

**Zur Kinetik der chemo-enzymatischen Epoxidation
von ungesättigten Fettsäuren**

Vom Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität-Gesamthochschule Paderborn genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

von

Melanie Wiebe

Paderborn 2000

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Juni 1994 bis April 2000 im Fachgebiet Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik der Universität – Gesamthochschule Paderborn angefertigt.

Referent: Prof. Dr. – Ing Hans-Joachim Warnecke
Universität – Gesamthochschule Paderborn

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jan Prüß
Martin Luther Universität Halle – Wittenberg

Datum der Abgabe: 26. April 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juni 2000

TC-Schriftenreihe

Band 8

Melanie Wiebe

**Zur Kinetik der chemo-enzymatischen Epoxidation
von ungesättigten Fettsäuren**

D 466 (Diss. Universität-GH Paderborn)

Shaker Verlag
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Wiebe, Melanie:

Zur Kinetik der chemo-enzymatischen Epoxidation von ungesättigten Fettsäuren / Melanie Wiebe.

Aachen : Shaker, 2000

(TC-Schriftenreihe ; Bd. 8)

Zugl.: Paderborn, Univ., Diss., 2000

ISBN 3-8265-8070-2

Copyright Shaker Verlag 2000

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

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-8070-2

ISSN 1433-6499

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Herrn Prof. Dr.-Ing Hans-Joachim Warnecke danke ich für die wohlwollende Unterstützung und Förderung dieser Arbeit, die weit über das „normale Maß“ hinaus ging. Ohne die Einrichtung des Mutter-Kind-Arbeitsplatzes und diverser Motivationsschüben wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Jan Prüß danke ich für die Übernahme des Korreferates und die kritische Durchsicht dieser Arbeit und dafür, daß er sich nicht scheut, einer Chemikerin ein wenig Mathematik nahezubringen.

Ich danke Iris für ihre unkomplizierte Hilfe in allen Lebenslagen, sei es beim Diskutieren, Modellieren, Programmieren, Messen oder Babysitten.

Mein Dank gilt ebenso Walter, Dirk, Werner, Michael und Kathrin für ihre Freundschaft und Hilfe bei sämtlichen auftretenden Problemen, wie allgemeine Schutzverletzungen, Diskretisierungen oder vollen Windeln.

Ich danke Johannes und Marc für die Teerunden und Thomas für die Hilfe beim Programmieren und logischen Denken.

Nicht zuletzt danke ich meinem Mann Peter für seine Geduld und Unterstützung und dafür, daß er es mir immer zugetraut hat, sowie meinen Töchtern Katrin Franziska und Annika Marie, die beide sehr flexibel und kompromißbereit waren, was nicht nur das Betreuen, Windelwechseln und Fläschchengeben betrifft, und unseren Eltern für ihren unermüdlichen Einsatz.

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen.....	VIII
1 Einleitung und Problemstellung.....	1
2 Grundlagen und Stand des Wissens.....	5
2.1 Fette und Öle.....	5
2.2 Enzyme.....	7
2.2.1 Einführung.....	7
2.2.2 Freie Enzyme.....	9
2.2.3 Immobilisierte Enzyme.....	10
2.2.4 Enzymkinetik.....	11
2.2.5 Chemo-enzymatische Epoxidation von Fettsäuren mit Lipase.....	14
2.2.6 Reaktionsmechanismus der chemo-enzymatischen Epoxidation.....	16
2.3 Stofftransportvorgänge.....	19
2.3.1 Stoffaustausch.....	19
2.3.2 Porendiffusion und chemische Reaktion.....	21
3 Experimentelles.....	25
3.1 Allgemeines.....	25
3.2 Analytik zur Reaktionsverfolgung.....	25
3.3 Durchführung der Versuche.....	28
4 Modellierung.....	31
4.1 Michaelis-Menten-Modell.....	31
4.2 Kinetische Modelle.....	34
4.3 Mathematisch-mechanistisches Modell.....	37
5 Simulationen.....	47
5.1 Parameterwerte.....	47
5.2 Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.....	50
5.3 Variation der Diffusionskoeffizienten.....	55

5.4	Variation der Verteilungskoeffizienten	55
5.5	Variation der Grenzfilmdicke	55
6	Ergebnisse und Diskussion	55
6.1	Experimentelles.....	55
6.2	Auswertung.....	55
6.2.1	Michaelis-Menten-Modell	55
6.2.2	Kinetische Modelle.....	55
6.2.3	Mathematisch-mechanistisches Modell.....	55
6.3	Vergleich des kinetischen und des mathematisch-mechanistischen Modells.....	55
7	Zusammenfassung.....	55
8	Literaturverzeichnis.....	55
9	Anhang.....	55
9.1	Titrimetrische Methoden	55
9.1.1	Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration.....	55
9.1.2	Bestimmung der Persäurekonzentration.....	55
9.1.3	Bestimmung der Epoxidkonzentration.....	55
9.1.4	Bestimmung der Doppelbindungskonzentration.....	55
9.2	Entwicklung der Michaelis-Menten-Gleichung für eine reversible Zwei-Substrat-Enzymreaktion	55
9.3	Gleichungen des mathematisch-mechanistischen Modells	55
9.4	Simulationsparameter.....	55
9.4.1	Abgeschätzte Simulationsparameter der Gesamtreaktion	55
9.4.2	Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.....	55
9.4.3	Variation der Diffusionskoeffizienten.....	55
9.4.4	Variation der Verteilungskoeffizienten	55
9.4.5	Variation der Grenzfilmdicke	55
9.5	Ermittelte Parameterwerte	55

Symbole und Abkürzungen

a	[m ⁻¹]	spezifische Fläche
A	[m ²]	Fläche
A,B,C...	[-]	Edukte, Substrate
c	[mol/m ³]	Konzentration
d	[m]	Durchmesser
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
E	[-]	Enzym
E _A	[J/mol]	Aktivierungsenergie
EA,EB...	[-]	Enzym-Substrat-Komplexe
FS	[-]	Fettsäure
h	[-]	Diskretisierungsschrittweite
H	[-]	Verteilungskoeffizient
i,j	[-]	Laufzahlen
J	[mol/m ² s]	Stoffstromdichte
K	[-]	Gleichgewichtskonstante
K	[-]	Gleichgewichtskonstante
K	[m/s]	globaler Stoffübergangskoeffizient
k	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
k	[m ³ /mol s]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K	[mol/l]	Michaeliskonstante
k _F	[-]	Frequenzfaktor
m	[-]	Reaktionsordnung
m	[g]	Masse
N	[-]	Anzahl
N	[-]	Anzahl der Diskretisierungspunkte

n	[mol]	Stoffmenge
P,Q,R...	[-]	Produkte
PFS	[-]	Perfettsäure
R	[J/mol K]	universelle Gaskonstante
r	[m]	Ortskoordinate
R	[m]	Partikelradius
S	[-]	Substrat
S	[mol/m ³]	Substratkonzentration
T	[K]	Temperatur
t	[s]	Zeit
V	[m ³]	Volumen
V	[mol/m ³ s]	Maximal-, Sättigungsgeschwindigkeit
v	[mol/m ³ s]	Reaktionsgeschwindigkeit
x	[-]	Molenbruch
x	[-]	normierte Ortskoordinate
x	[m]	Ortskoordinate
X _e	[-]	Gleichgewichtsumsatz
ΔH _R	[J/mol]	Reaktionsenthalpie

griechische Symbole

η	[-]	Phasenverhältnis
η	[-]	Porennutzungsgrad
ν	[-]	stöchiometrischer Faktor
γ	[-]	Stoffübergangskoeffizient
Φ	[-]	Thiele-Modul
v	[cm ³ /mol]	molares Volumen

η	[Pa s]	Viskosität
α, β	[-]	Substitutionskoeffizienten
δ	[m]	Grenzschichtdicke
τ	[s]	Diffusionszeit

Indizes tiefgestellt

0	Anfangs-
A	gelöster Stoff
B	Lösungsmittel
c	aus dem Gleichgewichtsumsatz berechnet
DB	Doppelbindung
E	Enzym
EK	Enzymkomplex
FS	Fettsäure
H	Hinreaktion
i, j	Laufzahlen
K	mit Enzym-Substrat-Komplex
M	nach Michaelis-Menten
P	Partikel
P	Produkt
PFS	Perfettsäure
Pril	Prileshaev-Reaktion
R	Reaktionssystem
R	Rückreaktion
S	Substrat
T	Toluol

W	Wasser
WP	Wasserstoffperoxid
Indizes hochgestellt	
#	aktivierter Komplex
*	Phasengrenzflächen-
B,b	Bulkphase
F	Film
P	Partikel