

Ganzheitliche Analyse enzymkatalytischer Syntheseprozesse im Festbettreaktor

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor Ingenieur
genehmigte Dissertation

von
Matthias Leipold

aus
Lüneburg

2014

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Georg Fieg
Prof. Dr. Dr. h.c. Frerich Keil

Prüfungsvorsitzender:

Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Müller

Tag der mündlichen Prüfung:

10. Januar 2014

Berichte aus dem Institut für Prozess- und Anlagentechnik
der TU Hamburg-Harburg

hrsg. von Prof. Dr.-Ing. Georg Fieg

Matthias Leipold

**Ganzheitliche Analyse enzymkatalytischer
Syntheseprozesse im Festbettreaktor**

Shaker Verlag
Aachen 2014

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Hamburg-Harburg, Techn. Univ., Diss., 2014

Copyright Shaker Verlag 2014

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-2602-3

ISSN 1868-1123

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Prozess- und Anlagentechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH) und wurde im Rahmen zweier durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) – vertreten durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) – geförderten Forschungsvorhaben erstellt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Georg Fieg für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Prozess- und Anlagentechnik durchzuführen. Auch darf ich mich bei ihm für die vielen guten Diskussionen bedanken, von denen sowohl diese Arbeit als auch ich persönlich sehr profitiert haben. Ich danke Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Frerich Keil für seine Tätigkeit als Gutachter und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Müller für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank meinen Kollegen am Institut. Herrn Dr.-Ing. Przemyslaw Krause und Herrn Christoph Hiller danke ich für die vielen fachlichen aber auch privaten Diskussionen und Aktivitäten sowie für die stete Unterstützung bei allen praktischen Tätigkeiten im Labor und im Technikum. Herrn Lukas Kulka danke ich für die stets kompetente Unterstützung in allen analytischen Fragestellungen. Herrn Holger Fitschen gilt mein Dank für die stets perfekt funktionierenden IT-Systeme sowie alle privaten Diskussionen. Zudem möchte ich Frau Kathrin Allwardt für die sehr gute administrative Unterstützung danken. Darüber hinaus danke ich allen anderen Kollegen, namentlich Dr.-Ing. Bernhard Neumann, Prof. Dr.-Ing. habil. Chakkrit Na Ranong, Dr.-Ing. Gerit Niggemann, Dr.-Ing. Christina Buck, Philipp Ernst und María Angelina Vargas Gómez, die mich durch eine gute Zeit am Institut begleitet haben, an die ich gerne zurück denke.

Des Weiteren gilt mein Dank allen HiWis, Studien-, Diplom- und Masterarbeitern, die durch ihre Arbeit eine nicht zu vernachlässigende Unterstützung bei der Untersuchung des hier vorgestellten Themenkomplexes dargestellt haben.

Mein weiterer Dank gilt der Forschungswerkstatt der TUHH, auf die ich in allen praktischen Punkten beim Errichten meiner Versuchsanlagen zurückgreifen durfte.

Zusätzlich danke ich der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) sowie allen industriellen Partnern, die durch die Förderung des Projektes diese Arbeit ermöglicht haben.

Abschließend gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden, die mich durch die gesamte Promotion hindurch auch in schwierigen Zeiten unterstützt haben.

Haltern am See, 2014
Matthias Leipold

Meinem Bruder gewidmet
Andreas Leibold
*1978 - †2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
	1.1 Zielsetzung.....	1
	1.2 Gliederung.....	2
2	Hintergrund der Untersuchungen	4
	2.1 Industrielle Nutzung enzymkatalytischer Synthesen.....	4
	2.2 Stand des Wissens zu enzymkatalytisch betriebenen Festbettreaktoren.....	5
	2.2.1 Festbettreaktor	5
	2.2.2 Reaktionskinetik.....	7
	2.2.3 Hydrodynamik.....	9
	2.2.4 Fazit.....	10
	2.3 Forschungsansatz.....	11
3	Experimentelle Grundlagen	13
	3.1 Wahl der Referenzreaktion.....	13
	3.2 Charakterisierung des Reaktionssystems	13
	3.2.1 Reaktionspartner	14
	3.2.2 Enzymimmobilisat.....	15
	3.2.3 Reaktionsenthalpie.....	16
	3.3 Versuchsanlagen.....	17
	3.3.1 Diskontinuierlicher Kreislauffestbettreaktor	18
	3.3.2 Katalysorteststand.....	21
	3.4 Versuchsdurchführung	23
	3.4.1 Erstellung der Festbettpackungen	23
	3.4.2 Diskontinuierlicher Kreislauffestbettreaktor	24
	3.4.3 Katalysorteststand.....	25
	3.5 Analytik.....	26
	3.5.1 Titration.....	26
	3.5.2 Gaschromatographie	27
4	Modellierung.....	31
	4.1 Festbettreaktor.....	31
	4.1.1 Reaktionskinetik.....	33
	4.1.2 Hydrodynamik.....	41
	4.2 Rührkessel / Entspannungsverdampfer.....	46
	4.3 Einbauten	47

5	Prozessanalyse.....	48
	5.1 Reaktionsgleichgewicht.....	48
	5.2 Reaktionskinetik.....	49
	5.2.1 Experimentelle Bestimmung	49
	5.2.2 Modellvergleich.....	55
	5.3 Dispersion.....	61
	5.4 Stofftransportlimitierung	65
	5.5 Katalysatordeaktivierung.....	67
	5.6 Hydrodynamische Charakterisierung.....	70
	5.6.1 Partikelgrößenverteilung.....	70
	5.6.2 Quellverhalten	73
	5.6.3 Porosität	75
	5.6.4 Druckverlust.....	77
	5.7 Fazit.....	79
6	Integrales Simulationswerkzeug STEP.....	81
	6.1 STEP - Simulation Tool for Enzymatic Processes.....	81
	6.1.1 Softwarekonzept.....	82
	6.1.2 Stoffdatenberechnung.....	84
	6.1.3 Mathematische Lösungsverfahren.....	85
	6.1.4 Grafische Benutzeroberfläche	86
	6.2 Anwendungsstudie	88
	6.2.1 Validierung.....	88
	6.2.2 Einfluss der Modelltiefe.....	93
	6.3 Einsatzmöglichkeiten von STEP	97
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	99
	7.1 Zusammenfassung	99
	7.2 Ausblick.....	101
A.	Experimenteller Aufbau.....	103
	A.1 Verwendete Chemikalien.....	103
	A.1.1 Chromatogramme	103
	A.1.2 Temperaturabhängige Stoffdaten.....	103
	A.2 Anlagenbestandteile.....	105
	A.3 Destillative Aufreinigung von Decyloleat.....	107
B.	Modellierung.....	108
	B.1 Flüssigkeitsdispersionskoeffizienten.....	108

C.	Prozessanalyse.....	109
C.1	Reaktionskinetik.....	109
C.2	Dispersion.....	116
C.3	Partikelgrößenverteilung	117