamischen Verhaltens des Festbettreaktors durch das axiale Dispersionsmodell stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Membran-Festbettreaktor

Analog zum Festbettreaktor wird für ein einzelnes Modul des Membran-Festbettreaktors der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit identifiziert. Die Betriebsdaten, dimensionslose Kennzahlen und die Ergebnisse der Parameteridentifikation für die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des Membran-Festbettreaktors sind in Tabelle 6.5 zusammengefaßt.

Tabelle 6.5: Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des Membran-Festbettreaktors

τ [min]	Re_p	D_{ax} [m^2/s] $\times 10^{-7}$	$1/Pe_p$	$1/Pe_p$ Gleichung 6.12	Bo
115,3	0,08	8,16	4,61	4,92	26
147,9	0,06	4,91	3,70	4,93	32
200,5	0,04	3,36	4,05	4,94	29
228,8	0,02	1,16	3,00	4,96	40
403,0	0,01	0,79	3,58	4,97	33

Die Péclet-Zahl des Membran-Festbettreaktors läßt über den eingestellten Bereich der Reynolds-Zahl einen relativ konstanten Verlauf erkennen. Der Vergleich der Abhängigkeit der reziproken Péclet-Zahl von der Reynolds-Zahl mit der Abhängigkeit in Abbildung 6.11 bzw. nach Gleichung 6.12 abgeschätzten Péclet-Zahl in Tabelle 6.5 zeigt eine Abweichung hin zu deutlich höheren Werten der reziproken Péclet-Zahl für den Membran-Festbettreaktor. Der Grund für diese starke Abweichung ist vermutlich die Geometrie des Membran-Festbettreaktors, der im Gegensatz zur Annahme eines kreisförmigen Querschnitts, einen rechteckigen Querschnitt aufweist.

Die Bodensteinzahl mit einem mittleren Wert von 32 weist darüber hinaus auf ein sehr stark nicht-ideales, axiales Strömungsbild hin.

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Péclet-Zahl mit der nach Gleichung 6.12 abgeschätzten Péclet-Zahl in Tabelle 6.5 zeigt eine im wesentlichen zufrieden stellende Übereinstimmung.

Das dynamische Verhalten des Membran-Festbettreaktors wird in Abbildung 6.13 an einem Beispiel ($\tau = 115,3$ min) anhand der Verweilzeitsummenkurve $F(\theta)$ mit der Beschreibung durch das axiale Dispersionsmodell (Gleichungen 6.8 und 6.9) und einem idealen Strömungsrohr verglichen.

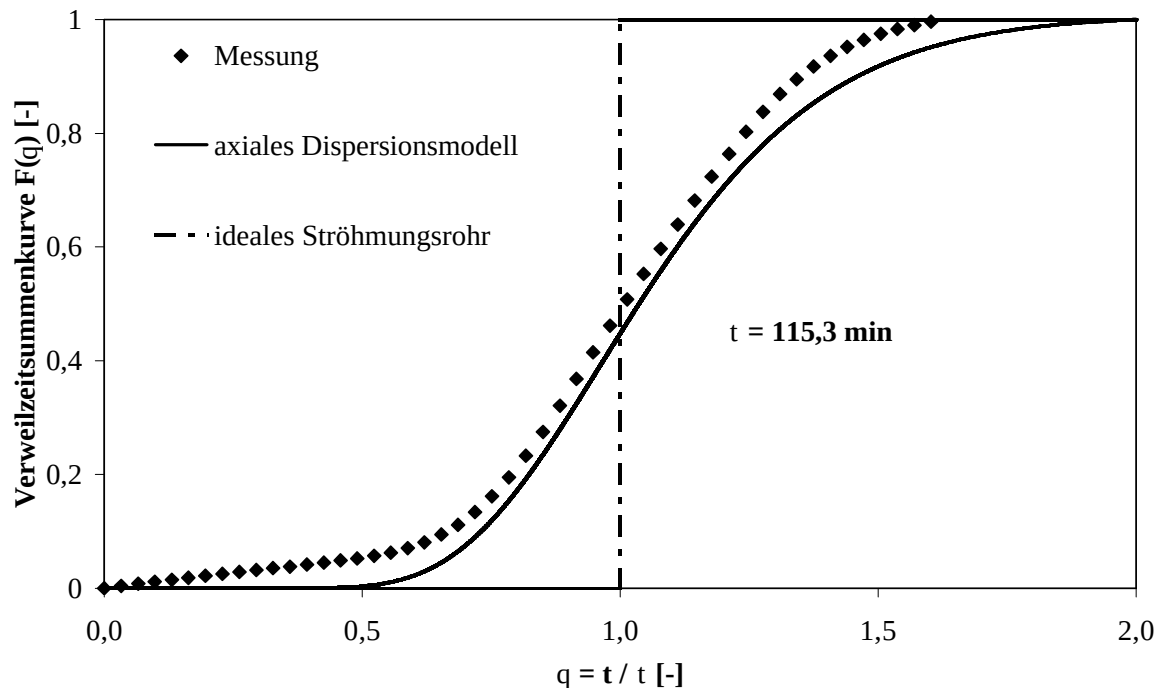


Abbildung 6.13: Dynamisches Verhalten eines Moduls des Membran-Festbettreaktors

Der Membran-Festbettreaktor zeigt im Vergleich mit dem idealen Strömungsrohrreaktors eine starke Abweichung vom idealen Verhalten, wie bereits anhand der Bodensteinzahl festgestellt wurde. Die Abweichung der Beschreibung des dynamischen Verhaltens des Membran-Festbettreaktors durch das axiale Dispersionsmodell vom experimentellen Verlauf lassen sich durch die Reaktorgeometrie begründen, da der Membran-Festbettreaktor keinen kreisförmigen, sondern einen rechteckigen Querschnitt aufweist.

6.2.4.2 Pervaporationsmodul

Das Pervaporationsmodul kann aufgrund seiner Querschnittsgeometrie von mehreren, parallel verlaufenden halbkreisförmigen Kanälen (Kapitel 6.2.1.3) als Strömungsrohr betrachtet werden, so daß die dimensionslose Péclet-Zahl Pe aus dem axialen Dispersionskoeffizienten wie folgt bestimmt wird [Levenspiel 1999]:

$$Pe = \frac{u_0 \cdot d_p}{D_{ax}} \quad (6.14)$$

Für die Dispersion von Flüssigkeiten im Strömungsrohr wird in der Literatur die Péclet-Zahl in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl Re [Jakubith 1992]

$$Re = \frac{u_0 \cdot d}{n} ; \text{ laminar für } Re < 2300 \quad (6.15)$$

und der Schmidt-Zahl

$$Sc = \frac{n}{D_0} \quad (6.16)$$

betrachtet.

In Abbildung 6.14 ist die Abhängigkeit der Péclet-Zahl von der Reynolds-Zahl und Schmidt-Zahl für laminare Strömungen dargestellt:

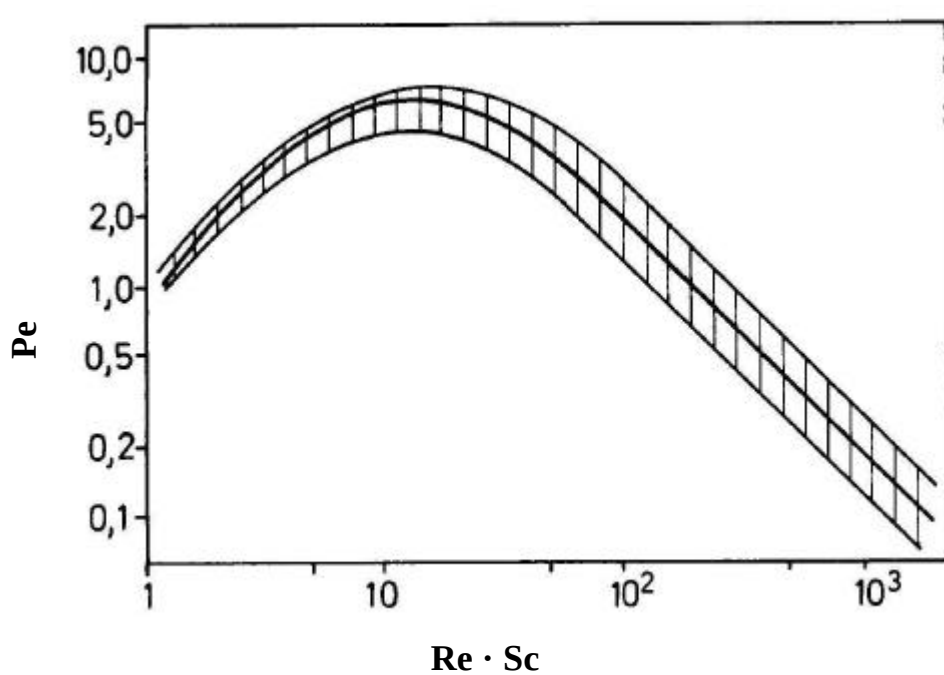


Abbildung 6.14: Abhängigkeit der Péclet-Zahl von der Reynolds-Zahl und Schmidt-Zahl
[Hofmann 1992]

Die Abhängigkeit der reziproken Péclet-Zahl von der Reynolds-Zahl läßt sich mit Hilfe der Schmidt-Zahl darstellen [Levenspiel 1999]:

$$\frac{1}{Pe} = \frac{1}{Re \cdot Sc} + \frac{Re \cdot Sc}{192}; \text{ für } 1 < Re < 2000 \text{ und } 0,2 < Sc < 1000 \quad (6.17)$$

Für ein einzelnes Modul des Pervaporationsmoduls wird der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit durch Anpassung der Gleichung 6.9 an die Meßwerte identifiziert. Die Betriebsdaten, dimensionslose Kennzahlen und die Ergebnisse der Parameteridentifikation für die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens sind in Tabelle 6.6 zusammengefaßt.

Tabelle 6.6: Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des Pervaporationsmoduls

τ [min]	Re	Sc	Re·Sc	D_{ax} [m^2/s] $\times 10^{-5}$	Pe	Pe aus Gleichung 6.17	Bo
1,3	12,15	513	6233	13,79	0,08	0,03	12
2	8,44	513	4332	7,81	0,09	0,04	14
4,7	4,25	513	2183	3,44	0,11	0,08	16
9,0	1,97	513	1009	1,41	0,12	0,19	19
18,6	1,00	513	513	0,66	0,13	0,37	20

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Péclet-Zahl mit der Abhängigkeit in Abbildung 6.14 bzw. nach Gleichung 6.17 abgeschätzten Péclet-Zahl in Tabelle 6.6 zeigt eine deutliche Abweichung. Die Ursache für diese Abweichung liegt vermutlich in der Annahme eines Strömungsverhaltens analoges einem Strömungsrohr.

In Abbildung 6.15 wird das dynamische Verhalten des Pervaporationsmoduls an einem Beispiel ($\tau = 9,0$ min) anhand der Verweilzeitsummenkurve $F(\theta)$ mit der Beschreibung durch das axiale Dispersionsmodell (Gleichungen 6.8 und 6.9) und einem idealen Strömungsrohr verglichen.

Das Pervaporationsmodul zeigt im Vergleich mit dem idealen Strömungsrohrreaktors eine sehr starke Abweichung vom idealen Verhalten. Die Abweichung der Beschreibung des dynamischen Verhaltens des Pervaporationsmoduls durch das axiale Dispersionsmodell vom experimentellen Verlauf lassen sich durch die Annahme eines Strömungsverhaltens analoges einem Strömungsrohr erklären.

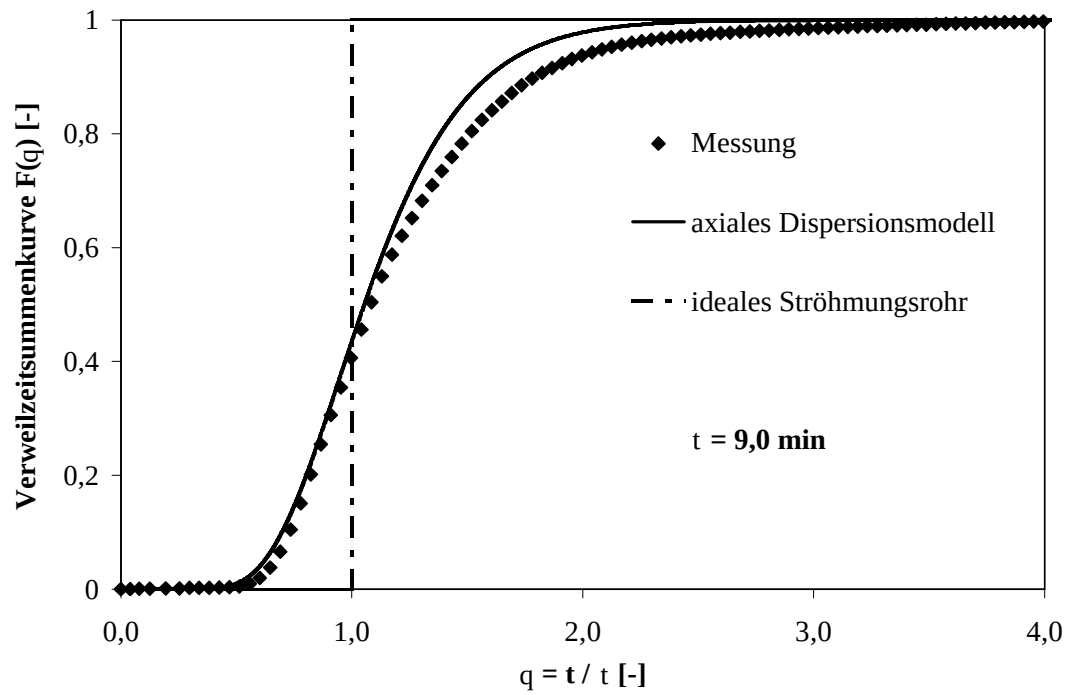


Abbildung 6.15: Dynamisches Verhalten eines einzelnen Moduls des Pervaporationsmoduls

7 Dynamische Modellierung und Simulation der kontinuierlichen 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese und experimentelle Beobachtungen in der Miniplant

7.1 Dynamische Modellierung der 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin-Synthese

7.1.1 Festbettreaktor

Die Verweilzeituntersuchung des Festbettreaktors in Kapitel 6.3.4.1 hat eine gute Übereinstimmung der Beschreibung des dynamischen Verhaltens durch das axiale Dispersionsmodell mit den experimentellen Ergebnissen gezeigt. Die Modellierung des Festbettreaktors erfolgt durch eine Aufteilung in zwei Phasen, die durchströmte Phase (Bulk-Phase) mit dem Volumenanteil $\epsilon_{\text{FBR}} V_{\text{Reaktor}}$, und die mit der durchströmten Phase in Kontakt stehende Partikelphase $(1-\epsilon_{\text{FBR}}) V_{\text{Reaktor}}$.

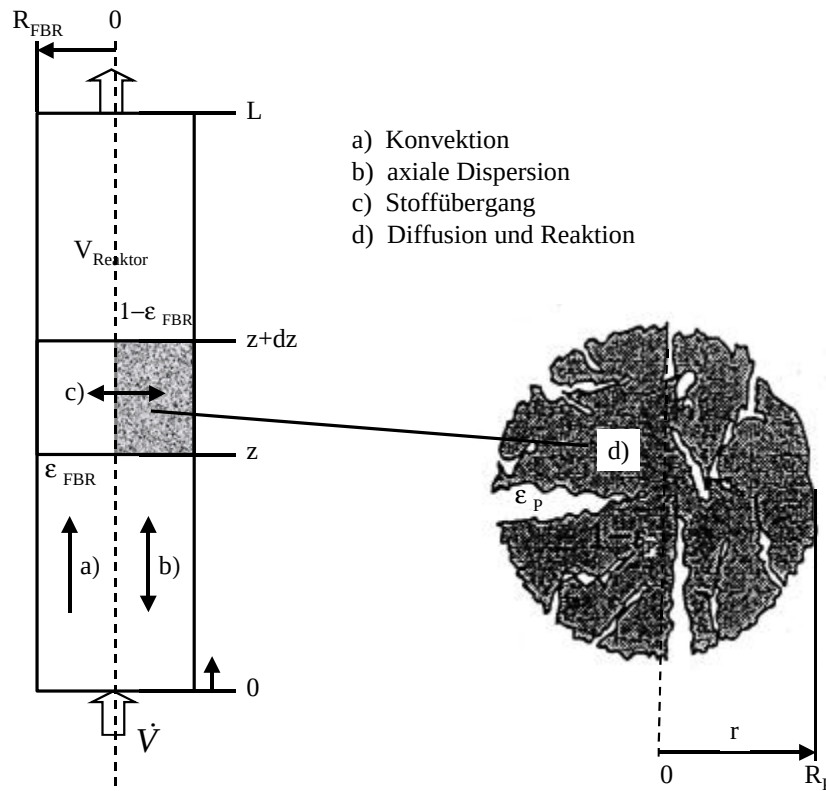


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Struktur des Festbettreaktormodells

Für die Berechnung der Festbettdurchströmung in der Bulk-Phase werden durch den axialen Dispersionsansatz Rückvermischungen infolge von Rezirkulationen und Totzonen beschrieben, und durch den axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} zusammengefaßt und berücksichtigt. Die beschreibende Differentialgleichung für die Komponente j in der Bulk-Phase erhält man durch Bilanzierung der Stoffströme und Stoffübergangsterme eines infinitesimalen Volumenelements [Indelkofer 1996]:

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = -\frac{u_0 \partial c_j}{e_{FBR} \partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_j}{\partial z^2} - \frac{1-e_{FBR}}{e_{FBR}} \frac{3}{R_{FBR}} k_f (c_j - c_j|_{r=R_p}) \quad (7.1)$$

wobei der Stoffübergangskoeffizient k_f bei bekannter Sherwood-Zahl Sh durch

$$k_f = \frac{Sh \cdot D_0}{d_p} \quad (7.2)$$

gegeben ist. Die Abschätzung der Sherwood-Zahl erfolgt nach *Wilson* [Wilson 1966]:

$$Sh = \frac{1,09}{e_{FBR}} Re^{1/3} Sc^{1/3} \quad \text{für } 0,0016 \leq Re_p \leq 55 \quad (7.3)$$

mit

$$Sc = \frac{n}{D_0} \quad (7.4)$$

und

$$Re_p = \frac{u_0 d_p}{n} \quad (7.5)$$

Die Randbedingungen für Gleichung 7.1 werden unter Vernachlässigung der Dispersion am Festbetteintritt ($z = 0$) und Festbettaustritt ($z = L$) formuliert:

$$D_{ax} \frac{\partial c_j}{\partial z} \Big|_{z=0} = - \frac{u_0}{e_{FBR}} (c_j^0 - c_j \Big|_{z=0}) \quad (7.6)$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (7.7)$$

Die Anfangsbedingungen für Gleichung 7.1 zum Zeitpunkt $t = 0$ lautet:

$$c_j(t=0) = 0 \quad \text{für} \quad 0 \leq z \leq L \quad (7.8)$$

Die Stoffbilanz in der Partikelphase liefert für die Komponente j :

$$e_{FBR} \frac{\partial c_j}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{\partial^2 c_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_j}{\partial r} \right) - r_{Schüttung} \cdot X_{Enzym} \cdot r_j \quad (7.9)$$

mit den Randbedingungen

$$\frac{\partial c_j}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (7.10)$$

$$D_{eff} \frac{\partial c_j}{\partial r} \Big|_{r=R_p} = k_f (c_j^B - c_j \Big|_{r=R_p}) \quad (7.11)$$

und den Anfangsbedingungen

$$c_j(t=0) = 0 \quad \text{für} \quad 0 \leq r \leq R_p \quad (7.12)$$

In Kapitel 4.2.3 wurde der Einfluß der Porendiffusion auf die Reaktionsrate mit Hilfe des Weisz-Modulus Φ' unter den Bedingungen, die für die kinetischen Untersuchungen gewählt wurden, abgeschätzt und anhand des Kriteriums $\Phi' < 0,15$ als nicht signifikante Einflußgröße eingeordnet. Im Zusammenhang mit der Festbettmodellierung ist indes die Konzentration im Kern der Flüssigkeit von der axialen Koordinate abhängig (für Edukte $c_0^{\text{Eingang}} = c_0(z) = c_0^{\text{Ausgang}}$ bzw. für Produkte $c_0^{\text{Eingang}} = c_0(z) = c_0^{\text{Ausgang}}$). Des weiteren ist der externe Stoffübergangskoeffizient k_f im ideal durchmischten Reaktor mit $Sh=f(Re,)$ erheblich größer als im Festbett unter nicht-idealen Strömungsbedingungen mit $Sh=f(Re,Sc)$. Die Kopplung der Differentialgleichungen 7.1 und 7.9 erfolgt über die Randbedingung in Gleichung 7.11, welche besagt, daß im Fließgleichgewicht die in das Partikel diffundierte Stoffmenge an Komponente j gleich der durch Stoffübergang aus der Bulk-Phase an die Partikeloberfläche ist.

Da für die verwendete Lipase bereits immobilisiert bereitgestellt wird und die Beladung des Trägerpartikels mit Enzym unbekannt ist, wird die Enzymbeladung X_{Enzym} in Gleichung 7.9 gleich eins gesetzt. Ferner wurden die Parameter des Modells für die Reaktionsrate in Kapitel 4 bezogen auf die Immobilisatmenge ermittelt. Für die Reaktionsrate r_j der bilanzierten Komponente j in Gleichung 7.9 wird das entsprechende Reaktionsmodell (Gleichungen 4.2 bis 4.6) mit den zugehörigen Modellparametern aus Kapitel 4 eingesetzt.

Bezüglich der Bilanzierung der Komponente Wasser in der Bulk-Phase ist jedoch zusätzlich der Stofftransport des Wassers durch die Pervaporationsmembran zu berücksichtigen:

$$\frac{\partial c_{\text{Wasser}}}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial c_{\text{Wasser}}}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_{\text{Wasser}}}{\partial z^2} - \frac{1-e_{FBR}}{e_{FBR}} \frac{3}{R_{FBR}} k_f (c_{\text{Wasser}} - c_{\text{Wasser}}|_{r=R_p}) - \frac{\dot{m}_{\text{Wasser}}''}{M_{\text{Wasser}}} \frac{A_{\text{Membran}}}{L \cdot A_{FBR,2}} \quad (7.14)$$

Für den flächenbezogenen Massenstrom an Wasser $\dot{m}_{\text{Wasser}}''$ wird das Stofftransportmodell (Gleichungen 5.13 bis 5.15) aus Kapitel 5.3 eingesetzt. Die Volumenstromänderung aufgrund der Wasserabtrennung und der damit verbundenen Änderung der Strömungsgeschwindigkeit u_0 und der Konzentrationen der Stoffstromkomponenten werden im Modell für den Membran-Festbettreaktor nicht berücksichtigt, da die abgetrennte Menge an Wasser im Vergleich zum Volumenstrom sehr klein und somit vernachlässigbar ist.

7.1.3 Pervaporationsmodul

Im Pervaporationsmodul wird das Lösemittel Aceton durch Pervaporation abgetrennt, dagegen findet eine Stoffumsetzung nicht statt. Da keine katalytische Umsetzung stattfindet, ist das Modul auch nicht mit einer Schüttung gefüllt.

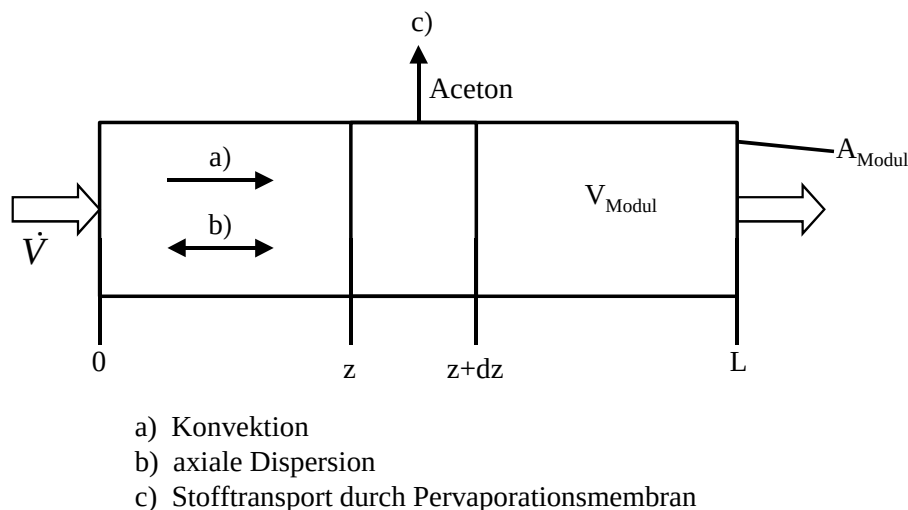


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der Struktur des Modells für das Pervaporationsmodul

Die Verweilzeituntersuchung des Pervaporationsmoduls in Kapitel 6.3.4.2 hat eine hinreichend gute Übereinstimmung der Beschreibung des dynamischen Verhaltens durch das axiale Dispersionsmodell mit den experimentellen Ergebnissen gezeigt.

Die Modellierung des Pervaporationsmoduls erfolgt analog zur Wasserkonzentration in der Bulk-Phase des Membran-Festbettreaktors, aber ohne Berücksichtigung des Stoffübergangs von der Bulk-Phase an die Partikeloberfläche. Im Gegensatz zum Membran-Festbettreaktor ist die Volumenstromänderung aufgrund der Acetonabtrennung zu berücksichtigen, und somit auch die Änderung der Leerrohrgeschwindigkeit u_0 .

Die Bilanzierung für die Komponente Aceton liefert:

$$\frac{\partial n_{Aceton}}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial n_{Aceton}}{\partial z} - n_{Aceton} \frac{\partial u_0}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 n_{Aceton}}{\partial z^2} - \frac{\dot{m}_{Aceton}''}{M_{Aceton}} \frac{A_{Membran}}{L} dz \quad (7.15)$$

bzw. die Konzentrationsänderung zu:

$$\frac{\partial c_{Aceton}}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial c_{Aceton}}{\partial z} - c_{Aceton} \frac{\partial u_0}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_{Aceton}}{\partial z^2} - \frac{\dot{m}_{Aceton}''}{M_{Aceton}} \frac{A_{Membran}}{L \cdot A_{Modul}} \quad (7.16)$$

Für den flächenbezogenen Massenstrom an Aceton $\dot{m}_{Aceton}''$ wird das Stofftransportmodell (Gleichungen 5.3 bis 5.12) aus Kapitel 5.2 eingesetzt.

Für die übrigen Stoffstromkomponenten i ergibt sich die Stoffmengenänderung zu:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial n_i}{\partial z} - n_i \frac{\partial u_0}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 n_i}{\partial z^2} \quad (7.17)$$

bzw. die Konzentrationsänderung zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial c_i}{\partial z} - c_i \frac{\partial u_0}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (7.18)$$

Die Leerrohrgeschwindigkeit u_0 ergibt sich zu:

$$u_0 = \frac{1}{A_{Modul}} \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{1}{A_{Modul}} \frac{1}{r_{gesamt}} \frac{\partial m_{gesamt}}{\partial t} \quad (7.19)$$

mit

$$\frac{\partial m_{gesamt}}{\partial t} = \frac{\partial m_{Aceton}}{\partial t} + \sum_{i \neq Aceton} \frac{\partial m_i}{\partial t} \quad (7.20)$$

bzw.

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = \frac{1}{M_i} \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (7.21)$$

und

$$r_{gesamt} = \frac{1}{\frac{w_{Aceton}}{r_{Aceton}} + \sum_{i \neq Aceton} \frac{w_i}{r_i}} \quad (7.22)$$

mit

$$w_i = \frac{m_i}{m_{gesamt}} = \frac{\partial m_i / \partial t}{\partial m_{gesamt} / \partial t} \quad (7.23)$$

7.1.4 Dynamisches Modellierungstool *AspenCustomModeler* ^ä

In Analogie zum modularen Anlagenaufbau soll ein Modellierungswerkzeug eingesetzt werden, daß entsprechend den modularen Grundoperationen des Verfahrens eine modular aufgebaute Modellierung und Simulation ermöglicht. Aufgrund der verwendeten Festbettreaktoren soll der Prozeßsimulator partielle Differentialgleichungen in dynamischen Modellen lösen können. Im Unterschied zu den in früheren Arbeiten (*Indlekofer*, Indlekofer 1996 und *Teves*, unveröffentlichte Untersuchungen) auf dem *DIVA* – Anlagensimulator bzw. auf dem vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT; Universität Stuttgart) modifizierten *DIVA* – Anlagensimulator namens *IDAIN*T durchgeführten Simulationen für enzymkatalysierte Reaktoren sollte im Rahmen dieser Arbeit der kommerzielle Anlagensimulator der Firma *Aspen Technology Incorporated* (Cambridge, Massachusetts) zum Einsatz kommen. Dabei soll ferner die Leistungsfähigkeit dieses in der Industrie weit verbreiteten Simulators für die vorliegende Aufgabe getestet werden.

Der Prozeßsimulator *AspenCustomModeler* ^ä (Version 10.2) ist ein Add-On-Tool der Basissoftware *AspenPlus* ^ä (Version 10.2) und erfüllt die genannten Kriterien. Dieser Prozeßsimulator ermöglicht die Erstellung von stationären und dynamischen Modellen, einschließlich Modellen mit partiellen Differentialgleichungen. Die Benutzeroberfläche ist, wie bei den meisten anwendungsorientierten Softwarepaketen üblich, in der Window-Technik gestaltet. Die Erstellung des benutzerdefinierten Modells erfolgt in einem Editor durch Definition der entsprechenden Variablen und Eingabe der Modellgleichungen. Das erstellte Modell ist anschließend zu kompilieren, bevor es für die Durchführung von Simulationen bereit steht. Dabei prüft der Prozeßsimulator *AspenCustomModeler* ^ä selbständig, ob das Gleichungssystem eindeutig bestimmt ist. In einem dafür vorgesehenen Fenster gibt der Simulator während der Simulation Status- und Fehlermeldungen aus. Zur Darstellung von Simulationsergebnissen können Graphiken erstellt werden, in denen die entsprechenden Größen über der Zeit bzw. über den Ortskoordinaten aufgetragen sind. Die Ausgabe von Simulationsergebnissen kann aber auch in Tabellen erfolgen. Bei einer erneuten Simulation werden allerdings die alten Ergebnisse in die Graphiken und Tabellen überschrieben, weshalb ein Datentransfer in eine entsprechende Software (z.B.: *Excel*) notwendig ist.

In Tabelle 7.1 sind die Vor- und Nachteile bei der Anwendung des Prozeßsimulator *AspenCustomModeler*^ä zusammenfassend gegenübergestellt.

Tabelle 7.1: Vor- und Nachteile des Prozeßsimulator *AspenCustomModeler*^ä (Version 10.2)

Vorteile	Nachteile
• häufiger Einsatz in der Industrie $\Rightarrow$ Kompatibilität • Support, sowohl Online (Internet, Email), als auch per Hotline (Telephon, Fax) • gewohnte Benutzeroberfläche (Window-Technik) • einfache Erstellung benutzerdefinierter stat./dyn. Modelle auch mit partiellen Differentialgleichungen • Auswahl verschiedener nicht-linearer Gleichungslöser und Integratoren • zeitgleiche Darstellung von Simulationsergebnissen in Graphiken und Tabellen	• Support nur über Ausland (Belgien/USA) • stark begrenzte Leistungsfähigkeit des Prozeßsimulators bei partiellen Differentialgleichungen • unzureichende Beschreibung der nicht-linearen Gleichungslöser und Integratoren • keine Möglichkeit zur Einbindung eigener Algorithmen aus externen Datenbanken • mangelhafte Hilfestellung bei numerischen Problemen • keine Archivierungsmöglichkeit der Simulationsergebnisse $\Rightarrow$ Datenexport notwendig

7.2 Experimentelle Beobachtung und Simulation stationäre Zustände in der Miniplant

7.2.1 Übersicht

Im Folgenden wird über die Ergebnisse zweier verschiedener Experimente in der Miniplant berichtet. Zunächst wird das Standzeitverhalten der Miniplant bei einem stationären Betriebspunkt untersucht. Nachfolgend wird ausgehend von einem stationären Standardbetriebspunkt eine Variation der verschiedenen Betriebsparameter durchgeführt und die stationären Zustände der Betriebsparametervariation mit dem stationären Standardbetriebspunkt verglichen.

Analog zu den eingestellten Betriebsparametern wird eine Simulation der entsprechenden Anlagenkomponenten durchgeführt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Dazu wird im entsprechenden dynamischen Modell der Anlagenkomponente (Kapitel 7.1) die eingestellten Betriebsparameter vorgegeben und eine Simulation des Verhaltens der Komponente solange durchgeführt, bis sich der stationäre Zustand eingestellt hat.

Die Ergebnisse der experimentellen Beobachtungen und Simulation der stationären Zustände in der Miniplant sind in Tabelle 7.2 zusammengefaßt.

Die Diskussion des dynamischen Verhaltens der Miniplant bei Variation der Betriebsparameter auf Basis von Experimenten und Simulation erfolgt dann in Kapitel 7.3.

In Tabelle 7.2 sind neben anderen Beobachtungsgrößen folgende Größen aufgeführt:

- Ausbeute Y_i :

$$Y_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{Ausgang}} - \dot{n}_{i,\text{Eingang}}}{\dot{n}_{k,\text{Eingang}}} \frac{|v_k|}{|v_i|} \times 100 \quad [\%] \quad (7.24)$$

Festbettreaktor: $i = \text{Monopalmitin}$

Dipalmitin

$k = \text{Tripalmitin}$

Membran-Festbettreaktor: $i = 1,3\text{-Oleyl-2-palmitoylglycerin}$

1,2-Palmitoyl-3-oleylglycerin

Tripalmitin

1,2(3)-Dipalmitin

1,2(3)-Oleypalmitoylglycerin

$k = \text{Monopalmitin}$

- Umsatz X_i :

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{Eingang}} - \dot{n}_{i,\text{Ausgang}}}{\dot{n}_{i,\text{Eingang}}} \times 100 \quad [\%] \quad (7.25)$$

Festbettreaktor: $i = \text{Tripalmitin}$

Membran-Festbettreaktor: $i = \text{Monopalmitin}$

- Raum-Zeit-Ausbeute RZA_i :

$$RZA_i = \frac{\dot{n}_{k,\text{Eingang}} Y_i M_i}{V_{\text{Reaktor}}} \quad [\text{kg} / \text{m}^3 \text{ h}] \quad (7.26)$$

Festbettreaktor: $i = \text{Monopalmitin}$

$k = \text{Tripalmitin}$

Membran-Festbettreaktor: $i = \text{Triglycerid}$

(= 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin

+ 1,2-Palmitoyl-3-oleylglycerin

+ Tripalmitin)

1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin

$k = \text{Monopalmitin}$

- Grad der Palmitinsäureveresterung

$$\frac{\dot{n}_{i,Ausgang} - \dot{n}_{i,Eingang}}{(\dot{n}_{i,Ausgang} - \dot{n}_{i,Eingang}) + (\dot{n}_{k,Ausgang} - \dot{n}_{k,Eingang})} \times 100 \text{ [\%]} \quad (7.27)$$

i = Palmitinsäureethylester

k = Palmitinsäure

- Grad der Acylwanderung

$$\frac{|\dot{n}_{i,Ausgang} - \dot{n}_{i,Eingang}|}{|\dot{n}_{i,Ausgang} - \dot{n}_{i,Eingang}| + |\dot{n}_{k,Ausgang} - \dot{n}_{k,Eingang}|} \times 100 \text{ [\%]} \quad (7.28)$$

i = 1-Monopalmitin

1,3-Dipalmitin

1-Oleyl-3-palmitoylglycerin

k = 2-Monopalmitin

1,2-Dipalmitin

1-Oleyl-2-palmitoylglycerin

- Rückreaktion Monopalmitin zu Tripalmitin

$$\frac{\dot{n}_{\text{Tripalmitin},Ausgang} - \dot{n}_{\text{Tripalmitin},Eingang}}{\dot{n}_{\text{Monopalmitin},Eingang} - \dot{n}_{\text{Monopalmitin},Ausgang}} \times 100 \text{ [\%]} \quad (7.29)$$

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der experimentellen Beobachtungen und Simulation der stationären Zustände in der Miniplant

Anlagen- komponenten	Fahrweise	Betriebsparameter	Beobachtungsgröße	Experiment	Simulation
Festbettreaktor	Standzeitver- halten bei Ethanolzugabe	$\dot{V}_{\text{Reaktor}} = 0,88 \text{ l}$		t=0h	t=170h
		$T_{\text{Reaktor}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Y Monopalmitin [%]	78	73
		$\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,5 \text{ l/h}$	Y Dipalmitin [%]	15	25
		C Tripalmitrin, Feed = 0,12 mol/l	X Tripalmitin [%]	100	97
		C Wasser, Feed = 0,93 mol/l	RZA Monopalmitin [kg/m ³ h]	31	26
		C Ethanol, Feed = 0,47 mol/l	Grad der		86
			Palmitinsäureveresterung [%]	60	
			Grad der Acylwanderung [%]		
			Monopalmitin	0	nicht modelliert
			Dipalmitin	18	nicht modelliert
	Standzeitver- halten ohne Ethanolzugabe ==> Standardbetriebs- punkt	$\dot{V}_{\text{Reaktor}} = 0,88 \text{ l}$	Y Monopalmitin [%]	73	73
		$T_{\text{Reaktor}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Y Dipalmitin [%]	25	27
		$\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,5 \text{ l/h}$	X Tripalmitin [%]	98	100
		C Tripalmitrin, Feed = 0,12 mol/l	RZA Monopalmitin [kg/m ³ h]	27	27
		C Wasser, Feed = 0,93 mol/l	Grad der Acylwanderung [%]		
		C Ethanol, Feed = 0 mol / l	Monopalmitin	0	nicht modelliert
			Dipalmitin	18	nicht modelliert
	Variation Feed- volumenstrom	$\dot{V}_{\text{Reaktor}} = 0,88 \text{ l}$	Y Monopalmitin [%]	67	63
		$T_{\text{Reaktor}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Y Dipalmitin [%]	30	31
		$\dot{V}_{\text{Feed}} = 1,0 \text{ l/h}$	X Tripalmitin [%]	96	94
		C Tripalmitrin, Feed = 0,12 mol/l	RZA Monopalmitin [kg/m ³ h]	48	46
		C Wasser, Feed = 0,93 mol*l	Grad der Acylwanderung [%]		
			Monopalmitin	0	nicht modelliert
			Dipalmitin	18	nicht modelliert

Tabelle 7.2: Fortsetzung

Anlagen- komponenten	Fahrweise	Betriebsparameter	Beobachtungsgröße	Experiment	Simulation
Festbettreaktor	Variation Feed- konzentration	$V_{\text{Reaktor}} = 0,88 \text{ l}$ $T_{\text{Reaktor}} = 50^\circ\text{C}$	Y Monopalmitin [%]	66	66
	Tripalmitin	$\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,5 \text{ l/h}$	Y Dipalmitin [%]	31	34
			X Tripalmitin [%]	97	100
		C Tripalmitrin, Feed = 0,18 mol/l	RZA Monopalmitin [$\text{kg/m}^3\text{h}$]	36	36
		C Wasser, Feed = 0,93 mol/l	Grad der Acylwanderung Monopalmitin [%] Dipalmitin [%]	0 18	nicht modelliert nicht modelliert
Pervaporations- modul	Standardbetriebs- punkt bei	$V_{\text{Modul}} = 0,6 \text{ l}$ $T_{\text{Feed}} = 50^\circ\text{C}$	C Monopalmitin, Retentat [mol/l]	0,59	0,59
	Ethanolzugabe	p Permeat = 100 mbar	C Dipalmitin, Retentat [mol/l]	0,15	0,15
	im	$\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,5 \text{ l/h}$	C Palmitinsäure, Retentat [mol/l]	0,57	0,57
	Festbettreaktor		C Palmitinsäureethylester, Retentat [mol/l]	0,78	0,78
		C Monopalmitin, Feed = 0,10 mol/l	C Ethanol, Retentat [mol/l]	0	nicht modelliert
		C Dipalmitin, Feed = 0,02 mol/l	C Wasser, Retentat [mol/l]	0,68	nicht modelliert
		C Palmitinsäure, Feed = 0,09 mol/l	C Wasser, Permeat [mol/l]	0,81	nicht modelliert
		C Palmitinsäureethylester, Feed = 0,13 mol/l	Permeatstrom gesamt [g/h]	350	330
		C Ethanol, Feed = 0,34 mol/l	Permeatstrom Ethanol [g/h]	8	nicht modelliert
		C Wasser, Feed = 0,84 mol/l	Permeatstrom Wasser [g/h]	6,5	nicht modelliert
		Acetongehalt _{Feed} = 0,86 g/g _{gesamt}	Acetongehalt Retentat [g/g _{gesamt}]	0,29	0,22
	Standardbetriebs- punkt ohne	$V_{\text{Modul}} = 0,6 \text{ l}$ $T_{\text{Feed}} = 50^\circ\text{C}$	C Monopalmitin, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	0,55
	Ethanolzugabe	p Permeat = 100 mbar	C Dipalmitin, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	0,18
	im	$\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,5 \text{ l/h}$	C Palmitinsäure, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	1,28
	Festbettreaktor		C Wasser, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	nicht modelliert
		C Monopalmitin, Feed = 0,09 mol/l	Permeatstrom gesamt [g/h]	keine Ergebnisse	330
		C Dipalmitin, Feed = 0,03 mol/l	Acetongehalt Retentat [g/g _{gesamt}]	keine Ergebnisse	0,22
		C Palmitinsäure, Feed = 0,21 mol/l			
		C Wasser, Feed = 0,72 mol/l			
		Acetongehalt _{Feed} = 0,86 g/g _{gesamt}			

Tabelle 7.2: Fortsetzung

Anlagen- komponenten	Fahrweise	Betriebsparameter	Beobachtungsgröße	Experiment	Simulation
Pervaporations- modul	Variation Feed- volumenstrom	$V_{\text{Modul}} = 0,6 \text{ l}$	C Monopalmitin, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	0,23
		$T_{\text{Feed}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	C Dipalmitin, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	0,07
		$p_{\text{Permeat}} = 100 \text{ mbar}$	C Palmitinsäure, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	0,53
		$\dot{V}_{\text{Feed}} = 1,0 \text{ l/h}$	C Wasser, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	nicht modelliert
		C Monopalmitin, Feed = 0,09 mol/l	Permeatstrom _{gesamt} [g/h]	keine Ergebnisse	473
		C Dipalmitin, Feed = 0,03 mol/l	Acetongehalt _{Retentat} [g/g _{gesamt}]	keine Ergebnisse	0,66
		C Palmitinsäure, Feed = 0,21 mol/l			
		C Wasser, Feed = 0,72 mol/l			
		Acetongehalt _{Feed} = 0,86 g/g _{gesamt}			
	Variation Feedtemperatur	$V_{\text{Modul}} = 0,6 \text{ l}$	C Monopalmitin, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	0,40
		$T_{\text{Feed}} = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	C Dipalmitin, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	0,13
		$p_{\text{Permeat}} = 100 \text{ mbar}$	C Palmitinsäure, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	0,93
		$\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,5 \text{ l/h}$	C Wasser, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	nicht modelliert
		C Monopalmitin, Feed = 0,09 mol/l	Permeatstrom _{gesamt} [g/h]	keine Ergebnisse	305
		C Dipalmitin, Feed = 0,03 mol/l	Acetongehalt _{Retentat} [g/g _{gesamt}]	keine Ergebnisse	0,41
		C Palmitinsäure, Feed = 0,21 mol/l			
		C Wasser, Feed = 0,72 mol/l			
		Acetongehalt _{Feed} = 0,86 g/g _{gesamt}			
	Variation Permeatdruck	$V_{\text{Modul}} = 0,6 \text{ l}$	C Monopalmitin, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	0,09
		$T_{\text{Feed}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	C Dipalmitin, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	0,03
		$p_{\text{Permeat}} = 1000 \text{ mbar}$	C Palmitinsäure, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	0,21
		$\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,5 \text{ l/h}$	C Wasser, Retentat [mol/l]	keine Ergebnisse	nicht modelliert
		C Monopalmitin, Feed = 0,09 mol/l	Permeatstrom _{gesamt} [g/h]	keine Ergebnisse	0
		C Dipalmitin, Feed = 0,03 mol/l	Acetongehalt _{Retentat} [g/g _{gesamt}]	keine Ergebnisse	0,86
		C Palmitinsäure, Feed = 0,21 mol/l			
		C Wasser, Feed = 0,72 mol/l			
		Acetongehalt _{Feed} = 0,86 g/g _{gesamt}			

Tabelle 7.2: Fortsetzung

Anlagen- komponenten	Fahrweise	Betriebsparameter	Beobachtungsgröße	Experiment	Simulation
Membran- Festbettreaktor	Standzeitver- halten bei Ethanolzugabe im Festbett- reaktor	$V_{\text{Reaktor}} = 1,68 \text{ l}$	$Y_{\text{Triglycerid}} [\%]$		
		$T_{\text{Reaktor}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin	57	
		$p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$	1,2-Palmitoyl-3-oleylglycerin	19	70
		$\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,25 \text{ l/h}$	Tripalmitin	2	
		$C_{\text{Monopalmitin, Feed}} = 0,16 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Dipalmitin, Feed}} = 0,04 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Palmitinsäure, Feed}} = 0,38 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Palmitinsäurethylester, Feed}} = 0,21 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Ölsäure, Feed}} = 2,26 \text{ mol/l}$			20
		$C_{\text{Ethanol, Feed}} = 0 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Wasser, Feed}} = 0,24 \text{ mol/l}$			
			$Y_{\text{Diglycerid}} [\%]$		
			1,2-Dipalmitin	3,5	
			1,3-Dipalmitin	0,5	
			1-Oleyl-2-palmitoylglycerin	9,8	
			1-Oleyl-3-palmitoylglycerin	2,2	
					16
			$X_{\text{Monopalmitin}} [\%]$	95	98
			RZA $[\text{kg/m}^3\text{h}]$		
			Triglycerid	25	22
			1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin	19	
			Rückreaktion Monopalmitin zu Tripalmitin $[\%]$	3	nicht modelliert
			Grad der Acylwanderung $[\%]$		
			Monopalmitin	13	nicht modelliert
			Dipalmitin	12	nicht modelliert
			Oleylpalmitoylglycerin	19	nicht modelliert
			Permeatstrom $[\text{g/h}]$	18	3
			$C_{\text{Wasser, Produktstrom}} [\text{mol/l}]$	keine Ergebnisse	0,02

Tabelle 7.2: Fortsetzung

Anlagen- komponenten	Fahrweise	Betriebsparameter	Beobachtungsgröße	Experiment	Simulation
Membran- Festbettreaktor	Standardbetriebs- punkt	$V_{\text{Reaktor}} = 0,84 \text{ l}$	$Y_{\text{Triglycerid}} [\%]$		
		$T_{\text{Reaktor}} = 50 \text{ °C}$	1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin	31	
		$p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$	1,2-Palmitoyl-3-oleylglycerin	17	55
		$\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,25 \text{ l/h}$	Tripalmitin	10	
		$C_{\text{Monopalmitin, Feed}} = 0,18 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Dipalmitin, Feed}} = 0,06 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Tripalmitin, Feed}} = 0,005 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Palmitinsäure, Feed}} = 0,64 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Ölsäure, Feed}} = 2,22 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Wasser, Feed}} = 0,24 \text{ mol/l}$			
			$Y_{\text{Diglycerid}} [\%]$		
			1,2-Dipalmitin	4,6	
			1,3-Dipalmitin	0,4	11
			1-Oleyl-2-palmitoylglycerin	5,6	13
			1-Oleyl-3-palmitoylglycerin	0,2	
			$X_{\text{Monopalmitin}} [\%]$	69	68
			RZA $[\text{kg/m}^3\text{h}]$		
			Triglycerid	40	38
			1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin	22	
			Rückreaktion Monopalmitin zu Tripalmitin $[\%]$	12	nicht modelliert
			Grad der Acylwanderung $[\%]$		
			Monopalmitin	6	nicht modelliert
			Dipalmitin	8	nicht modelliert
			Oleylpalmitoylglycerin	6	nicht modelliert
			Permeatstrom $[\text{g/h}]$	18	2
			C Wasser, Produktstrom $[\text{mol/l}]$	keine Ergebnisse	0,06

Tabelle 7.2: Fortsetzung

Anlagen- komponenten	Fahrweise	Betriebsparameter	Beobachtungsgröße	Experiment	Simulation
Membran- Festbettreaktor	Variation Feed- konzentration Ölsäure	$V_{\text{Reaktor}} = 0,84 \text{ l}$	$Y_{\text{Triglycerid}} [\%]$		
		$T_{\text{Reaktor}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin	41	
		$p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$	1,2-Palmitoyl-3-oleylglycerin	20	68
		$\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,16 \text{ l/h}$	Tripalmitin	7	69
		$C_{\text{Monopalmitin, Feed}} = 0,28 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Dipalmitin, Feed}} = 0,09 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Tripalmitin, Feed}} = 0,01 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Palmitinsäure, Feed}} = 0,82 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Ölsäure, Feed}} = 1,72 \text{ mol/l}$			
		$C_{\text{Wasser, Feed}} = 0,37 \text{ mol/l}$			
			$Y_{\text{Diglycerid}} [\%]$		
			1,2-Dipalmitin	1,8	
			1,3-Dipalmitin	0,1	
			1-Oleyl-2-palmitoylglycerin	3,0	9
			1-Oleyl-3-palmitoylglycerin	0,2	
			$X_{\text{Monopalmitin}} [\%]$	71	78
			RZA $[\text{kg/m}^3\text{h}]$		
			Triglycerid	46	47
			1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin	28	
			Rückreaktion Monopalmitin zu Tripalmitin $[\%]$	14	nicht modelliert
			Grad der Acylwanderung $[\%]$		
			Monopalmitin	10	nicht modelliert
			Dipalmitin	5	nicht modelliert
			Oleylpalmitoylglycerin	6	nicht modelliert
			Permeatstrom $[\text{g/h}]$	18	2
			$C_{\text{Wasser, Produktstrom}} [\text{mol/l}]$	keine Ergebnisse	0,03

Tabelle 7.2: Fortsetzung

Anlagen- komponenten	Fahrweise	Betriebsparameter	Beobachtungsgröße	Experiment	Simulation
Membran- Festbettreaktor	Variation Feed- konzentration Monopalmitin	$V_{\text{Reaktor}} = 0,84 \text{ l}$ $T_{\text{Reaktor}} = 50 \text{ °C}$ $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$ $\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,25 \text{ l/h}$ C Monopalmitin, Feed = 0,21 mol/l C Dipalmitin, Feed = 0,095 mol/l C Tripalmitin, Feed = 0,015 mol/l C Palmitinsäure, Feed = 0,4 mol/l C Ölsäure, Feed = 2,22 mol/l C Wasser, Feed = 0,28 mol/l	$Y_{\text{Triglycerid}} [\%]$ 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin 1,2-Palmitoyl-3-oleylglycerin Tripalmitin $Y_{\text{Diglycerid}} [\%]$ 1,2-Dipalmitin 1,3-Dipalmitin 1-Oleyl-2-palmitoylglycerin 1-Oleyl-3-palmitoylglycerin $X_{\text{Monopalmitin}} [\%]$ RZA $[\text{kg/m}^3 \text{h}]$ Triglycerid 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin Rückreaktion Monopalmitin zu Tripalmitin $[\%]$ Grad der Acylwanderung $[\%]$ Monopalmitin Dipalmitin Oleylpalmitoylglycerin Permeatstrom $[\text{g/h}]$ C Wasser, Produktstrom $[\text{mol/l}]$	23 16 12 2,7 0,2 2,8 0,1 58 42 19 26 6 11 5 18 keine Ergebnisse	54 52 6 7 61 44 nicht modelliert nicht modelliert nicht modelliert nicht modelliert 2 0,07

Tabelle 7.2: Fortsetzung

Anlagen- komponenten	Fahrweise	Betriebsparameter	Beobachtungsgröße	Experiment	Simulation
Membran- Festbettreaktor	Variation Feed- volumenstrom	$V_{\text{Reaktor}} = 0,84 \text{ l}$ $T_{\text{Reaktor}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$ $\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,5 \text{ l/h}$ $C_{\text{Monopalmitin, Feed}} = 0,16 \text{ mol/l}$ $C_{\text{Dipalmitin, Feed}} = 0,07 \text{ mol/l}$ $C_{\text{Tripalmitin, Feed}} = 0,01 \text{ mol/l}$ $C_{\text{Palmitinsäure, Feed}} = 0,61 \text{ mol/l}$ $C_{\text{Ölsäure, Feed}} = 2,22 \text{ mol/l}$ $C_{\text{Wasser, Feed}} = 0,21 \text{ mol/l}$	$Y_{\text{Triglycerid}} [\%]$ 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin 1,2-Palmitoyl-3-oleylglycerin Tripalmitin $Y_{\text{Diglycerid}} [\%]$ 1,2-Dipalmitin 1,3-Dipalmitin 1-Oleyl-2-palmitoylglycerin 1-Oleyl-3-palmitoylglycerin $X_{\text{Monopalmitin}} [\%]$ RZA $[\text{kg/m}^3\text{h}]$ Triglycerid 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin Rückreaktion Monopalmitin zu Tripalmitin $[\%]$ Grad der Acylwanderung $[\%]$ Monopalmitin Dipalmitin Oleypalmitoylglycerin Permeatstrom $[\text{g/h}]$ $C_{\text{Wasser, Produktstrom}} [\text{mol/l}]$	14 12 15 6,4 0,5 6,0 0,2 55 50 17 25 5 7 4 18 keine Ergebnisse	43 13 57 52 nicht modelliert nicht modelliert nicht modelliert nicht modelliert 2 0,06

Tabelle 7.2: Fortsetzung

Anlagen- komponenten	Fahrweise	Betriebsparameter	Beobachtungsgröße	Experiment	Simulation
Membran- Festbettreaktor	Variation	$V_{\text{Reaktor}} = 0,84 \text{ l}$	$Y_{\text{Triglycerid}} [\%]$		
	Permeatdruck	$T_{\text{Reaktor}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin	13	
		$P_{\text{Permeat}} = 1000 \text{ mbar}$	1,2-Palmitoyl-3-oleylglycerin	12	36
		$\dot{V}_{\text{Feed}} = 0,25 \text{ l/h}$	Tripalmitin	9	
		C Monopalmitin, Feed = 0,18 mol/l			
		C Dipalmitin, Feed = 0,06 mol/l			
		C Tripalmitin, Feed = 0,005 mol/l			
		C Palmitinsäure, Feed = 0,64 mol/l			
		C Ölsäure, Feed = 2,22 mol/l			
		C Wasser, Feed = 0,24 mol/l			
			$Y_{\text{Diglycerid}} [\%]$		
			1,2-Dipalmitin	1,4	
			1,3-Dipalmitin	0,1	
			1-Oleyl-2-palmitoylglycerin	1,4	2
			1-Oleyl-3-palmitoylglycerin	0,1	
			$X_{\text{Monopalmitin}} [\%]$	37	38
			RZA $[\text{kg/m}^3\text{h}]$		
			Triglycerid	23	24
			1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin	9	
			Rückreaktion Monopalmitin		
			Grad der Acylwanderung $[\%]$	16	nicht modelliert
			zu Tripalmitin $[\%]$		
			Monopalmitin	3	nicht modelliert
			Dipalmitin	10	nicht modelliert
			Oleylpalmitoylglycerin	4	nicht modelliert
			Permeatstrom $[\text{g/h}]$	0	0
			C Wasser, Produktstrom $[\text{mol/l}]$	keine Ergebnisse	0,37

7.2.2 Festbettreaktor

Standzeitverhalten bei Ethanolzugabe

In der ersten Reaktionsstufe (Reaktion 1.1 in Abbildung 4.17) wird Ethanol zur Veresterung der freigesetzten Palmitinsäure (Reaktion 1.2 in Abbildung 4.17) zugegeben, um so das Gleichgewicht der Hydrolyse von Tripalmitin auf Seiten der Produkte zu verschieben. Der Einfluß der Ethanolzugabe auf das Standzeitverhalten des Festbettreaktors über einen Zeitraum von 170h ist anhand des Tripalmitinumsatzes bzw. der Mono und Dipalmitinausbeute in Abbildung 7.4 dargestellt. Die Betriebsparameter und weitere Beobachtungsgrößen sind in Tabelle 7.2 zusammengefaßt.

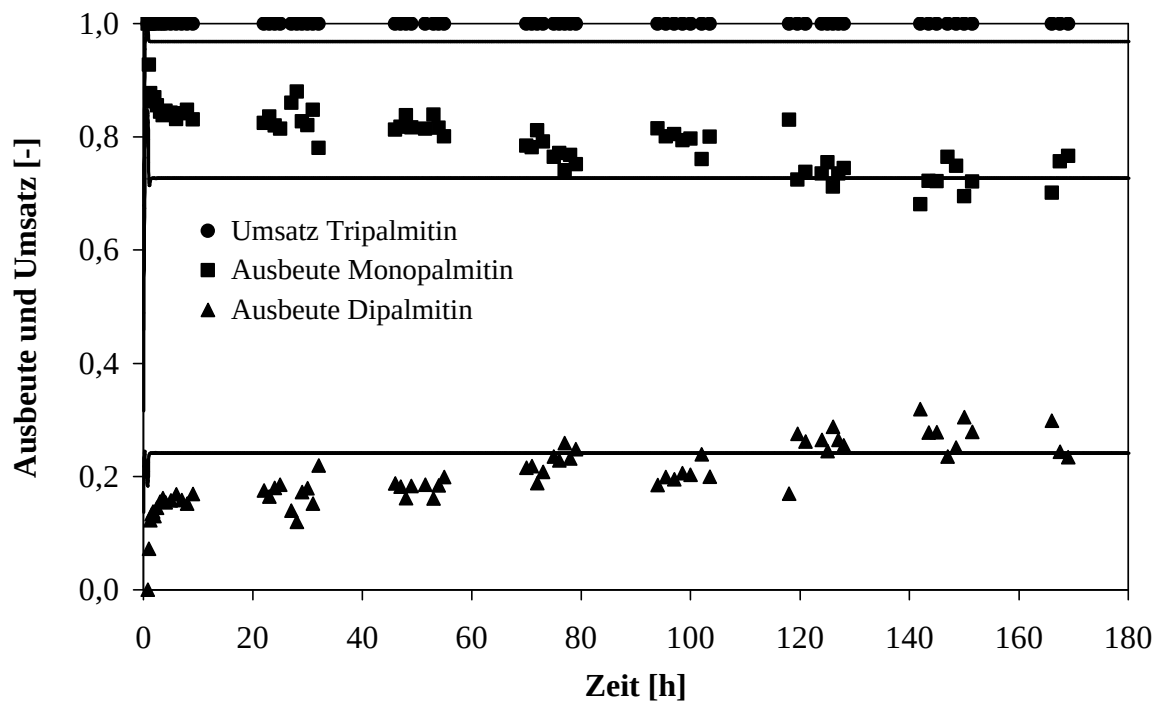


Abbildung 7.4: Standzeitverhaltens des Festbettreaktors bei Ethanolzugabe [Böttinger 2001]
(Punkte: Meßwerte; Linie: Simulation)

Tripalmitin wird während des gesamten Zeitraums vollständig umgesetzt, während im Gegensatz dazu die Ausbeute an Monopalmitin über die Zeit abnimmt. Im Vergleich dazu steigt die Dipalmitinausbeute im Laufe der Zeit an. Die Abnahme der Monopalmitinausbeute bzw. die Zunahme der Dipalmitinausbeute ist auf eine sinkende Umsetzung des Zwischenproduktes Dipalmitin zurückzuführen. Dies wiederum kann mit einer zeitlichen Inaktivierung des Enzyms durch das vorhandene Ethanol begründet werden (Kapitel 4.2.2.3). Allerdings zeigt sich bis zu Ende der Untersuchungen kein Einfluß auf die Tripalmitinumsetzung. Analog zur Abnahme der Monopalmitinausbeute sinkt die Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin. Dagegen bleibt der Grad der Palmitinsäureveresterung über die Dauer der Standzeituntersuchung konstant. Das Ziel, in der nachfolgenden zweiten Reaktionsstufe die Rückreaktion von freigesetzter Palmitinsäure mit Mono- bzw. Dipalmitin zu Di- bzw. Tripalmitin zu vermeiden, kann bei einem Veresterungsgrad von 60% allerdings nicht erreicht werden. Die unerwünschte Acylwanderung von Dipalmitin bleibt über den gesamten Versuchszeitraum konstant bei etwa 18%, während für Monopalmitin keine Acylwanderung auftritt.

In Abbildung 7.4 ist neben den experimentellen Ergebnissen die Simulation des Standzeitverhaltens bei Ethanolzugabe mit dem in Kapitel 7.1.1 aufgestellten Modell dargestellt. Beim simulierten Anfahren des Festbettreaktors ist ein ausgeprägtes Einschwingverhalten der Simulation zu erkennen. Im Gegensatz zu den experimentellen Beobachtungen wird das Tripalmitin nicht vollständig umgesetzt. Ferner weist die Simulation Größen für die Monopalmitin- bzw. Dipalmitinausbeute aus, die den Werten zum Ende der experimentellen Untersuchungen entsprechen. Dies kann auf eine überschätzte Inhibierung des Ethanol bei der Tripalmitinhydrolyse zurückgeführt werden (Gleichungen 4.5 und 4.6 bzw. Tabelle 4.14). Des weiteren kann die zeitliche Abnahme der Monopalmitinausbeute bzw. Zunahme der Dipalmitinausbeute durch die Simulation nicht wiedergegeben werden, da eine Inaktivierung des Enzyms über der Zeit im Modell nicht erfaßt ist. Folglich kann auch die Abnahme der Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin über der Zeit durch die Simulation nicht wiedergegeben werden. Bezüglich des Veresterungsgrades an Palmitinsäure weicht das Ergebnis der Simulation deutlich vom experimentellen Ergebnis ab, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung von Palmitinsäure mit Ethanol im Modell (Gleichung 4.4 bzw. Tabelle 4.13) überschätzt wird. Die Acylwanderung von Mono- bzw. Dipalmitin ist im Modell für den Festbettreaktor nicht berücksichtigt, so daß diese durch die Simulation nicht abgebildet werden kann.

Standzeitverhalten ohne Ethanolzugabe

Abweichend zur Untersuchung des Standzeitverhaltens des Festbettreaktors bei Ethanolzugabe zur Palmitinsäureveresterung wird auf die Zugabe von Ethanol verzichtet, da Ethanol als verantwortliche Komponente für die Enzyminaktivierung erachtet wird. Außerdem beträgt der Grad der Veresterung von freigesetzter Palmitinsäure mit Ethanol zu Palmitinsäureethylester nur etwa 60%, so daß sich die angestrebte Vermeidung der Rückreaktion von Mono- bzw. Dipalmitin mit Palmitinsäure zu Di- bzw. Tripalmitin im nachfolgenden Membran-Festbettreaktor nicht realisieren läßt. Darüber hinaus hat sich bei der Standzeituntersuchung des Membran-Festbettreaktors (Kapitel 7.2.4) herausgestellt, daß die eingesetzte Ölsäure in technischer Reinheit mit Palmitinsäure (etwa 10%) verunreinigt ist. Die Menge an Palmitinsäure, die zusammen mit der Ölsäure dem Membran-Festbettreaktor zugeführt wird, entspricht somit in etwa der Menge an Palmitinsäure aus der Umsetzung von Tripalmitin im Festbettreaktor.

Die Zugabe von Ethanol zur Veresterung der freigesetzten Palmitinsäure im Festbettreaktor hat folglich keinen nennenswerten Effekt auf die Vermeidung der Rückreaktion von Monopalmitin zu Di- bzw. Tripalmitin im nachfolgenden Membran-Festbettreaktor. Vielmehr hat die Ethanolzugabe im Festbettreaktor durch die deutliche Inaktivierung des Enzyms negative Auswirkungen auf die erste Reaktionsstufe.

Das Standzeitverhalten ohne Ethanolzugabe wird im Rahmen der Betriebsparametervariation experimentell untersucht. Abbildung 7.5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Tripalmitinausbeute bzw. Mono- und Dipalmitinausbeute, die Betriebsparameter und weitere Beobachtungsgrößen sind in Tabelle 7.2 aufgeführt.

Es ist deutlich zu erkennen daß bei Abwesenheit von Ethanol keinerlei Enzyminaktivierung über einen Zeitraum von 340h zu erkennen ist. Dies bestätigt die Vermutung der Verantwortlichkeit von Ethanol für die Deaktivierung des Enzyms mit fortschreitender Reaktionszeit.

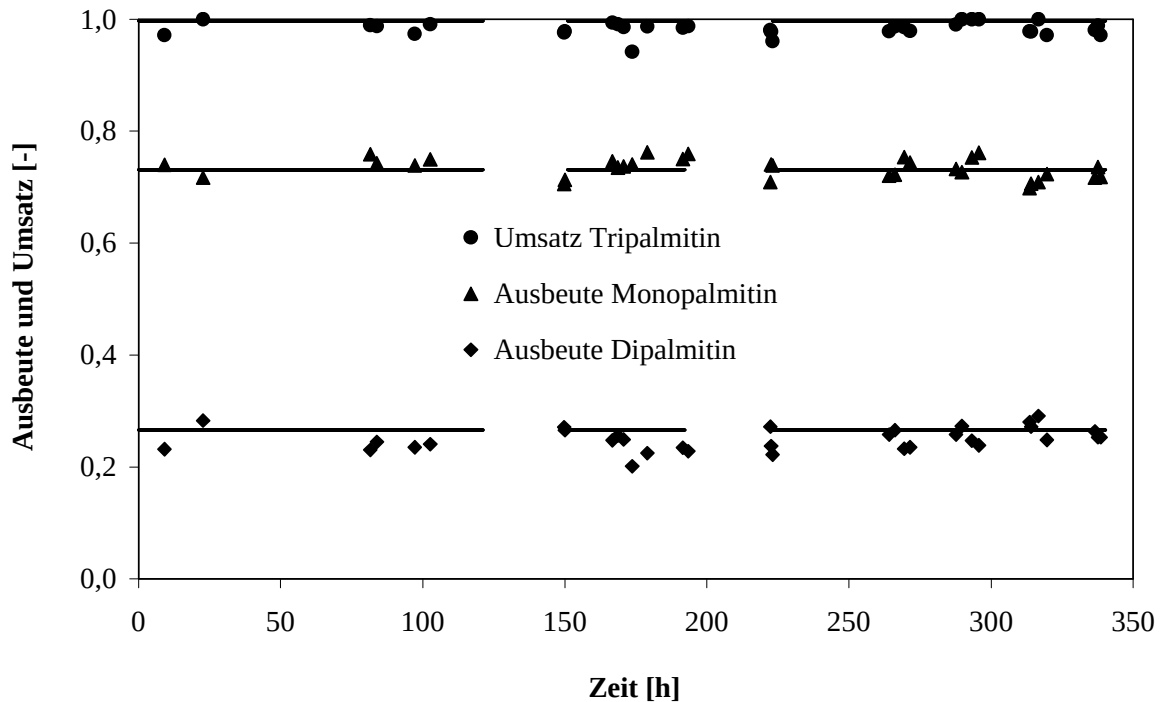


Abbildung 7.5: Standzeitverhaltens des Festbettreaktors ohne Ethanolzugabe
(Punkte: Meßwerte; Linie: Simulation)

Im Vergleich zum Standardbetriebspunkt bei Ethanolzugabe beträgt der Tripalmitinumsatz statt 100% nur noch 98%. Sowohl die Monopalmitinausbeute, als auch die Dipalmitinausbeute bleiben im Gegensatz zur Ethanolzugabe über die Zeit konstant. Die konstanten Werte der Monopalmitinausbeute (73%) bzw. Dipalmitinausbeute (25%) der Standzeituntersuchung ohne Ethanolzugabe entsprechen in etwa den Werten für die Mono- bzw. Dipalmitinausbeute am Ende der Standzeituntersuchung mit Ethanolzugabe ($t = 170\text{h}$). Bei einer gedanklichen Verlängerung des Beobachtungszeitraumes der Standzeituntersuchung mit Ethanolzugabe (170h) auf den Zeitraum der Standzeituntersuchung ohne Ethanolzugabe (340h) würde die Monopalmitinausbeute der Standzeituntersuchung mit Ethanolzugabe vermutlich noch deutlich weiter absinken, und die Dipalmitinausbeute deutlich zunehmen (Abbildung 7.4). Analog dazu verhält es sich mit der Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin. Der Grad der Acylwanderung dagegen ist offensichtlich nicht von der Gegenwart von Ethanol abhängig. Die Simulation des Standzeitverhaltens ohne Ethanolzugabe (Abbildung 7.5) zeigt im Gegensatz zur Simulation des Standzeitverhaltens bei Ethanolzugabe eine sehr gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation. Die Acylwanderung kann durch die Simulation nicht wiedergegeben werden, da diese im Modell des Festbettreaktors nicht erfaßt ist.

Betriebsparametervariation

Ausgehend von einem stationären Standardbetriebspunkt wird im kontinuierlichen Betrieb der Miniplant eine Variation der Betriebsparameter Feedvolumenstrom und Feedkonzentration an Tripalmitin durchgeführt und zunächst nur die stationären Zustände nach jeder Variation betrachtet. Analog zur experimentellen Durchführung der Betriebsparametervariation werden entsprechende Simulationen der Betriebsparametervariation im Festbettreaktor durchgeführt. In Tabelle 7.2 sind die die Betriebsparameter und die Ergebnisse von Experiment und Simulation sowohl für den Standardbetriebspunkt, als auch für die Betriebsparametervariation zusammengefaßt.

Die Verdopplung des Feedvolumenstromes von 0,5 l/h auf 1,0 l/h hat eine Verringerung der Monopalmitinausbeute und einen Anstieg der Dipalmitinausbeute zur Folge, während der Tripalmitinumsatz nahezu konstant bleibt. Im Gegensatz zur Abnahme der Monopalmitinausbeute steigt die Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin um Faktor 1,8 an. Die Verdopplung des Feedvolumenstromes zeigt dagegen keinerlei Einfluß auf den Grad der Acylwanderung.

Die Erhöhung der Feedkonzentration an Tripalmitin um Faktor 1,5 von 0,12 mol/l auf 0,18 mol/l hat eine Abnahme der Monopalmitinausbeute und eine Zunahme der Dipalmitinausbeute bei konstantem, nahezu vollständigem Tripalmitinumsatz zur Folge. Gleichzeitig steigt, trotz Abnahme der Monopalmitinausbeute die Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin. Analog zur Variation des Feedvolumenstromes zeigt auch die Variation der Feedkonzentration an Tripalmitin keinen Einfluß auf den Grad der Acylwanderung.

Ein Vergleich von Simulation und Experiment zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der stationären Ergebnisse der Betriebsparametervariation. Lediglich der Grad der Acylwanderung kann von der Simulation nicht wiedergegeben werden, da die Acylwanderung von Mono- bzw. Dipalmitin im Modell nicht erfaßt ist.

7.2.3 Pervaporationsmodul

Standardbetriebspunkt bei Ethanolzugabe im Festbettreaktor (Reaktionsstufe 1)

In Kapitel 5.2.1 wurde das Standzeitverhalten der Membran bezüglich der Abtrennung von Aceton bereits untersucht. Dabei blieb aber die Frage nach dem Permeatflußverhalten von Ethanol und Wasser offen. Im folgenden wird diese Frage geklärt, in dem das Pervaporationsmodul beim Standardbetriebspunkt in den stationären Zustand gefahren wird und entsprechende Untersuchungen bezüglich des Ethanol- bzw. Wassergehaltes im Permeat bzw. Retentat durchgeführt werden. Des weiteren wird mit den Parametern des Standardbetriebspunktes eine Simulation durchgeführt.

In Tabelle 7.2 sind die Betriebsparameter für den Standardbetriebspunkt – die Zusammensetzung des Feedstroms des Pervaporationsmoduls entspricht dem des Produktstroms des Festbettreaktors bei Ethanolzugabe (Kapitel 7.2.2.1) – und die Ergebnisse aus Experiment und Simulation zusammengefaßt.

Ein Vergleich von Experiment und Simulation in Tabelle 7.2 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse für die Konzentrationen der Komponenten im Retentat.

Durch Bilanzierung der zu- und abfließenden Massenströme des Pervaporationsmoduls wird experimentell ein über den gesamten Beobachtungszeitraum konstanter, mittlerer Massenstrom an Permeat von 350 g/h ermittelt.

Die Simulation ergibt einen Massenstrom an Aceton von 330 g/h über die Gesamtmembranfläche. Der Unterschied zwischen den Massenströmen aus Experiment und Simulation ist durch die Vernachlässigung des transmembranen Stoffstroms an Ethanol und Wasser in der Simulation zu erklären.

Darüber hinaus wird die Konzentration an Ethanol und Wasser im Permeat- und Retentatstrom mittels geeigneter Analysenmethoden ermittelt. Im Retentatstrom kann mittels der gaschromatographischen Ethanolbestimmung (Kapitel 3.3.2) kein Ethanol nachgewiesen werden, daraus folgt eine nahezu vollständige Abtrennung des Ethanols durch die Pervaporation. Die Untersuchung des Wassergehaltes im Retentatstrom mittels der Bestimmungsmethode nach *Karl Fischer* (Kapitel 3.4.2) schlägt fehl, da Nebenreaktionen mit den Stoffkomponenten im Retentat auftreten und somit kein Endpunkt der Titration gefunden werden kann.

Aus der vollständigen Ethanolabtrennung bzw. der Wasserkonzentration im Permeatstrom von 0,81 mol/l läßt sich für den Retentatstrom des Pervaporationsmoduls die Ethanol-

konzentration zu 0 mol/l und die Wasserkonzentration zu 0,68 mol/l berechnen. Daraus ergibt sich ein transmembraner Massenstrom an Ethanol von etwa 8 g/h und ein Massenstrom an Wasser von etwa 6,5 g/h

Da bei der Stofftransportuntersuchung der Lösemittelabtrennung in Kapitel 5.2 die Permeation von Ethanol und Wasser über die Pervaporationsmembran vernachlässigt wurde, kann folglich die Ethanol- und Wasserkonzentration im Permeatstrom mittels Simulation nicht nachvollzogen werden.

Im stationären Zustand des Standardbetriebspunktes wird experimentell ein Acetongehalt von 29 g/g_{gesamt}, im Vergleich dazu ergibt die Simulation des Pervaporationsmoduls für den Acetongehalt einen Wert von 22 g/g_{gesamt}.

Betriebsparametervariation

Die experimentelle Variation der Betriebsparameter für das Pervaporationsmodul kann nicht durchgeführt werden, da die Membran beim erneuten Anfahren der Miniplant mechanisch beschädigt wurde. Eine Ersatzmembran konnte aufgrund von Lieferschwierigkeiten des Herstellers nicht beschafft werden.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß neben der chemischen Beständigkeit auch die mechanische Stabilität der Membran von außerordentlicher Bedeutung für den Einsatz eines Pervaporationsverfahrens bei der großtechnischen Realisierung eines Verfahrens ist. Ferner ist mit großer Sorgfalt auf eine ständige Verfügbarkeit der Membran zu achten, auch über Jahre hinweg.

Im Folgenden werden nur die Simulationsergebnisse für die stationären Zustände der Betriebsparametervariation, ausgehend von einem Standardbetriebspunkt ohne Ethanolzugabe im Festbettreaktor (Reaktionsstufe 1), betrachtet. Die Betriebsparameter und die Ergebnisse der Simulation sind sowohl für den Standardbetriebspunkt, als auch für die Betriebsparametervariation in Tabelle 7.2 zusammengefaßt.

Eine Verdopplung des Feedvolumenstromes von 0,5 l/h auf 1,0 l/h hat eine Halbierung der Konzentrationen der Komponenten im Retentat zur Folge, da sich gleichzeitig, aufgrund der kürzeren Verweilzeit, der Acetongehalt im Retentat verdreifacht hat. Der Permeatstrom an Aceton steigt, da aufgrund der kürzeren Verweilzeit der mittlere Acetongehalt entsprechend ansteigt und so der vom Acetongehalt abhängige transmembrane Stofffluß an Aceton.

Die Absenkung der Feedtemperatur um 10°C bewirkt eine Zunahme des Acetongehaltes im Retentatstrom auf nahezu den doppelten Gehalt, da der transmembrane Stofffluß an Aceton mit der um 10°C erniedrigten Feedtemperatur abnimmt. Aufgrund des höheren Acetongehalts im Retentat nehmen die Konzentrationen der Komponenten im Feed ab.

Die Erhöhung des Permeatdruckes auf Atmosphärendruck (1000 mbar) ist gleichbedeutend mit einem Abschalten der Vakuumpumpe. Es tritt kein transmembraner Massenstrom an Aceton auf, da der Permeatdruck mit 1000 mbar größer als der Dampfdruck von Aceton bei 50°C ist (Gleichung 5.5). Demzufolge entsprechen der Acetongehalt und die Konzentrationen der Komponenten im Retentat denen im Feedstrom.

7.2.4 Membran-Festbettreaktor

Standzeitverhalten bei Ethanolzugabe im Festbettreaktor (Reaktionsstufe 1)

Für die Untersuchung des Standzeitverhaltens des Membran-Festbettreaktors der zweiten Reaktionsstufe wird der Produktstrom des Festbettreaktors (Reaktionsstufe 1) aus dessen Standzeitverhaltensuntersuchung mit Ethanolzugabe zur Palmitinsäureveresterung (Kapitel 7.2.2.1) durch kontinuierliche Pervaporation (Kapitel 7.2.3) aufkonzentriert, anschließend mit dem Ölsäurestrom vermischt und dem Membran-Festbettreaktor zugeführt.

Aufgrund von Acylwanderung und auftretender Nebenreaktionen (Kapitel 4.2.1.3) entsteht ein Diglyceridgemisch aus den Produkten 1,2(3)-Dipalmitin und 1-Oleyl-2(3)-palmitoylglycerin bzw. ein Triglyceridgemisch aus dem Wertprodukt 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin, dem Ausgangssubstrat Tripalmitin und 1,2-Palmitoyl-3-oleylglycerin. Da in der Simulation des Membran-Festbettreaktors die Entstehung dieser Di- bzw. Triglyceride nicht betrachtet wird, wird im Folgenden das Di- bzw. Triglyceridgemisch zusammengefaßt betrachtet.

In Tabelle 7.2 sind die Betriebsparameter und die Ergebnisse aus Experiment und Simulation zusammengefaßt. Abbildung 7.6 zeigt das Standzeitverhalten des Membran-Festbettreaktors über einen Zeitraum von 120h anhand des Monopalmitinumsatzes bzw. der Di- und Triglyceridausbeuten.

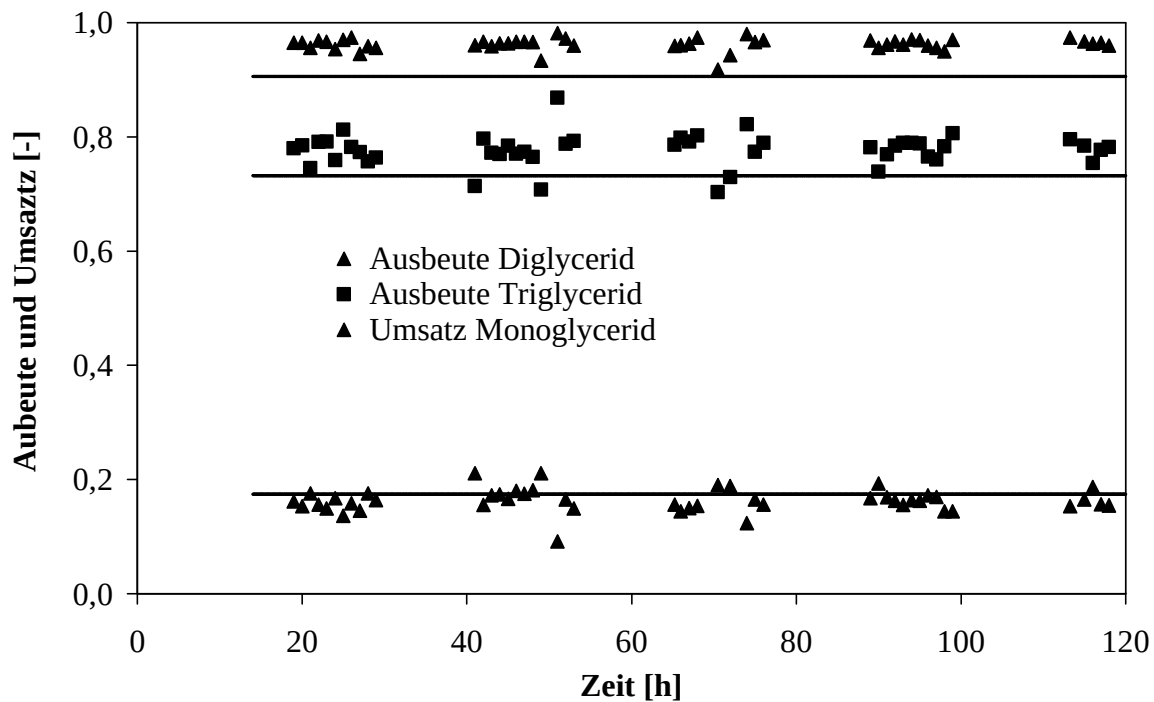


Abbildung 7.6: Monopalmitinumsatz und Di- bzw. Triglyceridausbeute für die Untersuchung des Standzeitverhaltens des Membran-Festbettreaktors (Punkte: Meßwerte; Linie: Simulation)

Sowohl für den Monopalmitinumsatz, als auch für die Di- bzw. Triglyceridausbeute ist keine Abnahme über den gesamten Zeitraum zu erkennen. Im Vergleich zum Festbettreaktor (Reaktionsstufe 1) wird das Enzym während der Dauer der Standzeituntersuchung nicht inaktiv, was auf die Abwesenheit von Ethanol zurückzuführen ist. Analog zur Triglyceridausbeute bleibt auch die Raum-Zeit-Ausbeute des Membran-Festbettreaktors an Triglycerid konstant. Unter Berücksichtigung eines Gehalts an 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin von 73% im Triglyceridgemisch ergibt für die Raum-Zeit-Ausbeute an 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin etwa $19 \text{ kg/m}^3 \text{ h}$.

Die Rückreaktion von Monopalmitin zu Tripalmitin ist auf die hohe Palmitinsäurekonzentration im Reaktionsgemisch zurückzuführen. Die hohe Palmitinsäurekonzentration im Feed ist sicherlich zum einen auf den unvollständigen Umsatz von Palmitinsäure zu Palmitinsäureethylester im Festbettreaktor der ersten Reaktionsstufe zurückzuführen, zum anderen aber im wesentlichen auf die sehr starke Verunreinigung der eingesetzten Ölsäure (technische Reinheit) mit Palmitinsäure zu etwa 10%. Der Grad der unerwünschte Acylwanderung bleibt über den gesamten Zeitraum konstant und beträgt bei Monopalmitin etwa 13%, bei Dipalmitin etwa 12% und bei Oleylpalmitoylglycerin etwa 19%.

Durch Bilanzierung der zu- und abfließenden Massenströme des Membran-Festbettreaktors kann ein über den gesamten Zeitraum nahezu konstanter Permeatstrom von 18 g/h festgestellt werden. Diese Beobachtung und der konstante Monopalmitinumsatz bzw. die konstante Triglyceridausbeute lassen auf keinerlei Veränderung der Membranleistung schließen. Dieses Standzeitverhalten der Membran steht auch im Einklang mit den Beobachtungen in Kapitel 5.3.1. Die Untersuchung des Wassergehaltes im Produktstrom des Membran-Festbettreaktors mittels der Bestimmungsmethode nach *Karl Fischer* (Kapitel 3.4.2) schlägt fehl, da Nebenreaktionen mit Komponenten des Produktstroms auftreten und somit kein Endpunkt der Titration gefunden werden kann. Die angestrebte Untersuchung des Permeatstroms bezüglich des Acetongehalts (Kapitel 5.3.1) schlägt ebenfalls fehl, da die anfallende Menge an Permeat zu gering ist und als Dampf vollständig über die Vakuumpumpe abgezogen wird.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus Experiment und Simulation (Tabelle 7.2) zeigt eine weitgehend gute Übereinstimmung. Die Berechnung der Raum-Zeit-Ausbeute an 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin durch die Simulation kann nicht erfolgen, da Acylwanderung und Nebenreaktionen im Modell zur Simulation des Membran-Festbettreaktors nicht erfaßt sind und das Triglyceridgemisch zusammengefaßt betrachtet wird. Ebenso ist die Rückreaktion von Palmitinsäure mit Mono- bzw. Dipalmitin zu Di- bzw. Tripalmitin im Modell nicht berücksichtigt. Die sehr deutliche Abweichung des Permeatstroms aus Experiment und Simulation resultiert daraus, daß der transmembrane Acetonstrom im Modell zur Simulation des Stofftransportes an Wasser über die Membran (Kapitel 5.3.1 bzw. 5.3.2) nicht berücksichtigt ist.

Betriebsparametervariation

In Analogie zur Betriebsparametervariation beim Festbettreaktor (Reaktionsstufe 1) wird ausgehend von einem stationären Standardbetriebspunkt eine Variation der Betriebsparameter durchgeführt und zunächst nur die stationären Zustände nach jeder Variation betrachtet. Zum Vergleich wird vor und nach jeder Parametervariation der Membran-Festbettreaktor mit den Parametern des Standardbetriebspunktes gefahren und der stationäre Zustand betrachtet. Die Durchführung der experimentellen Betriebsparametervariation erfolgt abgetrennt vom vorgeschalteten Pervaporationsmodul zur Lösemittelabtrennung, da die Membran des Moduls durch mechanische Belastung beschädigt wurde (Kapitel 7.2.3.2) und ersatzweise nicht beschafft werden konnte. Anstelle dessen erfolgt die angestrebte Aufkonzentrierung des Stoffstromes durch vollständige Verdampfung des Lösemittels Aceton in einem Rotationsverdampfer, dabei wird auch das enthaltene Wasser nahezu vollständig mitverdampft. Im Anschluß wird das verfestigte Stoffgemisch mit Aceton wieder aufgelöst, und der entsprechende Wassergehalt durch Zugabe von Wasser eingestellt. Entsprechend der Variation der Betriebsparameter werden Simulationen durchgeführt. Im Folgenden werden nur die Ergebnisse der stationären Zustände für die Parametervariation aus Experiment und Simulation betrachtet (Tabelle 7.2).

Die Variation der Feedkonzentration an Ölsäure von 2,22 mol/l nach 1,72 mol/l erfolgt durch Halbierung des Massenstroms an Ölsäure im Feed von 180 g/h auf 90 g/h. Daraus resultiert auch eine Veränderung der Konzentrationen der übrigen Feedkomponenten. Die Ausbeute an Triglycerid steigt trotz der Verringerung der Ölsäurekonzentration, da durch Halbierung des Massenstroms an Ölsäure die Verweilzeit steigt. Im Gegensatz zur Triglyceridausbeute fällt aufgrund der längeren Verweilzeit die Diglyceridausbeute, während der Monopalmitinumsatz nahezu konstant bleibt. Trotz der größeren Verweilzeit nimmt die Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid bzw. 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin zu. Die Rückreaktion von Monopalmitin zu Tripalmitin bleibt dabei nahezu konstant. Gleichzeitig nimmt die Acylwanderung von Monopalmitin deutlich zu, während die Acylwanderung von Dipalmitin abnimmt und die von Oleylpalmitoylglycerin nahezu konstant bleibt. Der Vergleich des Permeatstroms mit dem Standardbetriebspunkt zeigt keinerlei Beeinflussung durch die Ölsäurekonzentration.

Die Erhöhung der Feedkonzentration an Monopalmitin um Faktor 1,2 von 0,18 mol/l auf 0,21 mol/l bewirkt einen Rückgang der Triglyceridausbeute, analog dazu nehmen die Dipalmitinausbeute und der Monopalmitinumsatz ab.

Trotz der Abnahme der Triglyceridausbeute steigt die Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid an. Dagegen nimmt die Raum-Zeit-Ausbeute an 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin ab, da der Anteil des 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerins am Triglyceridgemisch sinkt. Die Rückreaktion von Monopalmitin zu Tripalmitin nimmt um mehr als Faktor 2 zu.

Der Grad der Acylwanderung von Monopalmitin und Oleylpalmitoylglycerin bleibt nahezu konstant, während die Acylwanderung von Dipalmitin steigt. Ebenso wie die obige Variation der Betriebsparameter Feedvolumenstrom und Feedkonzentration an Ölsäure hat die Erhöhung der Feedkonzentration an Monopalmitin keinen Einfluß auf den Permeatstrom.

Die Verdopplung des Feedvolumenstromes von 0,25 l/h auf 0,5 l/h bewirkt, aufgrund der um Faktor 2 kürzeren Verweilzeit, eine Reduzierung der Ausbeute an Triglycerid. Analog dazu fällt der Monopalmitinumsatz, während die Diglyceridausbeute nahezu konstant bleibt. Trotz der Abnahme der Triglyceridausbeute steigt die Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid. Dagegen fällt die Raum-Zeit-Ausbeute an 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin, da der Anteil des 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerins an der gesamten Triglyceridausbeute fällt, während der Anteil an Tripalmitin steigt. Die Rückreaktion von Monopalmitin zu Tripalmitin steigt durch die Verdopplung des Feedvolumenstromes etwa um Faktor 2. Die Acylwanderung von Mono- und Dipalmitin sowie von Oleylpalmitoylglycerin bleibt bei Verdopplung des Feedvolumenstromes nahezu konstant. Analog zur Halbierung des Massenstroms an Ölsäure im Feed ergibt sich für die Verdopplung des Feedvolumenstromes keinerlei Einfluß auf den transmembranen Permeatstrom im Membran-Festbettreaktor der zweiten Reaktionsstufe.

Der Einfluß des Permeatdruckes auf die Wasserabtrennung wird durch Abschalten der Vakuumpumpe und durch Druckausgleich des Wasserkondensators mit der Umgebung untersucht. Bei dem so eingestellten Umgebungsdruck von etwa 1000mbar ist keine Wasserabtrennung durch Pervaporation zu erwarten. Das Abschalten der Vakuumpumpe des Membran-Festbettreaktors, und der damit verbundenen Erhöhung des Permeatdruckes von 50 mbar auf 1000mbar verursacht einen Rückgang der Triglyceridausbeute, der Dipalmitinausbeute und des Monopalmitinumsatz. Der Grund für diesen Rückgang von Ausbeute und Umsatz ist der Anstieg der Wasserkonzentration aufgrund der fehlenden Wasserabtrennung

durch Pervaporation und der damit verbundenen Verschiebung der Gleichgewichtslagen der entsprechenden Reaktionen (Kapitel 4.2.2.4).

Da die Triglyceridausbeute fällt sinkt auch die Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid. Analog zur Abnahme der Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid fällt auch die Raum-Zeit-Ausbeute an 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin, da der Anteil des 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerins am Triglyceridgemisch sinkt. Die Rückreaktion von Monopalmitin zu Tripalmitin nimmt leicht zu. Der Grad der Acylwanderung von Monopalmitin und Oleylpalmitoylglycerin nimmt ab, während im Gegensatz dazu die Acylwanderung von Dipalmitin steigt. Da im Permeatraum des Membran-Festbettreaktors kein Vakuum angelegt ist ergibt sich auch kein transmembraner Permeatstrom.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus Experiment und Simulation (Tabelle 7.2) zeigt für alle Betriebsparametervariationen eine weitgehend gute Übereinstimmung. Die Berechnung der Raum-Zeit-Ausbeute an 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin durch die Simulation kann nicht erfolgen, da Acylwanderung und Nebenreaktionen im Modell zur Simulation des Membran-Festbettreaktors nicht erfaßt sind und das Triglyceridgemisch zusammengefaßt betrachtet wird. Ebenso ist die Rückreaktion von Monopalmitin zu Tripalmitin im Modell nicht berücksichtigt. Die sehr deutliche Abweichung des Permeatstroms aus Experiment und Simulation resultiert daraus, daß der transmembrane Acetonstrom im Modell zur Simulation des Stofftransportes an Wasser über die Membran (Kapitel 5.3.1.3 bzw. 5.3.2) nicht berücksichtigt ist.

7.3 Experimentelle Beobachtung und Simulation des dynamischen Verhaltens der Anlage

In Kapitel 7.2 wurde für die Betriebsparametervariation ein Vergleich der stationären Zustände aus Experiment und Simulation durchgeführt. Im folgenden erfolgt eine Betrachtung der dynamischen Übergänge von einem stationären Betriebspunkt in den Nächsten sowohl für die Experimente, als auch für die Simulation.

Die Simulation des dynamischen Verhaltens der Anlage ist von grundlegender Bedeutung für die Analyse des Anfahrverhaltens und für die Lösung regeltechnischer Problemstellungen bei Betriebsstörungen.

7.3.1 Festbettreaktor

Das dynamische Verhalten des Festbettreaktors auf Änderungen des Feedvolumenstromes und der Feedkonzentration an Tripalmitin ist in Abbildung 7.7 beispielhaft für die Monopalmitinkonzentration zusammengefaßt. Eine detaillierte Diskussion der einzelnen Parametervariation folgt im Anschluß.

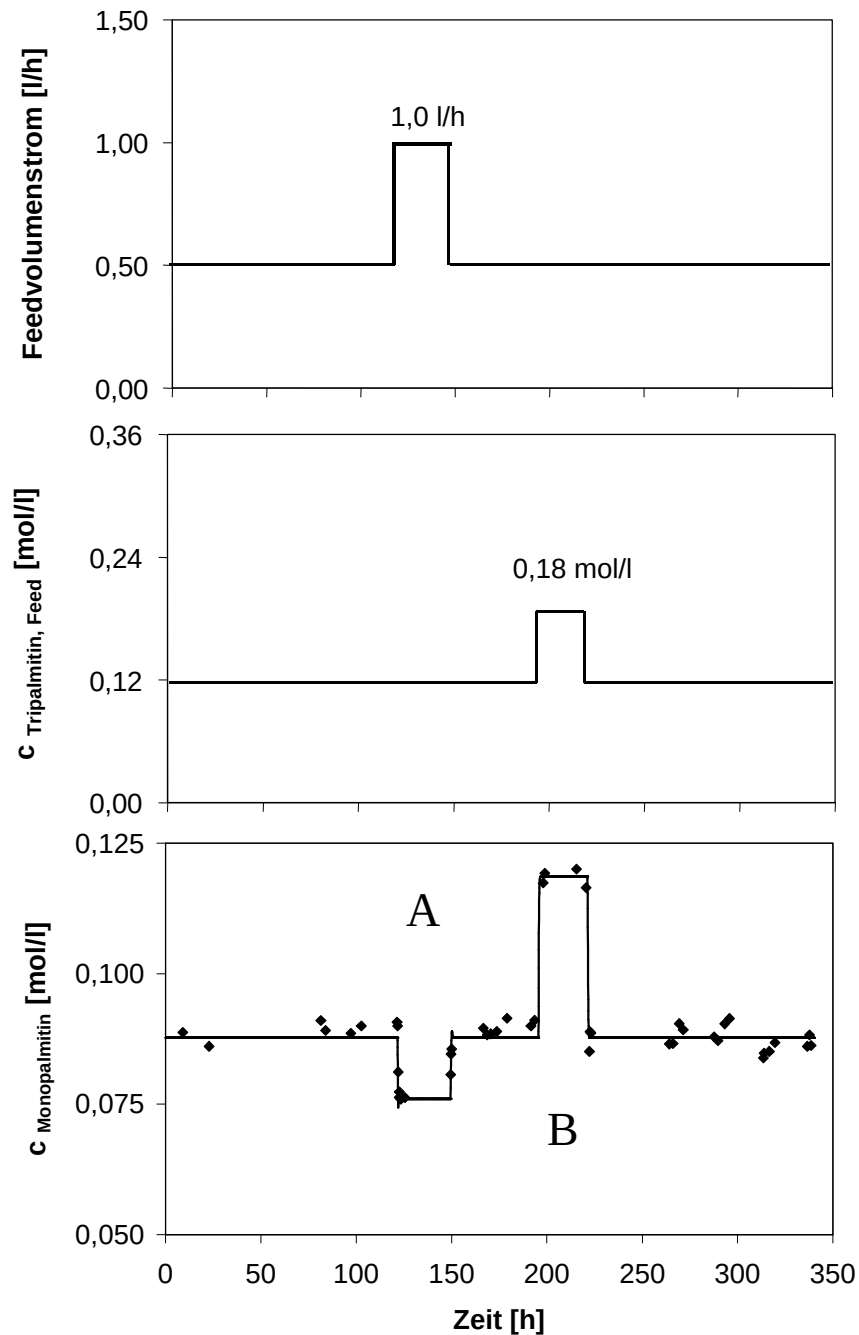


Abbildung 7.7: Übersicht des dynamischen Verhaltens des Festbettreaktors bei Betriebsparametervariation (Punkte: Meßwerte; Linie: Simulation)

Zunächst erfolgt ein stationärer Betrieb des Festbettreaktors mit den Standardbetriebsbedingungen über einen Zeitraum von 121,7 h. Anschließend erfolgt die Verdopplung des Volumenstroms von 0,5 l/h auf 1,0 l/h und eine Beobachtung des Reaktorverhaltens bis zum Zeitpunkt 149,5 h. Zum Vergleich, ob der stationäre Betriebspunkt der Standardeinstellung wieder erreicht werden kann, wird der Reaktor mit den Standardbetriebsparametern im Zeitraum von 149,5 h bis 194,9 h betrieben. Die Variation der Feedkonzentration an Tripalmitin von 0,12 mol/l auf 0,18 mol/l erfolgt im Zeitraum von 194,9 h bis 220,6 h. Anschließend erfolgt wiederum eine Rückstellung der Betriebsbedingungen auf die Standardwerte und eine Beobachtung des Reaktorverhaltens bis zum Zeitpunkt 340h.

Es ist deutlich zu erkennen, daß der Festbettreaktor nach Rückstellung auf den Standardbetriebspunkt den gleichen stationären Zustand erreicht. Dieser stationäre Zustand des Standardbetriebspunktes ist auch keiner zeitabhängigen Enzyminaktivierung unterworfen, da kein Ethanol im Feed zugegeben wird (Kapitel 7.2.2).

Im Folgenden wird die Dynamik der Betriebsparametervariation im Detail für jede einzelne Betriebsparametervariation diskutiert.

Variation des Feedvolumenstromes

In Abbildung 7.8 ist der Zeitbereich der Erhöhung des Feedvolumenstromes von 0,5 l/h auf 1,0 l/h zur besseren Darstellung der Dynamik aus Abbildung 7.7 vergrößert dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß die Antwort auf die Verdopplung des Feedvolumenstromes in Form der Monopalmitinkonzentration am Reaktorausgang sowohl für Experiment, als auch für Simulation sofort erfolgt. Da im Reaktormodell keine Druckgradienten entlang des Reaktors berücksichtigt sind, wirkt sich die Volumenstromänderung in Form von Veränderung der Verweilzeit ohne Zeitverzögerung auf die Stoffumsetzung und somit auf die Monopalmitinkonzentration am Reaktorausgang aus.

Die Beschreibung des dynamischen Verhaltens des Festbettreaktors auf die Erhöhung des Feedvolumenstromes durch das Modell zeigt im Wesentlichen eine gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation. Dagegen deutet das Unter- bzw. Überschwingen am Beginn bzw. Ende der Volumenstromvariation auf eine ausgeprägte Schwäche der Numerik des Prozeßsimulators *AspenCustomModeler* ä (Kapitel 7.1.4) hin.

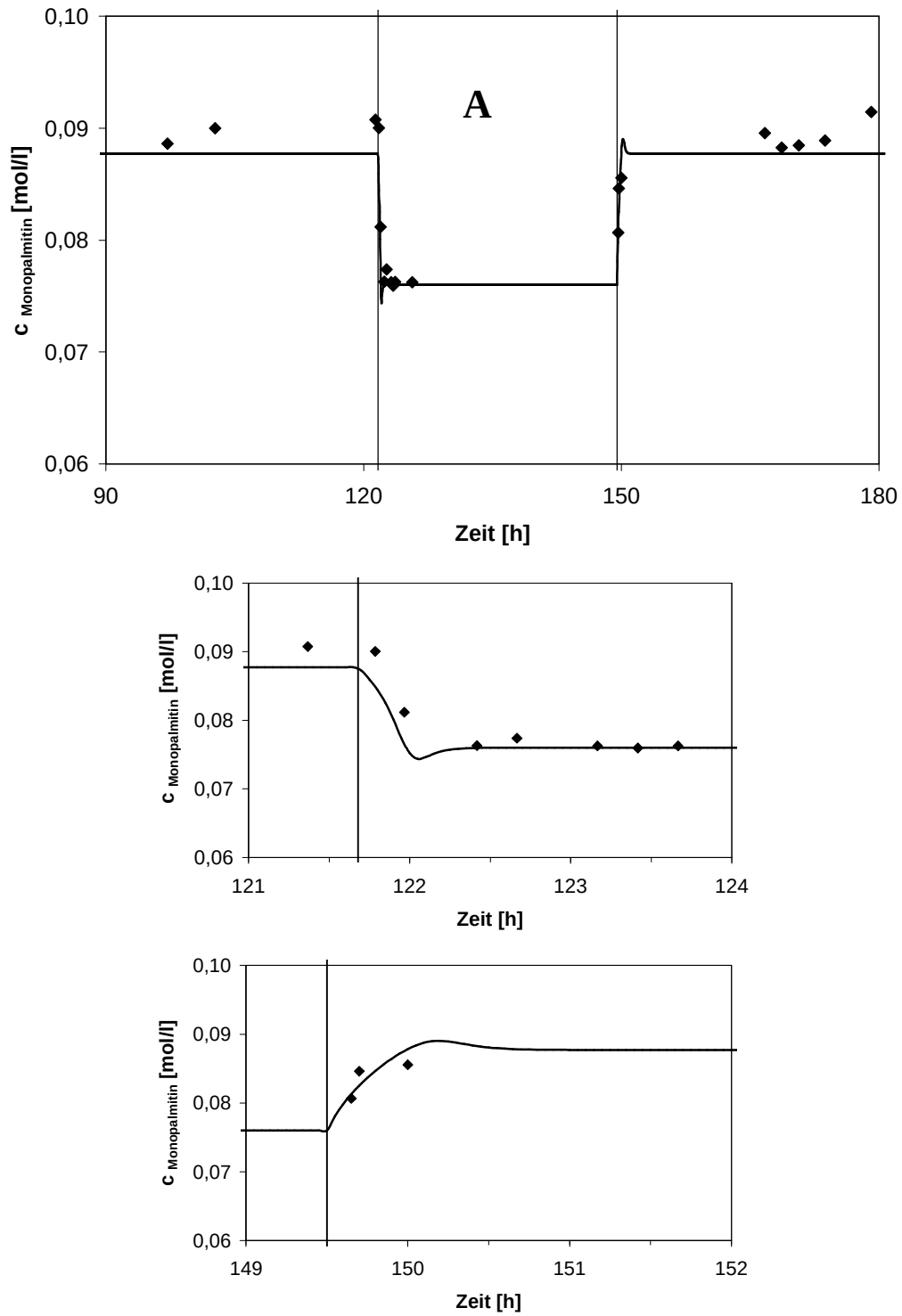


Abbildung 7.8: Dynamisches Verhalten des Festbettreaktors bei Variation des Feedvolumenstromes (Punkte: Meßwerte; Linie: Simulation)

Variation der Feedkonzentration an Tripalmitin

Analog zur Variation des Feedvolumenstromes wird der Zeitbereich der Erhöhung der Feedkonzentration an Tripalmitin von 0,12 mol/l auf 0,18 mol/l aus Abbildung 7.7 vergrößert:

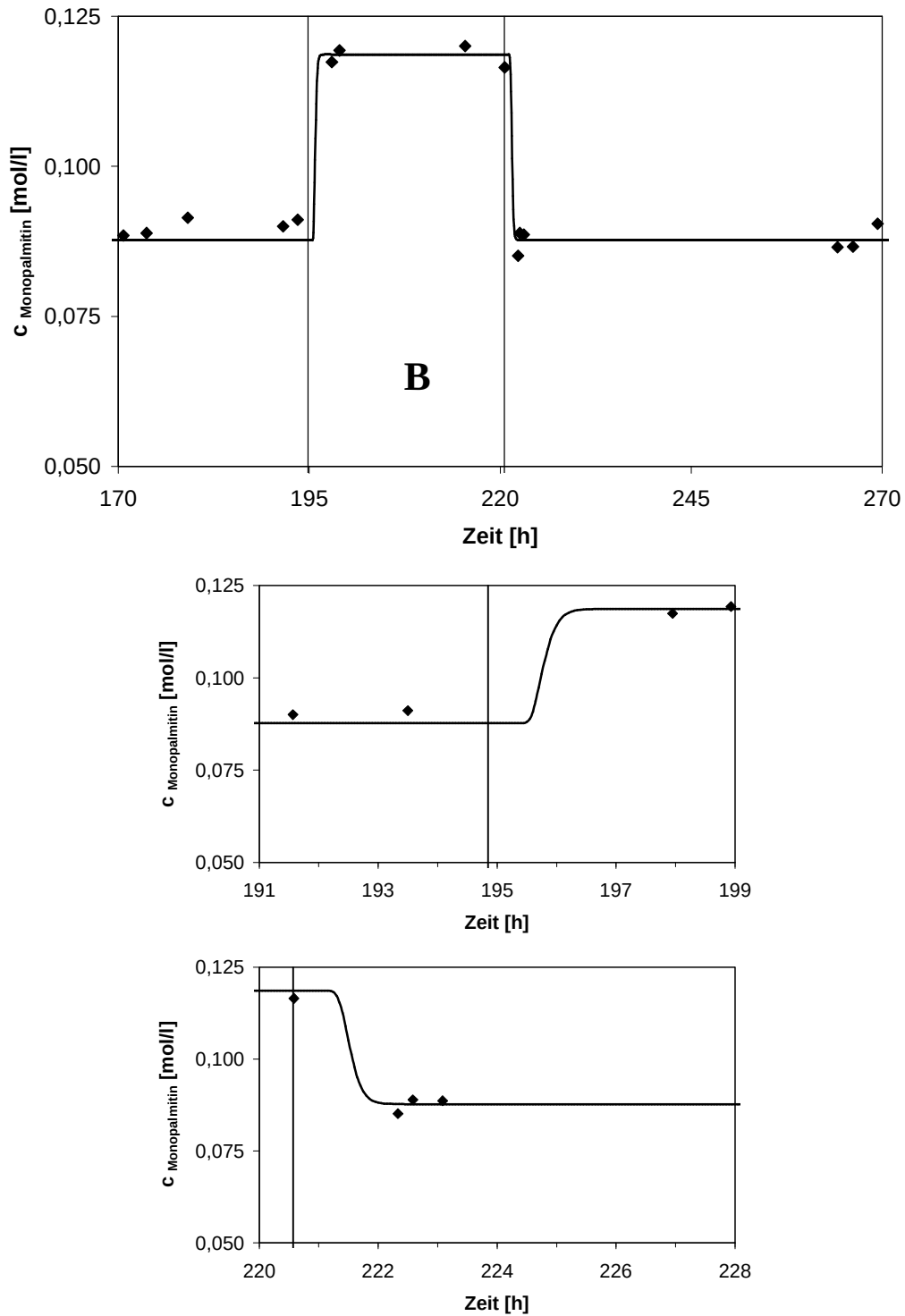


Abbildung 7.9: Dynamisches Verhalten des Festbettreaktors bei Variation der Feedkonzentration an Tripalmitin (Punkte: Meßwerte; Linie: Simulation)

Die Erhöhung der Feedkonzentration an Tripalmitin von 0,12 mol/l auf 0,18 mol/l wirkt sich aufgrund des Verweilzeitverhaltens des Festbettreaktors (Kapitel 6.2.4.1) nicht sofort auf die Monopalmitinkonzentration am Reaktorausgang aus. Ein Vergleich von Experiment und Simulation für das dynamischen Verhalten des Festbettreaktors auf die Erhöhung der Konzentration an Tripalmitin im Feed zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse von Experiment und Simulation.

7.3.2 Membran-Festbettreaktor

Das dynamische Verhalten des Membran-Festbettreaktors auf Änderungen der Betriebsparameter ist in Abbildung 7.13 beispielhaft für die Triglyceridkonzentration zusammengefaßt.

Zunächst erfolgt ein stationärer Betrieb des Membran-Festbettreaktors mit den Standardbetriebsbedingungen über einen Zeitraum von 25,4h. Anschließend erfolgt die Variation der Feedkonzentration an Ölsäure von 2,22 mol/l auf 1,72 mol/l im Zeitraum von 25,4h bis 50,3h. Zum Vergleich, ob der stationäre Betriebspunkt der Standardeinstellung wieder erreicht werden kann, wird der Reaktor mit den Standardbetriebsparametern im Zeitraum von 50,2h bis 73,6h betrieben. Die Variation der Feedvolumenstromes von 0,25 l/h auf 0,5 l/h erfolgt im Zeitraum von 73,6h bis 98,5h. Anschließend erfolgt wiederum eine Rückstellung der Betriebsbedingungen auf die Standardwerte und eine Beobachtung des Reaktorverhaltens bis zum Zeitpunkt 121,4h, bevor im Zeitraum von 121,4h bis 142,6h die Feedkonzentration an Monopalmitin von 0,18 mol/l auf 0,21 mol/l variiert wird. Zum Schluß wird nach einer Rückstellung des Membran-Festbettreaktors auf die Standardbetriebsbedingungen der Permeatdruck im Zeitraum von 151,4h bis 171,3h von 50mbar auf 1000 mbar (Umgebungsdruck) erhöht.

In Abbildung 7.13 ist deutlich zu erkennen, daß der Membran-Festbettreaktor nach Rückstellung auf den Standardbetriebspunkt den gleichen stationären Zustand erreicht.

Im Folgenden wird die Dynamik der Betriebsparametervariation im Detail für jede einzelne Variation diskutiert.

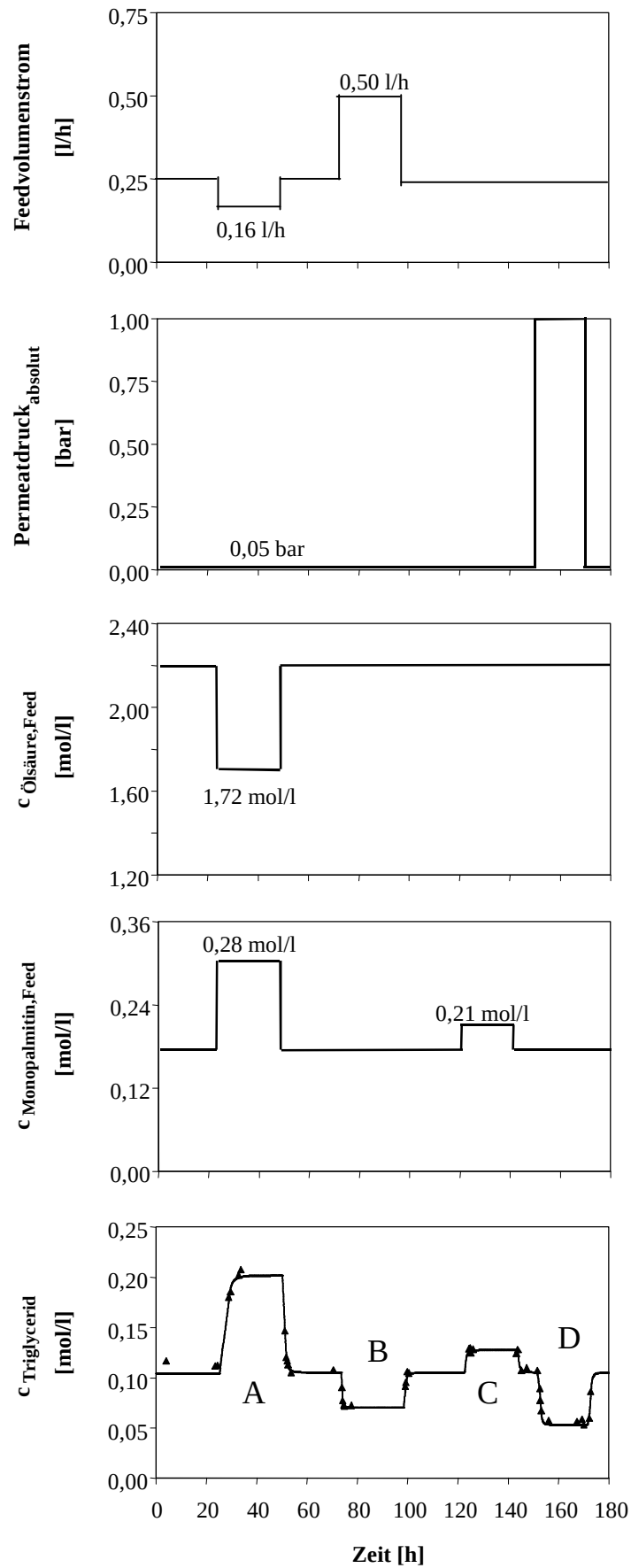


Abbildung 7.13: Übersicht des dynamischen Verhaltens des Membran-Festbettreaktors bei Betriebsparametervariation (Punkte: Meßwerte; Linie: Simulation)

Variation der Feedkonzentration an Ölsäure

Die Variation der Feedkonzentration an Ölsäure von 2,22 mol/l auf 1,72 mol/l aus Abbildung 7.13 ist in Abbildung 7.14 vergrößert dargestellt.

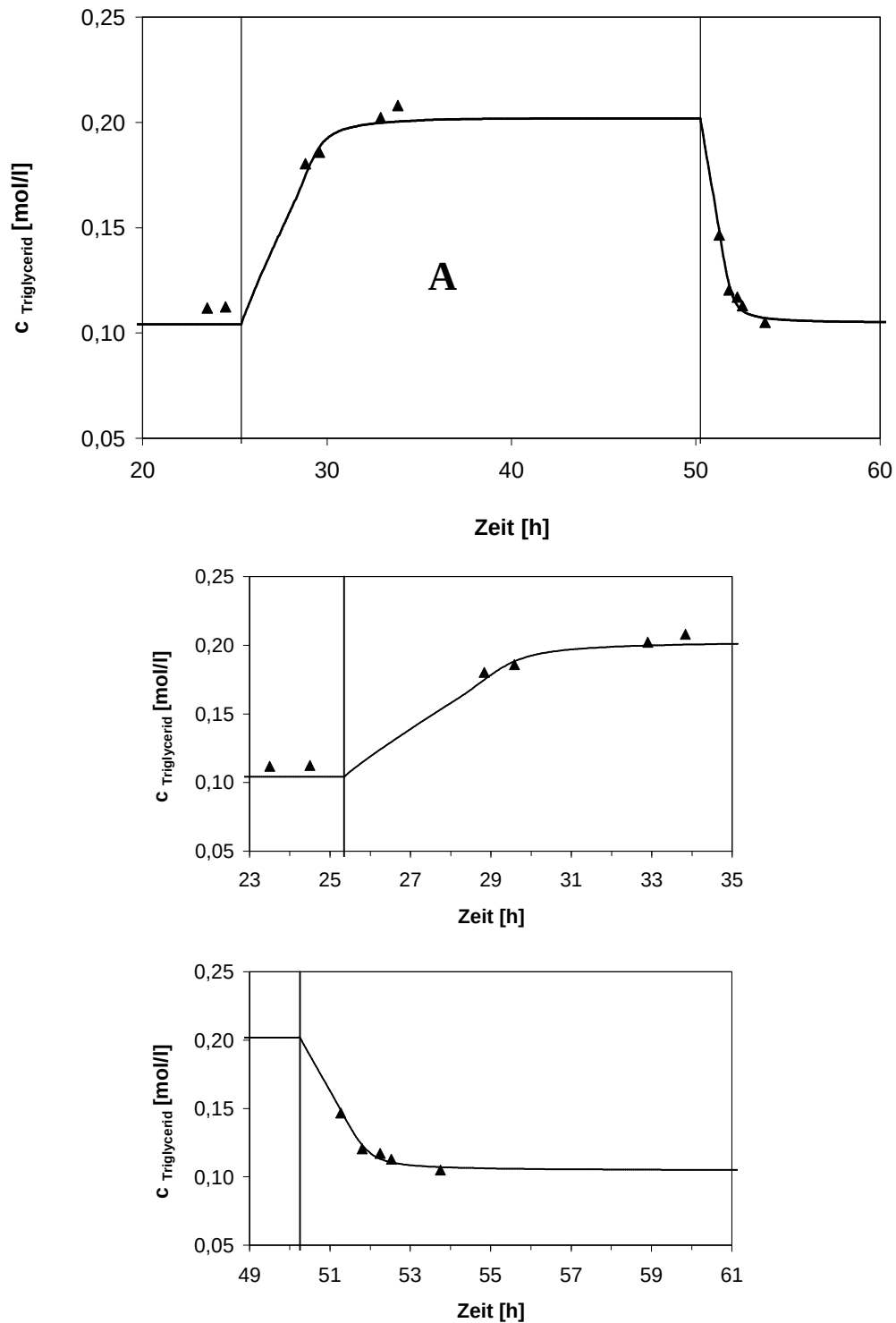


Abbildung 7.14: Dynamisches Verhalten des Membran-Festbettreaktors bei Variation der Feedkonzentration an Ölsäure (Punkte: Meßwerte; Linie: Simulation)

Die Antwort auf die Absenkung der Feedkonzentration an Ölsäure von 2,22 mol/l auf 1,72 mol/l in Form der Triglyceridkonzentration erfolgt ohne zeitlichen Verzug. Die Absenkung der Ölsäurekonzentration wird durch Verringerung des zudosierten Ölsäurestroms erreicht, folglich verändert sich auch entsprechend die Verweilzeit. Da im Modell für den Membran-Festbettreaktor keine Druckgradienten berücksichtigt sind, hat diese Konzentrations- bzw. Volumenstromänderung eine Auswirkung ohne zeitliche Verzögerung auf die Triglyceridkonzentration.

Das dynamische Verhalten des Membran-Festbettreaktors auf die Verminderung der Konzentration an Ölsäure im Feed wird durch das Modell im wesentlichen gut wiedergegeben und zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse von Experiment und Simulation. Allerdings ist die Beschreibung des Übergangs aus dem stationären Zustand in die Dynamik bei Erniedrigung bzw. Erhöhung der Ölsäurekonzentration am Anfang (25,4h) bzw. Ende (50,3h) der Variation durch die Simulation nicht zufriedenstellend. Der Grund für diesen „eckigen“ Übergang liegt vermutlich an der Numerik des Prozeßsimulators *AspenCustomModeler* ä zur simultanen Lösung des Systems von nicht-linearen Differentialgleichungen.

Variation des Feedvolumenstromes

Analog zur Variation der Feedkonzentration an Ölsäure ist die Dynamik der Variation des Feedvolumenstromes in Abbildung 7.15 detaillierter gezeigt.

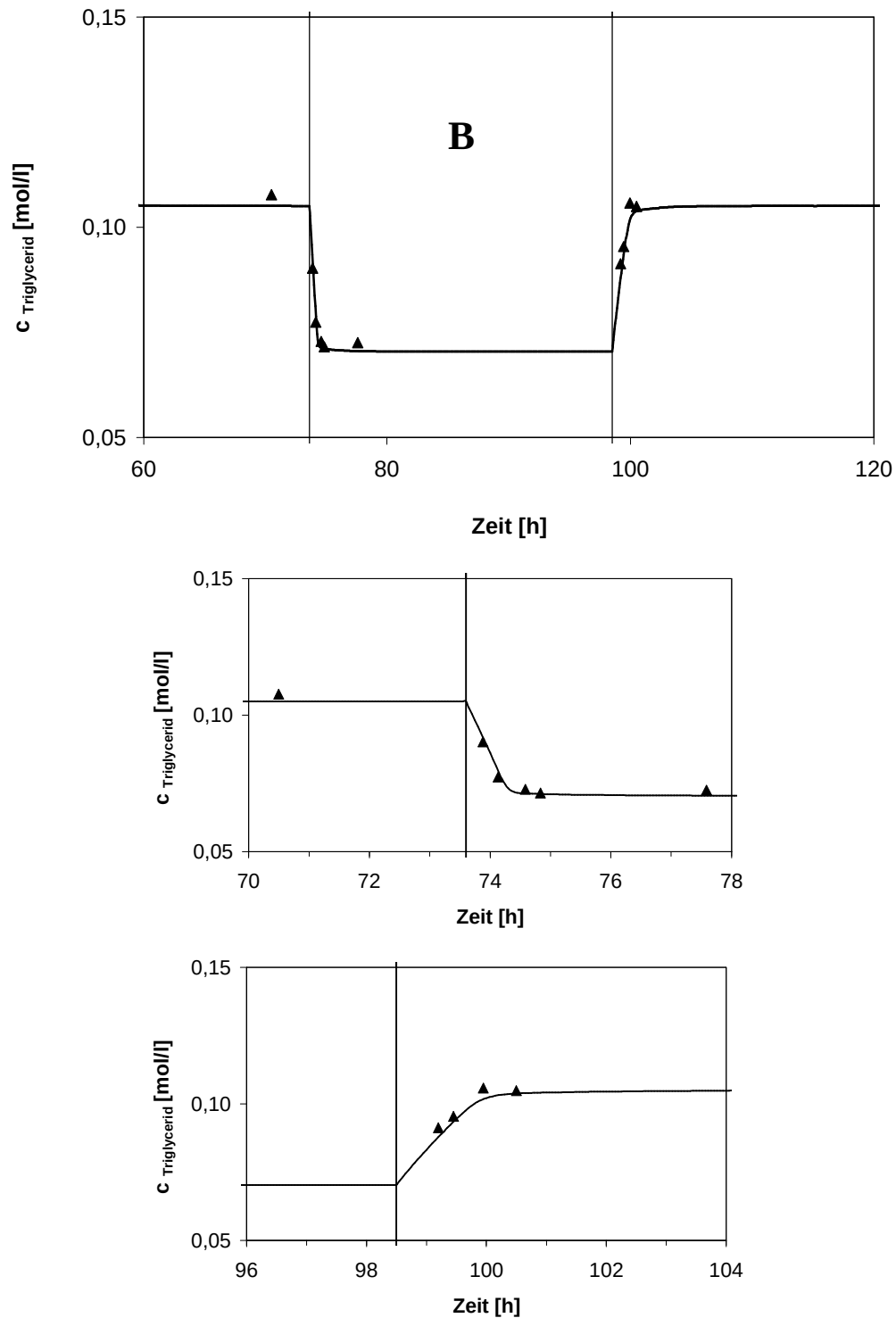


Abbildung 7.15: Dynamisches Verhalten des Membran-Festbettreaktors bei Variation des Feedvolumenstromes (Punkte: Meßwerte; Linie: Simulation)

Analog zur Variation der Ölsäurekonzentration im Feed erfolgt bei Variation des Feedvolumenstromes die Antwort ohne Zeitverzug. Die Simulation zeigt eine gute Beschreibung des dynamischen Verhaltens des Membran-Festbettreaktors bei Variation des Feedvolumenstromes. Allerdings ist auch bei der Volumenstromvariation die Beschreibung des Übergangs aus dem stationären Zustand in die Dynamik zu Beginn (73,6h) und am Ende (98,5h) der Variation nicht zufriedenstellend.

Variation der Feedkonzentration an Monopalmitin

In Abbildung 7.16 ist die Dynamik der Variation der Feedkonzentration an Monopalmitin aus Abbildung 7.13 im Detail gezeigt.

Die Antwortverzögerung bei Variation der Feedkonzentration aufgrund des Verweilzeitverhaltens des Membran-Festbettreaktors (Kapitel 6.2.4.1) ist am Beispiel der Monopalmitinkonzentration deutlich zu erkennen. Die Beschreibung der Variation der Monopalmitinkonzentration im Feed durch die Simulation zeigt eine gute Beschreibung des dynamischen Verhaltens des Membran-Festbettreaktors. Im Gegensatz zu den bisherigen Parametervariationen ist bei der Konzentrationsvariation von Monopalmitin die Beschreibung des Übergangs aus dem stationären Zustand in die Dynamik zu Beginn (121,4h) und am Ende (142,6h) der Variation sehr gut.

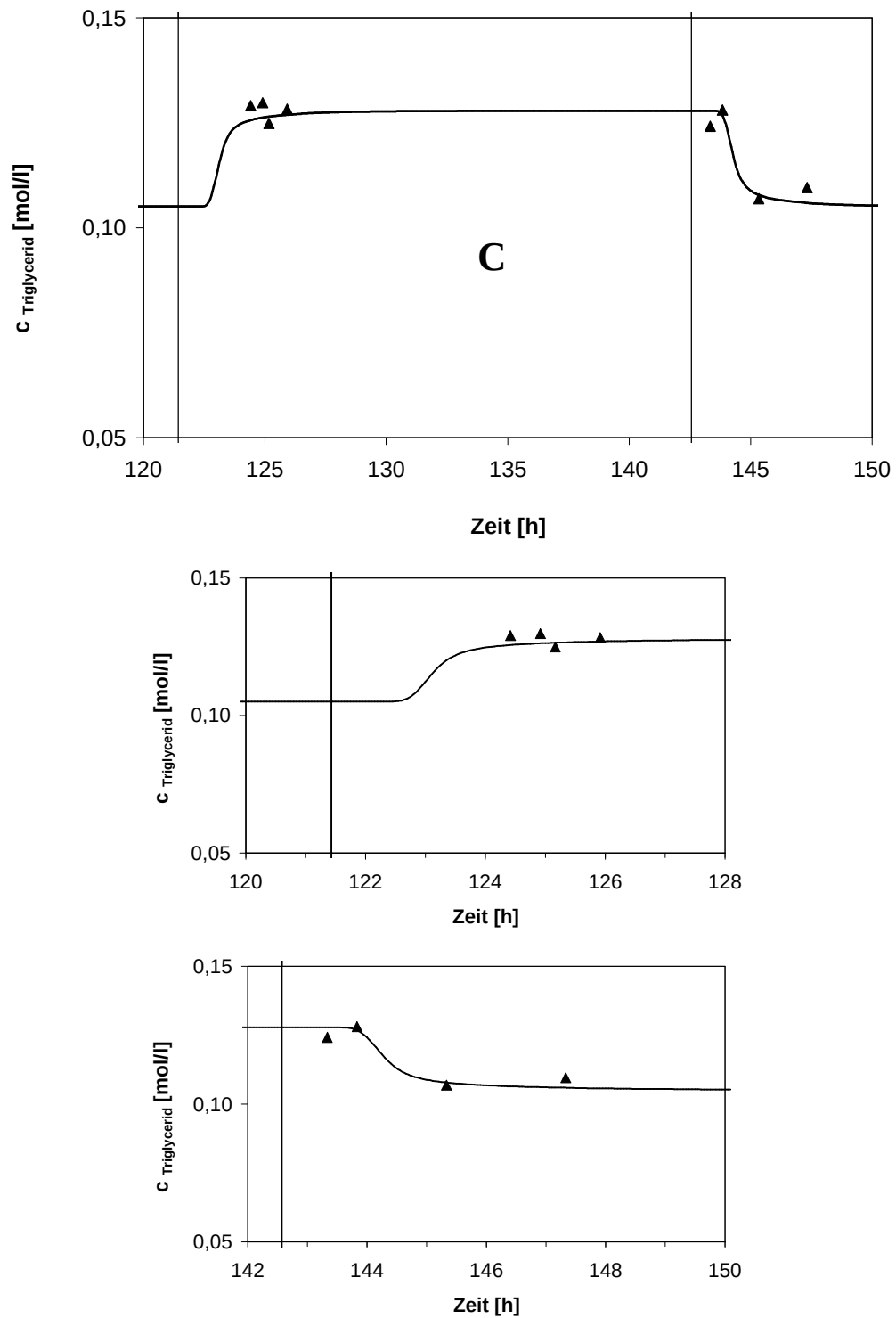


Abbildung 7.16: Dynamisches Verhalten des Membran-Festbettreaktors bei Variation der Feedkonzentration an Monopalmitin
(Punkte: Meßwerte; Linie: Simulation)

Variation des Permeatdruckes

In Abbildung 7.17 ist die Variation des Permeatdruckes aus Abbildung 7.13 im Detail gezeigt.

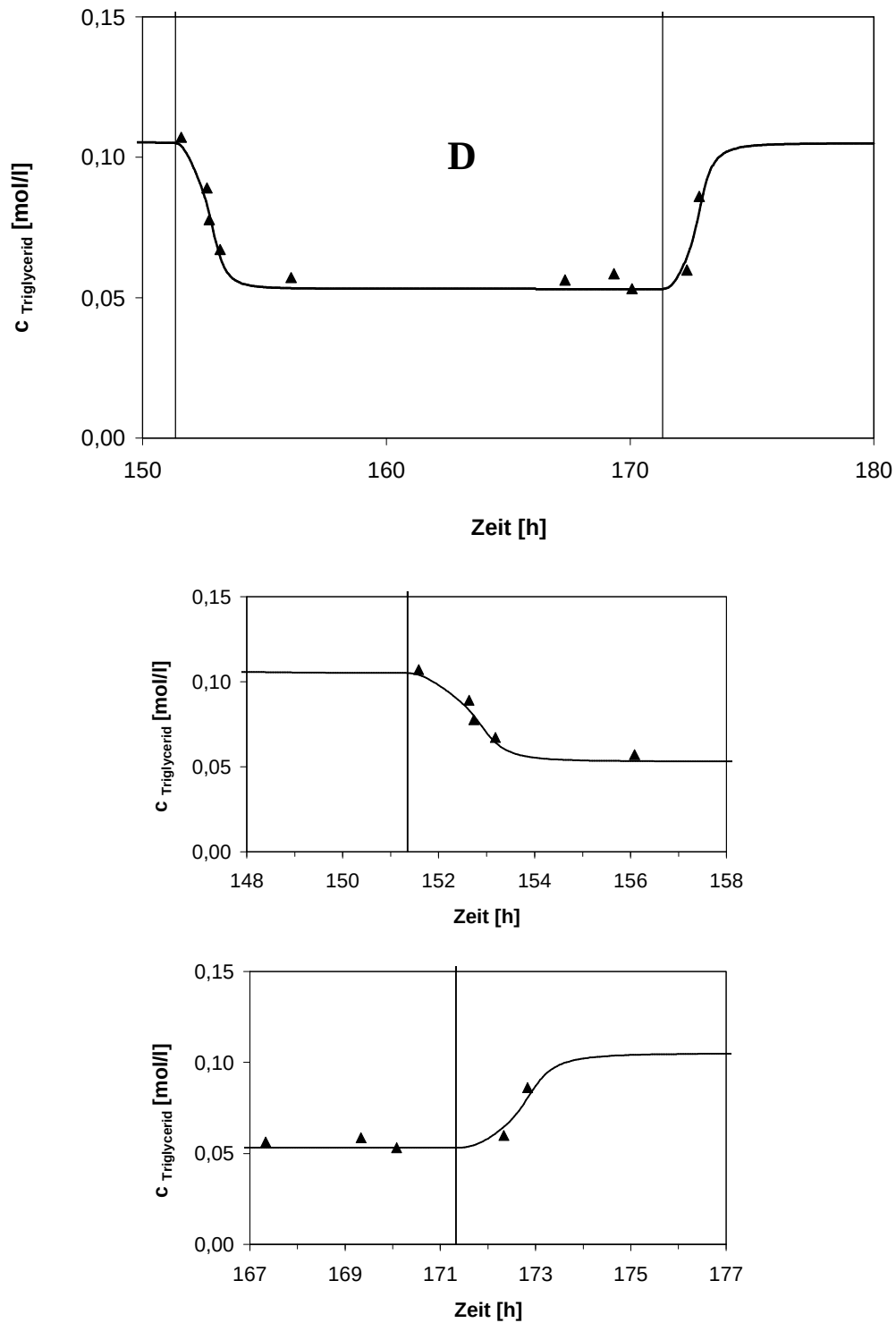


Abbildung 7.17: Dynamisches Verhalten des Membran-Festbettreaktors bei Variation des Permeatdruckes (Punkte: Meßwerte; Linie: Simulation)

Auch für die Variation des Permeatdruckes ist die Antwortverzögerung des Membran-Festbettreaktors aufgrund seines Verweilzeitverhaltens deutlich zu erkennen.

Die Beschreibung der Variation des Permeatdruckes durch die Simulation zeigt eine gute Beschreibung des dynamischen Verhaltens des Membran-Festbettreaktors. Analog zur Konzentrationsvariation von Monopalmitin im Feed ist die Beschreibung des Übergangs aus dem stationären Zustand in die Dynamik zu Beginn (151,4h) und am Ende (171,3h) der Variation sehr gut.

7.4 Simulation der Einflüsse verschiedener Betriebsparameter

In den Kapiteln 7.2 und 7.3 erfolgte eine Evaluierung der Modelle für die Grundoperationen, anhand eines Vergleichs von Experiment und Simulation, sowohl für stationäre Betriebszustände, als auch für das dynamische Verhalten. Zur effizienteren Synthese von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin wird im folgenden eine Analyse des Verfahrens am Beispiel der Produktausbeute bzw. der Raum-Zeit-Ausbeute stationärer Zustände für beide Reaktionsstufen durchgeführt.

Ziel der Prozeßoptimierung ist eine bestmögliche Produktausbeute bei größtmöglicher Raum-Zeit-Ausbeute. Eine niedrigere Produktausbeute hat höhere Kosten für die Beschaffung der Substrate und Aufreinigung der Produkte zur Folge. Dagegen verursachen niedrigere Raum-Zeit-Ausbeuten höhere Investitionskosten für die Beschaffung entsprechend notwendig größerer Reaktoren.

7.4.1 Festbettreaktor

7.4.1.1 Optimierung der Produktausbeute an Monopalmitin

Die Ausbeute an Monopalmitin wird zunächst in Abhängigkeit von der Verweilzeit und den Feedkonzentrationen an Tripalmitin und Wasser untersucht. In Abbildung 7.18 ist die Abhängigkeit der Monopalmitinausbeute von der Verweilzeit und den Feedkonzentrationen an Tripalmitin und Wasser gezeigt.

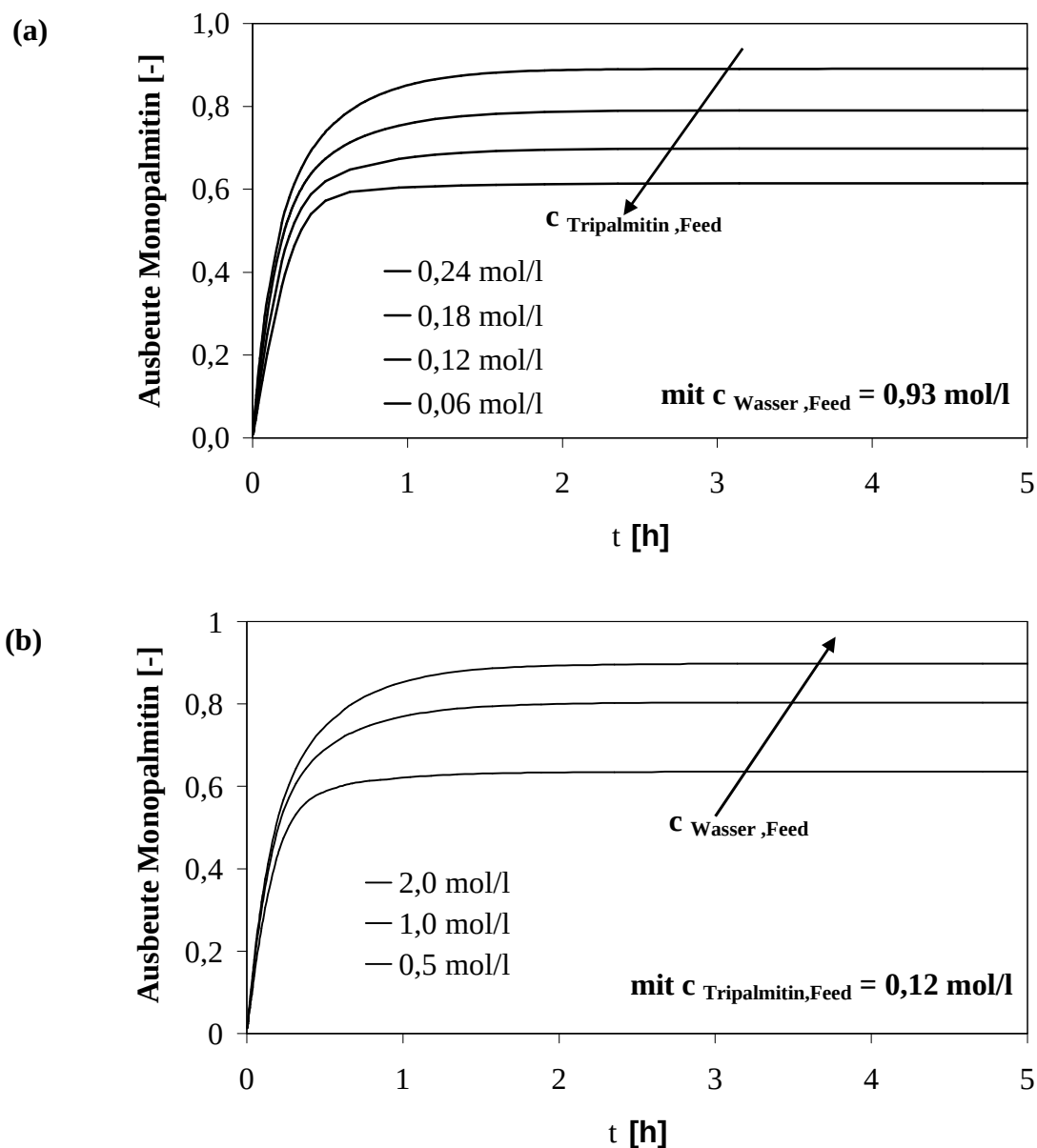


Abbildung 7.18: Abhängigkeit der Monopalmitinausbeute von der Verweilzeit und den Feedkonzentrationen an Tripalmitin (a) und Wasser (b)

In beiden Abbildungen nimmt die Monopalmitinausbeute bis zu einer Verweilzeit von etwa 1h zu, und bleibt dann unabhängig von der Verweilzeit konstant. Eine schrittweise Erhöhung der Feedkonzentration an Tripalmitin in Abbildung 7.18a zeigt, aufgrund der Substratüberschußhemmung des Enzyms durch Tripalmitin (Kapitel 4.2.2.1), eine deutliche Abnahme der Monopalmitinausbeute. Im Gegensatz dazu nimmt mit Zunahme der Wasserkonzentration im Feed (Abbildung 7.18b) die Monopalmitinausbeute deutlich zu.

Wie in den Abbildungen 7.18a und 7.18b deutlich zu sehen ist, ergibt eine Verweilzeit im Reaktor von länger als 1h keine nennenswerte Steigerung der Monopalmitinausbeute. Daher wird nachfolgend die Abhängigkeit der Monopalmitinausbeute von der Tripalmitin- und Wasserkonzentration im Feed bei einer Verweilzeit von $\tau=1\text{h}$ untersucht.

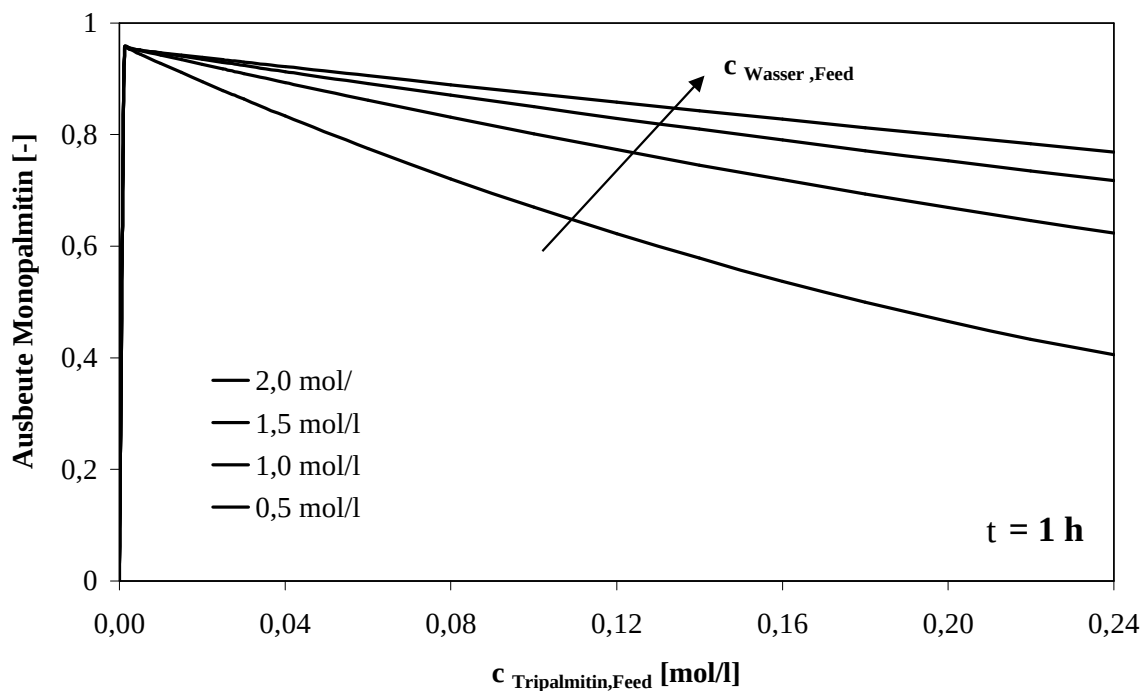


Abbildung 7.19: Abhängigkeit der Monopalmitinausbeute von den Feedkonzentrationen an Tripalmitin und Wasser bei einer Verweilzeit von $\tau=1\text{h}$

Abbildung 7.19 zeigt deutlich, daß mit abnehmender Tripalmitinkonzentration und zunehmender Wasserkonzentration die Monopalmitinausbeute steigt.

7.4.1.2 Optimierung der Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin

Analog zur Monopalmitinausbeute wird die Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin in Abhängigkeit von der Verweilzeit und den Feedkonzentrationen an Tripalmitin und Wasser in Abbildung 7.20 dargestellt.

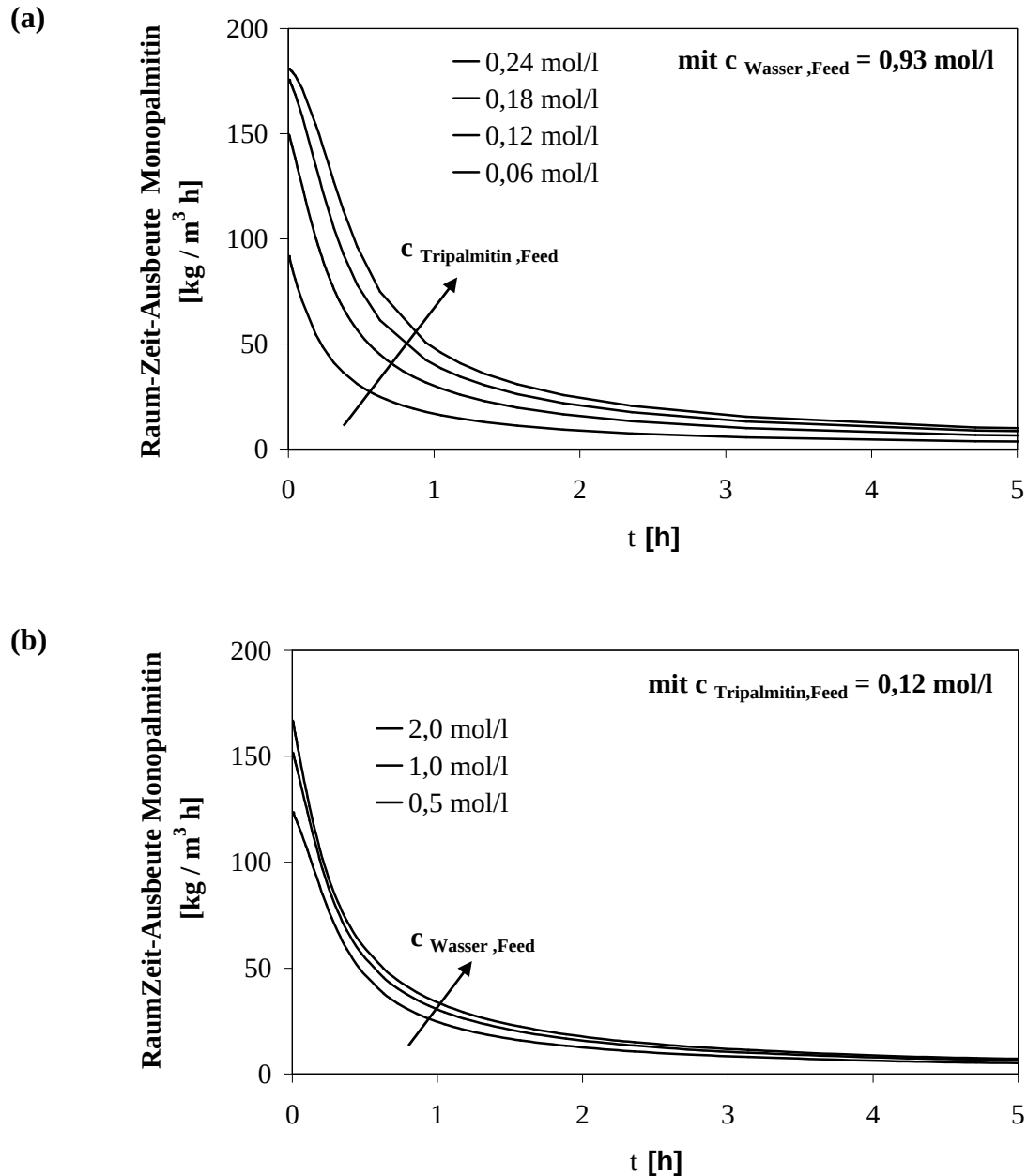


Abbildung 7.20: Abhängigkeit der Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin von der Verweilzeit und den Feedkonzentrationen an Tripalmitin (a) und Wasser (b)

Die Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin nimmt mit steigender Verweilzeit sowohl mit zunehmender Tripalmitinkonzentration (Abbildung 7.20a), als auch mit zunehmender Wasserkonzentration (Abbildung 7.20b) bis zu einer Verweilzeit von $\tau=1\text{h}$ stark ab. Bei Verweilzeiten länger als 1h ist die Abnahme der Raum-Zeit-Ausbeute nicht mehr so deutlich und fällt mit größerer Verweilzeit immer geringer aus. Sowohl eine Erhöhung der Tripalmitinkonzentration, als auch der Wasserkonzentration im Feed bewirkt einen Anstieg der Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin. Dieser Anstieg der Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit von der Tripalmitin- bzw. Wasserkonzentration ist allerdings nicht so deutlich ausgeprägt wie die Abnahme der Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Abschließend wird in Analogie zur Optimierung der Produktausbeute in Kapitel 7.4.1.1 die Abhängigkeit der Raum-Zeit-Ausbeute von der Tripalmitin- und Wasserkonzentration im Feed bei einer Verweilzeit von $\tau=1\text{h}$ dargestellt.

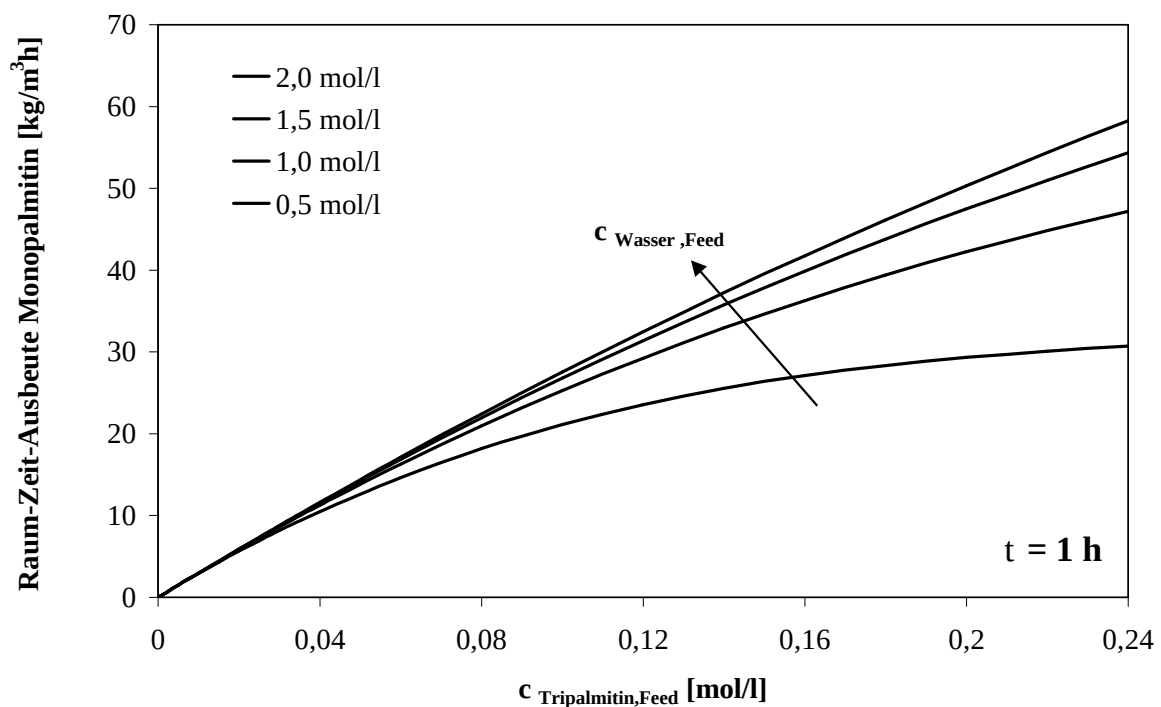


Abbildung 7.21: Abhängigkeit der Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin von den Feedkonzentrationen an Tripalmitin und Wasser bei einer Verweilzeit von $\tau=1\text{h}$

Abbildung 7.21 zeigt eine deutliche Zunahme der Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin bei steigender Tripalmitin- und Wasserkonzentration

7.4.1.3 Gegenüberstellung der Optimierung von Produktausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin für den Festbettreaktor

Die Optimierung der Produktausbeute in Kapitel 7.4.1.1 und der Raum-Zeit-Ausbeute in Kapitel 7.4.1.2 zeigt eine gegenläufige Entwicklung für die Erhöhung der Verweilzeit im Reaktor und die Zunahme der Feedkonzentration an Tripalmitin. Eine Erhöhung der Verweilzeit bewirkt eine Steigerung der Ausbeute an Monopalmitin, während die Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin drastisch sinkt. Die Zunahme der Feedkonzentration an Tripalmitin bei konstanter Verweilzeit im Reaktor dagegen bewirkt eine Abnahme der Monopalmitinausbeute bei gleichzeitigem Anstieg der Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin. Im Gegensatz dazu nimmt sowohl die Produktausbeute, als auch die Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin mit steigender Wasserkonzentration zu.

Aus der gegenläufigen Entwicklung von Produktausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit von der Verweilzeit und Feedkonzentration an Tripalmitin resultiert ein Optimierungsproblem, daß mit rein technischen Vorgaben nicht gelöst werden kann. Eine niedrigere Produktausbeute hat höhere Kosten für die Beschaffung der Substrate und Aufreinigung der Produkte zur Folge. Dagegen verursachen niedrigere Raum-Zeit-Ausbeuten höhere Investitionskosten für die Beschaffung entsprechend notwendig größerer Reaktoren. Eine, im Sinne der industriellen Prozeßoptimierung, sinnvolle Lösung des Optimierungsproblems ist die Überlagerung der Produktausbeute bzw. Raum-Zeit-Ausbeute mit entsprechenden Kostenfunktionen, Aufsummierung der gebildeten Kostenfunktionen und Optimierung der resultierenden Kostenfunktion. Zuverlässige Daten zur Erstellung entsprechender Kostenfunktionen liegen leider nicht vor.

7.4.2 Membran-Festbettreaktor

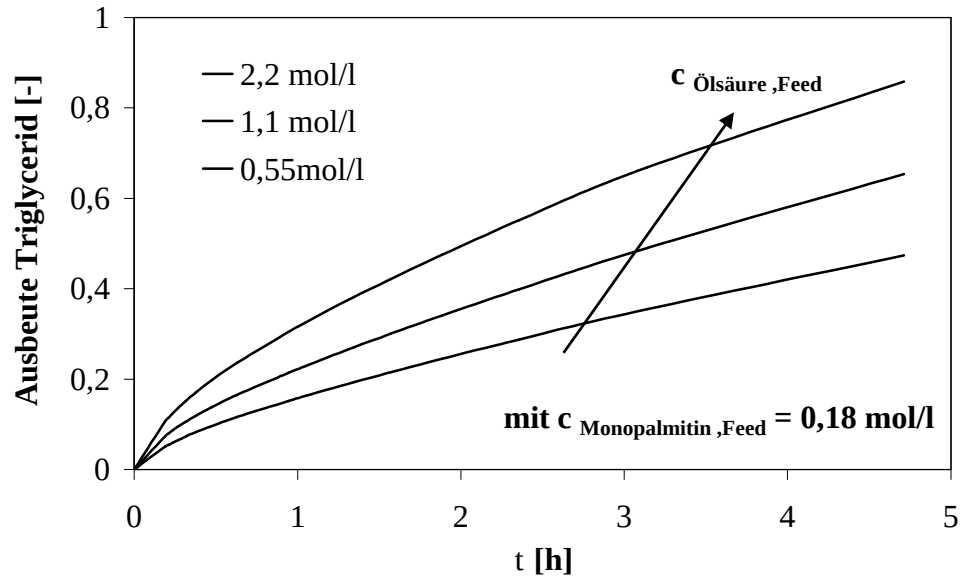
Da die Simulation der Synthese von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin nicht zwischen dem Wertprodukt 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin, dem Nebenprodukt und dem Ausgangssubstrat Tripalmitin unterscheiden kann (siehe auch Kapitel 7.2.4), wird im Folgenden für dieses Triglyceridgemisch zusammengefaßt die Produktausbeute bzw. Raum-Zeit-Ausbeute betrachtet.

7.4.2.1 Optimierung der Produktausbeute an Triglycerid

Die Triglyceridausbeute ist in Abbildung 7.22 in Abhängigkeit von der Verweilzeit und den Konzentrationen an Ölsäure und Monopalmitin im Feed gezeigt.

Die Produktausbeute an Triglycerid nimmt mit zunehmender Verweilzeit, in Abhängigkeit von der Ölsäure- bzw. Monopalmitinkonzentration, stetig zu. Im Gegensatz zur Produktausbeute an Monopalmitin im Festbettreaktor erreicht die Triglyceridausbeute im Membran-Festbettreaktor in Abhängigkeit von der Verweilzeit keinen Maximalwert. Die schrittweise Erhöhung der Ölsäurekonzentration im Feed (Abbildung 7.22a) führt zu einer deutlichen Steigerung der Produktausbeute. Dagegen sinkt in Abbildung 7.22b die Produktausbeute an Triglycerid mit Zunahme der Feedkonzentration an Monopalmitin.

(a)



(b)

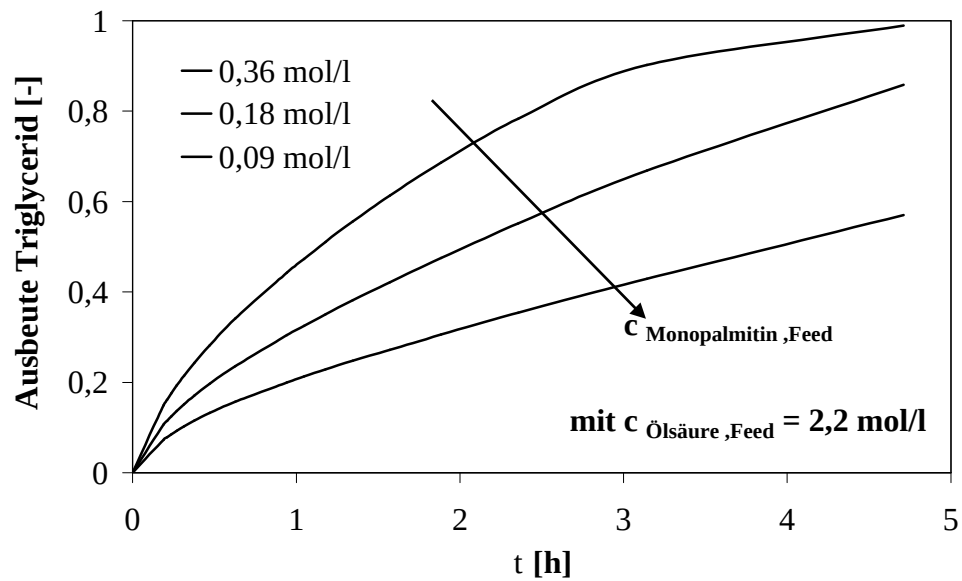


Abbildung 7.22: Abhängigkeit der Produktausbeute an Triglycerid von der Verweilzeit und den Feedkonzentrationen an Ölsäure (a) und Monopalmitin (b)

Die Abhängigkeit der Triglyceridausbeute von der Ölsäure- und Monopalmitinkonzentration im Feed ist in Abbildung 7.23 für eine Verweilzeit von $\tau=4,5\text{h}$ dargestellt.

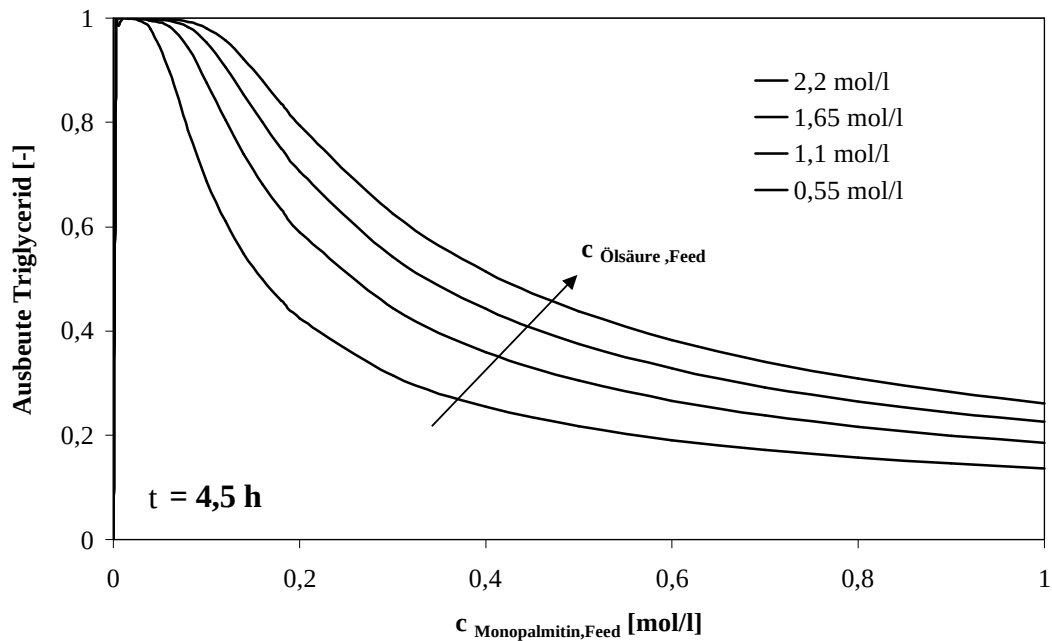


Abbildung 7.23: Abhängigkeit der Triglyceridausbeute von den Feedkonzentrationen an Ölsäure und Monopalmitin bei einer Verweilzeit von $\tau=4,5\text{h}$

Abbildung 7.23 zeigt eine deutliche Zunahme der Triglyceridausbeute bei abnehmender Monopalmitinkonzentration und zunehmender Ölsäurekonzentration.

7.4.2.2 Optimierung der Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid

In Analogie zur Triglyceridausbeute wird die Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid in Abhängigkeit von der Verweilzeit und den Feedkonzentrationen an Ölsäure und Monopalmitin in Abbildung 7.24 gezeigt.

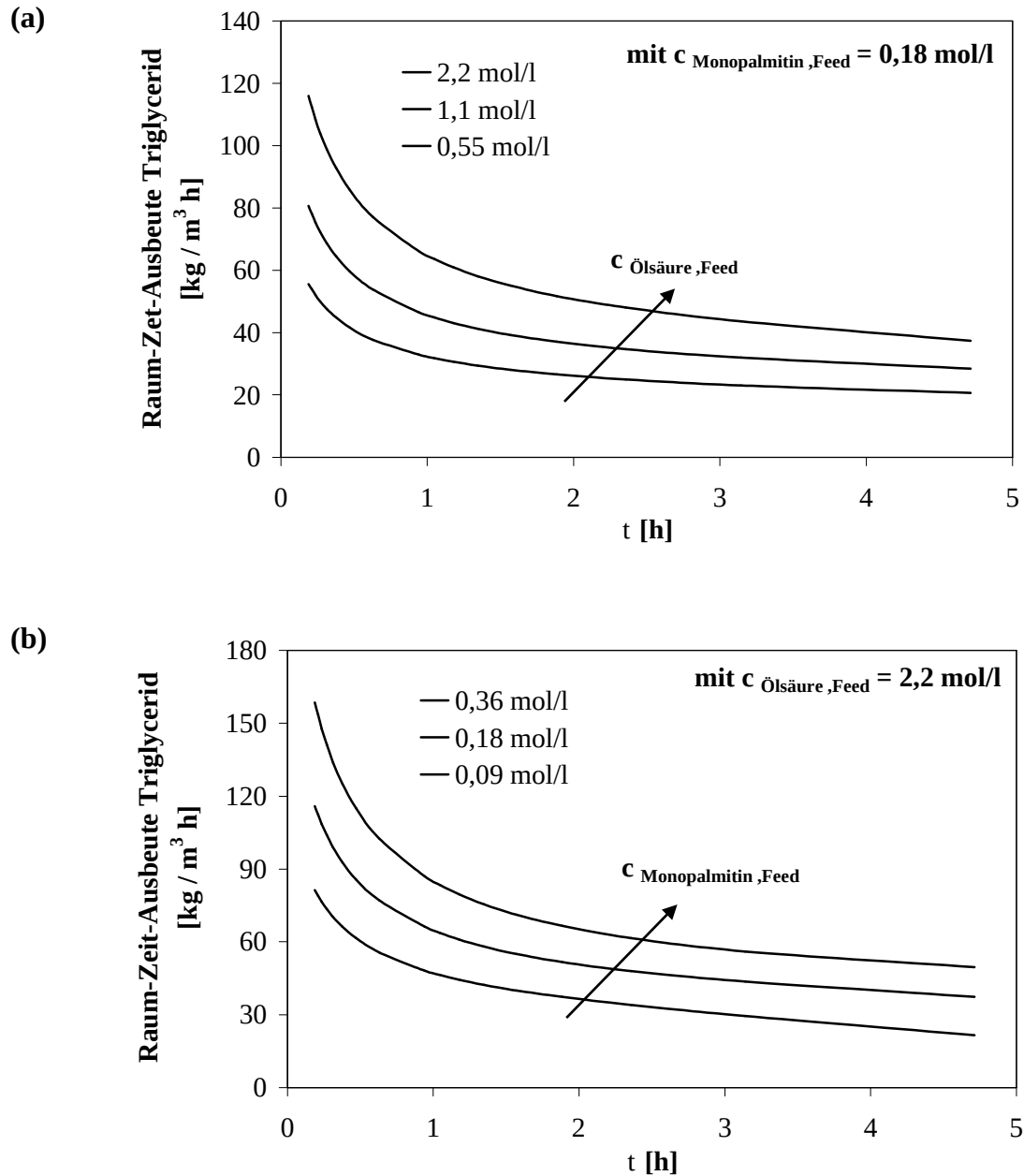


Abbildung 7.24: Abhängigkeit der Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid von der Verweilzeit und den Feedkonzentrationen an Ölsäure (a) und Monopalmitin (b)

Die Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid nimmt mit steigender Verweilzeit sowohl mit zunehmender Ölsäurekonzentration (Abbildung 7.24a), als auch mit zunehmender Monopalmitinkonzentration (Abbildung 7.24b) stark ab.

Sowohl eine Erhöhung der Ölsäurekonzentration, als auch der Monopalmitinkonzentration im Feed bewirken einen Anstieg der Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid. Dieser Anstieg der Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit von der Ölsäure- bzw. Monopalmitinkonzentration ist allerdings nicht so deutlich ausgeprägt wie die Abnahme der Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

Abschließend wird in Analogie zur Optimierung der Produktausbeute in Kapitel 7.4.2.1 die Abhängigkeit der Raum-Zeit-Ausbeute von der Ölsäure- und Monopalmitinkonzentration im Feed bei einer Verweilzeit von $\tau=4,5\text{h}$ gezeigt.

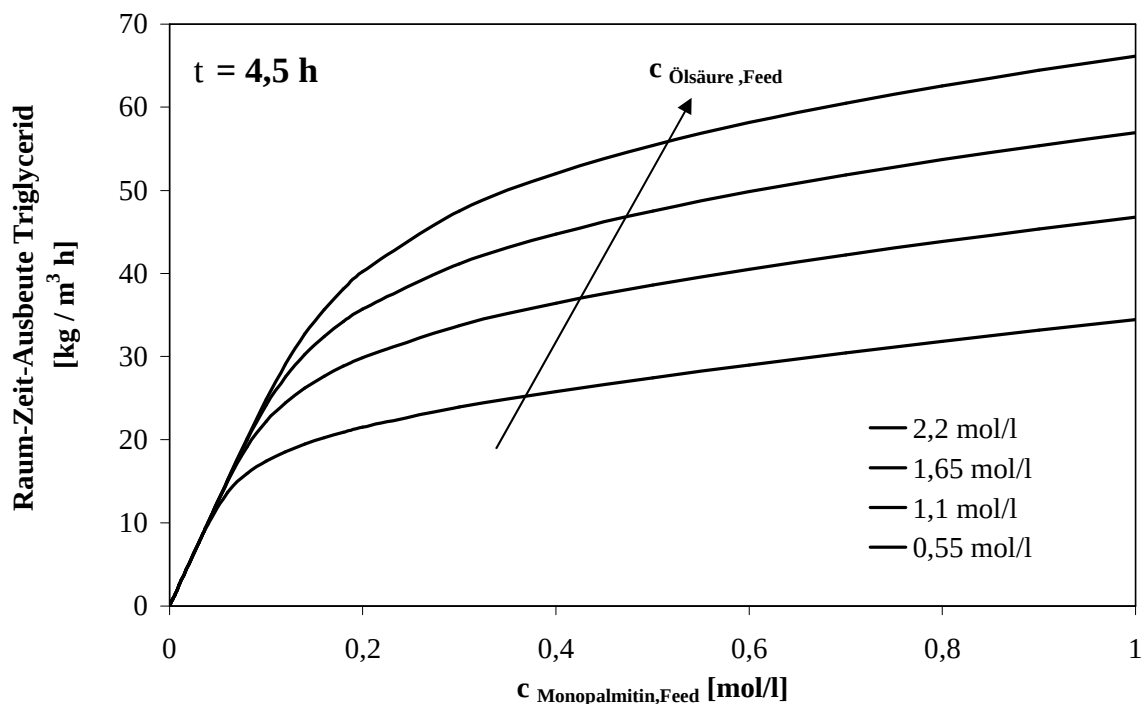


Abbildung 7.25: Abhängigkeit der Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid von den Feedkonzentrationen an Ölsäure und Monopalmitin bei einer Verweilzeit von $\tau=4,5\text{h}$

In Abbildung 7.25 erkennt man eine deutliche Zunahme der Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit von steigender Monopalmitin- und Ölsäurekonzentration.

7.4.2.3 Gegenüberstellung der Optimierung von Produktausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid für den Membran-Festbettreaktor

Analog zur Gegenüberstellung der Optimierung von Produktausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute an Monopalmitin für den Festbettreaktor in Kapitel 7.4.1.3 wird auch für den Membran-Festbettreaktor die Optimierung der Produktausbeute (Kapitel 7.4.2.1) und der Raum-Zeit-Ausbeute (Kapitel 7.4.2.2) an Triglycerid gegenübergestellt.

Die Optimierung der Produktausbeute bzw. der Raum-Zeit-Ausbeute zeigt eine gegenläufige Entwicklung für die Erhöhung der Verweilzeit im Reaktor. Eine Erhöhung der Verweilzeit bewirkt eine Steigerung der Ausbeute an Triglycerid, während die Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid deutlich sinkt. Eine Erhöhung der Feedkonzentration an Ölsäure bewirkt einen Anstieg sowohl der Produktausbeute, als auch der Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid. Dagegen verursacht die Zunahme der Monopalmitinkonzentration im Feed eine Abnahme der Triglyceridausbeute bei gleichzeitigem Anstieg der Raum-Zeit-Ausbeute an Triglycerid.

Aus der gegenläufigen Entwicklung von Produktausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit von der Verweilzeit und Feedkonzentration an Monopalmitin resultiert ein dem Festbettreaktor analoges Optimierungsproblem. Dieses Optimierungsproblem kann wie in Kapitel 7.4.1.3 mit Hilfe von entsprechenden Kostenfunktionen gelöst werden.

8 Ausblick

Die Verwendung eines modularen Baukastens aus Normbauteilen hat sich als Konzept für den Aufbau einer Miniplant bestens bewährt. Somit steht dem Institut für Bioverfahrenstechnik (Universität Stuttgart) eine Basis zur Verfügung, auf der zur effizienten Bearbeitung verfahrenstechnischer Fragestellungen in künftigen Projekten aufgebaut werden kann.

Der Einsatz von Membranen im allgemeinen und von Pervaporationsmembranen im speziellen birgt im wesentlichen zwei Probleme in sich. Dies sind zum einen die mechanische Stabilität und zum anderen die Verfügbarkeit der eingesetzten Membranen (Kapitel 7.2.3.2). Je nach Art der Membran ist sowohl bei der konstruktiven Gestaltung des Pervaporationsmoduls als auch beim Einbau der Membran und Betrieb des Moduls mit äußerster Sorgfalt vorzugehen, da ansonsten die Membranen sehr schnell mechanisch beschädigt werden können und somit durch einen neuen Satz an Membranen ersetzt werden müssen. Sind darüber hinaus die verwendeten Membranen nur für spezielle Einsatzzwecke und nicht für einen breiten Verwendungsbereich konzipiert, so ist neben der mechanischen Stabilität auch auf die langjährige Verfügbarkeit durch den Hersteller großer Wert zu legen.

In dem entwickelten kontinuierlichen Prozeß zur Synthese von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin wird die Pervaporation an zwei Stellen eingesetzt. Zum einen wird dies thermische Trenntechnologie für die Abtrennung von Aceton aus dem Produktgemisch der ersten Reaktionsstufe und zum anderen zur Abtrennung des Reaktionswassers aus der zweiten Reaktionsstufe eingesetzt (Kapitel 4.4).

Entgegen dem ursprünglichen Prozeßdesign ist die gleichzeitige Abtrennung von Aceton und Ethanol, unter Rückhaltung von Wasser, aus dem Produktstrom der ersten Reaktionsstufe in einem Pervaporationsmodul (Kapitel 6.3.1.3) in der Form nicht notwendig, da auf die Zugabe von Ethanol im Feed der ersten Reaktionsstufe verzichtet werden kann (Kapitel 7.2.2). Somit ist nur Aceton unter Rückhaltung von Wasser aus dem Produktstrom zu entfernen. Im Hinblick auf oben angedeutete Problematik der mechanischen Stabilität und der langjährigen Verfügbarkeit ist zu prüfen, ob nicht eine andere Trenntechnik der Pervaporation vorzuziehen ist.

Der zweite Einsatzort der Pervaporation ist der Membran-Festbettreaktor (Kapitel 6.3.1.2), dort trennt sie als integrierte Grundoperation das während der Reaktion entstehende Wasser vom Reaktionsgemisch ab. Die Ergebnisse aus Kapitel 7.2.4 und 7.3.3 zeigen, trotz der genannten Problematik beim Einsatz von Membranen, sehr deutlich die Notwendigkeit der Integration der Pervaporation in den Reaktor, der im Aufbau einer Kammerfilterpresse ähnelt.

Das analog zur modularen Miniplant aufgestellte Konzept einer modular aufgebauten Modellierung und Simulation hat sich im Prinzip ebenfalls bewährt. Allerdings scheiterte die vollständige Realisierung des Konzeptes an den Grenzen der Leistungsfähigkeit des verwendeten Prozeßsimulators *AspenCustomModeler*TM (*Aspen Technology Incorporated*, Cambridge, Massachusetts; Version 10.2) hinsichtlich des Einsatzes partieller Differentialgleichung in den pseudo-zweidimensionalen Modellen der Grundoperationen. Bereits bei der modularen Modellierung und Simulation der einzelnen Grundoperationen zeigten sich die Grenzen der Leistungsfähigkeit von *AspenCustomModeler*TM (Version 10.2). Die Kopplung der einzelnen Module der Modellierung zu einem Gesamtmodell der Miniplant nebst Simulation des stationären und dynamischen Verhaltens der gesamten Versuchsanlage allerdings ließ sich nicht realisieren, da die Leistungsgrenze des Prozeßsimulators überschritten wurde.

Ein weiteres wesentliches Problemfeld stellt die Numerik des Prozeßsimulators dar. Zur Lösung des aufgestellten Gleichungssystems steht zwar eine begrenzte Auswahl an nicht-linearen Gleichungslösern und Integratoren nebst deren Einstellung zur Verfügung, aber deren Beschreibung ist unzureichend. Bei auftretenden numerischen Problemen ist die entsprechende Hilfestellung durch das Programm nur sehr mangelhaft bzw. gar nicht vorhanden. Ferner ist das Einfügen von Algorithmen aus Datenbanken anderer Herkunft leider nicht möglich.

Bei zukünftigen Simulationsarbeiten sind vor Verwendung des Prozeßsimulators *AspenCustomModeler*TM (Version 10.2) die beschriebenen Schwachstellen zu berücksichtigen bzw. beim geplanten Einsatz neueren Versionen des Simulators ist genauestens zu klären inwieweit diese Schwachstellen eliminiert wurden.

Trotz der Schwächen des verwendeten Prozeßsimulators konnte auf der Ebene der modular modellierten Grundoperationen das stationäre und dynamische Verhalten der Anlagenkomponenten im Bezug auf die Hauptkomponenten des Prozesses hinreichend gut abgebildet werden. Im Detail zeigten sich allerdings Schwächen in der Modellierung der Grundoperationen. Die Modellierung des Stofftransportverhaltens der Pervaporationsmembranen ist unvollständig hinsichtlich weiterer Komponenten, die neben der überwiegend permeierenden Komponente durch die Membran diffundieren (Kapitel 7.2.3 bzw. 5.2 und Kapitel 7.2.4 bzw. 5.3). Des weiteren sind in der Modellierung der Reaktionsstufen die Acylwanderung der Zwischenprodukte und die daraus resultierenden Nebenreaktionen nicht berücksichtigt (Kapitel 7.2.2 und 7.2.4 bzw. 4.2.1.3). Ebenso ist die Inaktivierung des Enzyms durch Ethanol in der Modellierung der Reaktionsstufe 1 (Hydrolyse von Tripalmitin) nicht erfaßt (Kapitel 7.2.2 bzw. 4.2.2.3 mit 4.3). Die erforderlichen Studien zur Beseitigung der genannten Modellschwächen hätten allerdings den vorgegebenen zeitlichen und finanziellen Rahmen dieses Projektes gesprengt und sind zur vollständig detaillierten Simulation des stationären und dynamischen Verhaltens der Grundoperationen in einem Folgeprojekt abzuarbeiten.

Sind dann im Gesamtmodell der Miniplant die letzten Unzulänglichkeiten beseitigt und alle Stoffströme des kontinuierlichen Prozesses implementiert, so kann auf Basis der in dieser Arbeit geleisteten Prozeßentwicklung und den noch abschließend durchzuführenden Simulationsstudien eine Produktionsanlage für die Synthese von 1,3-Oleyl-2-palmitoylglycerin ausgelegt werden.

Literatur

- Adlercreutz P. 1994, *Enzyme-catalysed lipid modification*,
Biotechnology and Genetic Engineering Reviews 12: 231-254.
- Arnold F. H. 2001, *Combinatorial and computational challenges for biocatalyst design*,
Nature 409: 253-257
- Bailey J., Ollis D. 1987, *Biochemical Engineering Fundamentals*, 3. Auflage, McGraw-Hill,
New York
- Beaumelle D., Marin M., Gibert H. 1993, *Pervaporation with Organophilic Membranes:
State of the Art*, TranslChemE, 71, Part C
- Bengston G., Bøddeker K. W. 1988, *Pervaporation of Low Volatiles From Water*,
Proceedings 3rd International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical
Industry, Nancy (Frankreich)
- Bengston G., Träghardt G., Hallström B. 1990, *Enrichment of Aroma Compounds by
Pervaporation*, Engineering and Food 3 – Advanced Processes, 270-279
- Behr A., Ebberts W., Wiese N. 2000, *Miniplants – Ein Beitrag zur inhärenten Sicherheit*,
Chem. Ing. Tech. 72: 1157-1166
- Blumenberg B. 1994, *Verfahrensentwicklung heute*, Nachr. Chem. Tech. Lab. 42(5): 480-485.
- Böttinger W. 2001, *Inbetriebnahme einer Miniplant zur Synthese von 1,3-Oleyl-2-
palmitoylglycerin*, Diplomarbeit, Institut für Bioverfahrenstechnik, Universität
Stuttgart
- Bracco U. 1994, *Effect of triglyceride structure on fat absorption*, Am. J. Clin. Nutr. 60:
1002-1009

- Bullinger H.-J., Warschat J., Fischer D. 2000, *Rapid product development - an overview*, Computers in Industry 42: 99-108
- Buschulte T. K., Heimann F. 1995, *Verfahrensentwicklung durch Kombination von Prozeßsimulation und Miniplant-Technik*, Chem.-Ing. Tech. 67: 718-724
- Chulalaksananukul W., Condoret J. S., Delorme P., Willemot R. M. 1990, *Kinetic study of esterification by immobilized lipase in n-hexane*, FEBS Letters 276: 181-184
- Chung S. F., Wen C. Y. 1968, *Longitudinal dispersion of liquid flowing through fixed and fluidized beds*, AIChE J. 14: 857-866
- Cleland W. W. 1963, *The kinetics of enzyme-catalyzed reactions with two or more substrates and products*, Biochem. Biophys. Acta 67:104-137
- Cleetus K. J. 1992, *Definition of Concurrent Engineering*, CERC Technical Report Series, CERC-TR-RN-92-003
- De Greyt W., Huyghebaert A., Kellens M. 1989; *Chemical and Physicochemical Modification of Lipids*, Structural Modified Food Fats: Synthesis, Biochemistry and Use; AOCS Press
- Dettwiler B., Dunn I. J., Prenosil J. E. 1991, *Bioproduction of Acetoin and Butanediol; Product Recovery by Pervaporation*, Proceedings 5th International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Heidelberg
- Eckermann R., Kreysa G. 1993, *DECHEMA Chemistry Data Series: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol. I Part 3b, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main
- Faber K. 2000, *Biotransformations in organic chemistry*, Springer-Verlag, Berlin
- Franke M. 1990, *Auslegung und Optimierung von Pervaporationsanlagen zur Entwässerung von Lösungsmitteln und Lösemittelgemischen*, Dissertation, RWTH Aachen

- Frei A. 2000, *Kinetische Untersuchungen der lipase-katalysierten Alkoholyse von Tripalmitin: Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung*, Studienarbeit, Institut für Bioverfahrenstechnik, Universität Stuttgart
- Greß D., Hartmann H., Kaibel G., Seid B. 1979, *Einsatz von mathematischen Simulationen und Miniplant-Technik in der Verfahrenstechnik*, Chem. Ing. Tech. 51: 601-611
- Hauck W. C., Bansal A., Hauck A. J. 1997, *Simultaneous engineering - correlates of success*, Int. J. Production Economies 52: 83-90
- Helmus F. P. 1994, *Dampfpermeation – Trennvermögen, Prozeßentwicklung und Einsatzmöglichkeiten*, Dissertation, RWTH Aachen
- Herion C. 1988, *Zum Verhalten asymmetrischer Membranen in der Pervaporation*, Dissertation, RWTH Aachen
- Hofen w., Körfer M., Zetzmann K. 1990, *Scale-up-Probleme bei der experimentellen Verfahrensentwicklung*, Chem. Ing. Tech. 62: 805-812
- Hofmann H., Baerns M., Renken A. 1992, *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- Indlekofer M. 1996, *Modellgestützte Entwicklung kontinuierlicher Prozesse zur lipase-katalysierten Racematspaltung in organischen Lösungsmittel*, Fortschr.-Ber. VDI-Reihe 3 (436), VDI-Verlag, Düsseldorf
- Jakubith M. 1992, *Memofix Chemie und Chemietechnik*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- Kießler T. 1989, *Modellierung und Entwicklung eines Fest-Flüssig-Wirbelschichtreaktors für die enzymatische Isomerisierung von Glucose*, Fortschr.-Ber. VDI-Reihe 3 (174), VDI-Verlag, Düsseldorf

- Klatt S. 1993, *Zum Einsatz der Pervaporation im Umfeld der chemische Industrie*, Dissertation RWTH Aachen
- Kühn R. 1998, *Beitrag zur Entwicklung von Plattenmodulen für die Pervaporation*, Dissertation TU Hamburg-Harburg
- Levenspiel O. 1999, *Chemical Reaction Engineering*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York
- Lien E. L., Boyle F. G., Yuhas R., Tomarelli R. M., Quinlan P. 1997, *The effect of triglyceride positional distribution on fatty acid absorption in rats*, J. Ped. Gastroenterol. Nutr. 25: 1021-1026
- Lipiski C., Côté P. 1990, *The use of Pervaporation for the Removal of Organic Contaminants from Water*, Environmental Progress 9(4): 254-261
- Macrae A. R. 1983, *Lipase-catalyzed interesterification of oils and fats*, J. Am. Oil Chem. Soc. 60: 291-294
- Maier S., Kaibel G. 1990, *Verkleinerung verfahrenstechnischer Versuchsanlagen – was ist erreichbar*, Chem. Ing. Tech. 62: 169-174
- Meyer-Blumenroth U. 1989, *Dampfpermeation – Untersuchungen zum Stofftransport und zur Verfahrensführung*, Dissertation, RWTH Aachen
- Millqvist A.F. 1996, *Acyl Migration in 2-Monoolein*, Biocatal. Biotransform. 14: 89-111
- Molina A., Al-Ashaab A. H., Ellis T. I. A., Young R. I. M. Bell R. 1995, *A Review of Computer-Aided Simultaneous Engineering Systems*, Research in Engineering Design 7: 38-63
- Nagayama K., Yamaoka Y., Doi T., Imai M., Shimizu M. 1996, *Kinetic Parameters of esterification of oleic acid with cetyl alcohol by rhizopus delemar lipase in AOT microemulsion system*, Journal of Chem. Eng. of Japan 29: 185-187

- Penner F. 2000, *Lösungsmittelabtrennung durch Pervaporation: Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung*, Studienarbeit, Institut für Bioverfahrenstechnik, Universität Stuttgart
- Perry R. J. 1984, *Chemical Engineering Handbook*, 50. Auflage, McGraw-Hill, New York
- Rautenbach R., Klatt S. 1991, *Treatment of Phenol-Contaminated Wastewater by a RO-PV Hybrid Process*, Proceedings 5th International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Heidelberg
- Rautenbach R., Klatt S., Vier J. 1992, *State of the art of Pervaporation – 10 Years of Industrial PV*, Proceedings 6th International Conference on Pervaporation Process in Chemical Industry, Ottawa (Kanada)
- Rautenbach R. 1997, *Membranverfahren: Grundlagen der Anlagen- und Modulauslegung*, Springer Verlag, Berlin
- Rizzi M., Stylos P., Riek A., Reuss M. 1992, *A kinetic study of immobilized lipase catalysing the synthesis of isoamyl acetate by transesterification in n-hexane*, Enzyme Microb. Technol. 14: 709-714
- Robbins L. A. 1979, *The Miniplant Concept*, Chem. Eng. Process 9: 45-48
- Sattler K. 1995, *Thermische Trennverfahren*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- Schlee D. Kleber H.-P. 1991, *Biotechnologie*, Gustav Fischer Verlag, Jena
- Schmid U. 1999, *Lipase-katalysierte Synthese strukturierter Triglyceride: Verfahrensoptimierung und Erzeugung selektiver Lipasemutanten durch gerichtete Evolution*, Dissertation, Institut für Technische Biochemie, Universität Stuttgart.

- Schofield R. W., Mc Cray S., Ray R. J., Newbold D. D. 1991, *Opportunities for Pervaporation in Water-Treatment-Industry*, Proceedings 5th International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Heidelberg
- Stephan K., Mayinger F. 1990, *Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen, Band 1: Einstoffsysteme*, Springer Verlag, Berlin
- Stephan W. Heintz A. 1992, *Separation of Aliphatic/Aromatic Mixture by Pervaporation Using Polyurethan Membranes*, Proceedings 6th International Conference on Pervaporation Process in Chemical Industry, Ottawa (Kanada)
- Steude H. E., Deibele L., Schröter J. 1997, *MINIPLANT-Technik – ausgewählte Aspekte der apparativen Gestaltung*, Chem. Ing. Tech. 69: 623-631
- Swern D. 1979, *Bailey's Industrial Oil and Fat Produkts*, John Wiley & Sons, New York
- Vier J. 1995, *Pervaporation azeotroper wäßriger und rein organischer Stoffgemische – Verfahrensentwicklung und –integration*, Dissertation, RWTH Aachen
- Waldburger R., Widmer F., Heinzelmann W. 1994, *Kombination von Veresterung und Pervaporation in einem kontinuierlichen Membranreaktor*, Chem. Ing. Tech. 66: 850-854
- Weiß S. 1986, *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden*, 1. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim
- Wijmans J.G., Kaschemekat J., Davidson J. E., Baker R. W. 1990, *Treatment of Organic-Contaminated Wastewater Streams by Pervaporation*, Environmental Progress 9(4): 262-268
- Willet W. C., Stampfer M. J., Manson M. J., Colditz G. A., Speizer F. E., Rosner B. A. Sampson L. A., Hennekens C. H. 1993, *Intake of trans fatty acids and risk of coronary heart disease among woman*, Lancet 341: 581-585

Wilson E. J., Geankoplis C. J. 1966, *Liquid mass transfer at very low Reynolds Numbers in packed beds*, I&EC Fundamentals, 5(1): 9-14

Wörz O. 1995, *Process development via a miniplant*, Chemical Engineering and Processing 34: 261-268

.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Hans-Gerhard Stadler
Geburtsdatum: 22. September 1972
Geburtsort: Regen

Ausbildung

09/79 – 07/83	Grundschule Bodenmais
09/83 – 07/92	Gymnasium Zwiesel
11/92 – 05/98	Studium an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg Studiengang: Chemieingenieurwesen Vertiefungsrichtung im Hauptstudium: Verfahrenstechnik Studienabschluß: Diplom-Ingenieur
07/98 – 03/03	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Bioverfahrenstechnik (Prof. Dr.-Ing. Matthias Reuss), Universität Stuttgart
Seit 04/03	Verfahrensentwicklung bei der Röhm GmbH & Co. KG (Tochterunternehmen der Degussa, Darmstadt) im Bereich Monomere