

## **DECHEMA-Studentenpreise 2010**

### **Kurzfassungen der Preisträgerarbeiten**

#### **Hydrogenolyse von Cellulose durch Kombination von Mineralsäuren und festen Hydrierkatalysatoren**

Dipl.-Chem. Kameh Tajvidi, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim  
(Fachgebiet Technische Chemie)

Aufgrund abnehmender Erdölreserven werden Alternativen zu diesem Rohstoff gesucht. Eine interessante Variante flüssiger Treibstoffe ist Biomasse auf der Basis von Lignocellulose. Sie ist außerdem auch als Rohstofflieferant für die chemische Industrie nutzbar. Sie besteht zum größten Teil aus Cellulose und kann durch Hydrogenolyse in Zuckeralkohole wie Sorbitol, Sorbitan und Isosorbitid umgesetzt werden.

Diese Verbindungen spielen eine wichtige Rolle als Basischemikalien der chemischen Industrie und könnten zukünftig als Plattformchemikalien eines Bioraffineriekonzepts dienen. Die einfache Kombination von verdünnten Mineralsäuren und geträgerten Hydrierkatalysatoren liefert vielversprechende Ergebnisse. Mit einem Rutheniumkatalysator konnte Kameh Tajvidi bei 160 °C so Ausbeuten an Zuckeralkoholen von über 60 % erreichen. Zur Optimierung des Prozesses wurde eine statistische Versuchsplanung verwendet. Sie erlaubt es den vielen Faktoren wie Katalysator, Säure, Säurekonzentration und Reaktionszeit, die in der Hydrogenolyse von Cellulose eine Rolle spielen, gerecht zu werden. Frau Tajvidis Untersuchungen zeigten, dass die Kombination von Rutheniumkatalysatoren mit verdünnter Schwefelsäure die besten Ergebnisse liefert. Inzwischen konnten auf diese Weise sogar Rohstoffe wie Fichtenholz effizient umgesetzt werden.

#### **Platin-Bismut/Kohle katalysierte Oxidation von Glycerol: Reaktionsmechanismus und kinetische Modellierung**

Dipl.-Ing. Nicolai Wörz, TU Darmstadt  
(Fachgebiet Technische Chemie)

Auf der Basis von Glycerol, das bei der Biodieselproduktion als Nebenprodukt anfällt, lassen sich eine Vielzahl wertvoller Chemikalien, wie beispielsweise Dihydroxyaceton gewinnen. Um einen leichteren Zugang zu den Produkten zu erhalten, ist eine Umstellung von enzymatischen Verfahren auf eine direkte Oxidation mit Sauerstoff oder Luft in wässrigen Medien wünschenswert.

Um dies technisch zu realisieren, muss das Problem der Katalysatordeaktivierung gelöst werden. Nicolai Wörz konnte im Rahmen seiner Diplomarbeit zeigen, dass die Adsorption des Nebenproduktes Glycerinsäure die Hauptursache der Desaktivierung sowie einer verminderten Selektivität zu Dihydroxyaceton ist. Dies gibt Anlass zu der Hypothese, dass eine selektive Blockierung von Aktivzentren durch Glycerinsäure erfolgt, wodurch sich die Bildung von Dihydroxyaceton in übergeordnetem Maße verringert. Diese Vermutung konnte Herr Wörz durch kinetische Modellierungen untermauern. Mit Hilfe des entwickelten Zwei-Zentren-Modells lassen sich die experimentellen Ergebnisse mit akzeptabler Genauigkeit abbilden. Das Modell ist ebenfalls in der Lage, die Auswirkungen einer gezielten Störung des Systems durch Zugabe von Glycerinsäure vorherzusagen.

## **Modellbasierte Übertragung von satzweisen auf kontinuierlichen Betrieb am Beispiel der Copolymerisation von Dimethyl Diallyl Ammoniumchlorid und Acrylamid**

Thomas Kröner, Martin-Luther Universität Halle Wittenberg  
(Fachgebiet Chemische Verfahrenstechnik / Chemieingenieurwesen)

Kontinuierliche Verfahren eröffnen die Möglichkeit, auch bei Copolymerisationen mit sehr unterschiedlich reaktiven Monomeren, Polymere mit einheitlicher Copolymerzusammensetzung zu synthetisieren. Thomas Kröner beschäftigte sich in seiner Diplomarbeit mit der modellbasierten Übertragung der radikalischen Copolymerisation von Dimethyl Diallyl Ammoniumchlorid (DADMAC) und Acrylamid (AAM) von satzweisem auf kontinuierlichen Betrieb in einer Rührkesselkaskade.

Dazu untersuchte er zunächst experimentell die Kinetik der Copolymerisation von DADMAC und AAM in Lösung in einem diskontinuierlichen Rührkessel (Ein-Liter Glasreaktor) bei 50 °C und Umgebungsdruck (Umsatz, Copolymerzusammensetzung, Molmassen). Basierend auf diesen Ergebnissen stellte er ein kinetisches Modell der Copolymerisation auf und bestimmte die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten durch Parameteranpassung an die experimentellen Ergebnisse. Mit Hilfe des so entwickelten Modells wurde dann eine Rührkesselkaskade mit Zwischeneinspeisung der schneller reagierenden Komponente AAM im Labormaßstab ausgelegt.

Um das reale hydrodynamische Verhalten der Kaskade auch bei höheren Viskositäten abbilden zu können, führte Herr Kröner auch Verweilzeitmessungen in der Kaskade durch. Basierend auf diesen Messungen leitete er ein reales Reaktormodell, bestehend aus idealen Rührkesselanteilen und idealen Rohrreaktoranteilen, ab. Durch Kombination des kinetischen Modells mit dem realen Reaktormodell wurden die stationären Betriebsbedingungen der Kaskade sowie das Anfahrverhalten modellgestützt optimiert. Abschließend führte er Copolymerisationsexperimente in der Kaskade anhand der zuvor optimierten Betriebsweise zur Modellvalidierung durch. Die gemessenen Umsatz-Zeit-Verläufe und Polymerzusammensetzungen der kontinuierlichen Experimente stimmen mit den Modellvorhersagen gut überein.

## **Development of Light Emitting Diode Based Absorption Spectroscopy for Power Engineering and Environmental Engineering Applications**

Dipl.-Ing. Stefan Schorsch, Universität Erlangen-Nürnberg  
(Fachgebiet Chemische Verfahrenstechnik / Chemieingenieurwesen)

Laser sind eine gebräuchliche Lichtquelle in der Verbrennungsforschung und der Analyse von Gaszusammensetzungen. In einigen Aspekten, insbesondere der Absorptionsspektroskopie, haben sie jedoch Nachteile. Stefan Schorsch beschäftigte sich in seiner Diplomarbeit daher mit der Eignung von Leuchtdioden für oben genannte Messtechniken.

Zunächst untersuchte er die LEDs hinsichtlich ihrer spektralen Eigenschaften sowie ihre Stabilität. Er verwendete quantenmechanische Berechnungen, um die Absorptionsspektren von zu untersuchenden Molekülen vorauszusagen und so passende LEDs auswählen zu können. Im Fokus der Untersuchungen standen dabei im Bereich der Verbrennungsforschung die Flammenradikale CH und OH, die in einer stabilisierten vorgemischten Methan-Luft-Flamme nachgewiesen werden konnten. Neben verschiedenen stöchiometrischen Gaszusammensetzungen konnte auch die räumliche Verteilung der Radikale über dem Brenner gemessen werden. In weiteren Versuchen konnte Herr Schorsch ebenfalls die Eignung von Leuchtdioden zur Konzentrationsbestimmung von Schwefeldioxid in Abgasen mit hoher Sensitivität demonstrieren.

## **Evaluierung und Optimierung von Steuerungsparametern für ein Screening-Bioreaktorsystem**

M. Sc. Sonja Kreß, Universität Hannover  
(Fachgebiet Biotechnologie)

Die Bestimmung der optimalen Fermentationsbedingungen ist heutzutage noch immer sehr zeitintensiv und teuer. Die hohe Zahl von Kombinationsmöglichkeiten der zu optimierenden Parameter erfordert eine Vielzahl von Experimenten. Um die Anzahl der durchzuführenden Experimente zu reduzieren, werden vielfach Kompromisse eingegangen, dabei besteht die Gefahr, die optimalen Bedingungen zu verfehlen. Durch Parallelisierung von Kultivierungsexperimenten kann der Zeitaufwand erheblich verringert werden. Allerdings sind die Reaktoren im Labormaßstab wegen ihrer Größe nur bedingt geeignet. Neben der Parallelisierung bietet sich deshalb auch eine Miniaturisierung der Reaktoren an, um nicht nur die Arbeitszeit, sondern auch die Arbeitskosten zu senken.

In den letzten Jahren wurden verschiedene Prototypen von Mikro-Screening-Bioreaktoren für diesen Zweck entwickelt. Mithilfe dieser Reaktoren besteht die Möglichkeit eines sogenannten „High-Throughput-Screenings“. Um Prozessoptimierungen in diesen Systemen noch weiter zu beschleunigen, ist es von Vorteil diese Mikro-Reaktorsysteme mit einer geeigneten Technik zur kontinuierlichen Überwachung und Steuerung prozesskritischer Parameter auszustatten.

Vor diesem Hintergrund evaluierte Sonja Kreß einen Prototyp eines Mikro-Screening-Bioreaktorsystems mit drei parallelen Kultivierungsstationen. Zur Charakterisierung dieses Systems testete und optimierte sie wichtige Steuerungsparameter. Dazu zählt sowohl die Etablierung einer individuellen Steuerung des Rührwerks als auch die gezielte Ansteuerung der Magnetventile, um die Mischung unterschiedlicher Gase zu ermöglichen. Außerdem konnte die Zufuhr von Medien oder pH-Korrekturlösungen mittels eines Pumpsystems erreicht werden. Darüber hinaus konnte sie auch eine individuelle Temperaturregelung durch genaue Ansteuerung von Peltierelementen umsetzen. Entscheidende Prozessgrößen, wie pH und  $pO_2$ -Werte, können durch Einsatz nicht-invasiver optischer Sensoren ermittelt werden. Dazu musste Frau Kreß jedoch zunächst eine Kalibrations-Routine entwickelt. Zur Umsetzung dieser Vorhaben wurden unterschiedliche LabView-Softwaremodule verwendet, die bei Bedarf modifiziert werden konnten. Zur weiterführenden Charakterisierung des Reaktorsystems wurden zusätzlich bestimmte Kennzahlen, wie der  $kLa$ -Wert und die Verweilzeitverteilung ermittelt. Die erhaltenen Parameter und Protokolle konnten anhand der Überwachung und Regelung einer *Escherichia coli*-Kultivierung etabliert werden. Anschließend wurden die Ergebnisse mit der Kultivierung im Schüttelkolben und im 2 L-Bioreaktor verglichen, um ein mögliches Up-Scaling zu testen.

## **Untersuchung ausgewählter Reaktionsführungen für den Einsatz in der Lipasekatalysierten Polykondensation**

Dipl.-Chem. Stefanie Wenda, Universität Rostock  
(Fachgebiet Biotechnologie)

Aufgrund des großen Potenzials, das Enzyme in der Polymerchemie besitzen, stellt die Suche nach neuartigen bioabbaubaren Polymeren und die Verbesserung der biokatalytischen Synthese ein zukunftssträchtiges Feld der Forschung dar. Daher ist es von großem Interesse, ein tieferes Verständnis der enzymatischen Polymersynthese zu gewinnen.

Stefanie Wenda bewertete in ihrer Diplomarbeit unterschiedliche Reaktionsführungen hinsichtlich ihres Einsatzes in der enzymkatalysierten Polykondensation. Dazu untersuchte sie die lipasekatalysierte Polykondensation von Dicarbonsäuren mit Diolen anhand einer Modellreaktion. Sowohl die Untersuchung der einzelnen Reaktionsführungen im Hinblick auf relevante Einflussgrößen als auch ein Vergleich der unterschiedlichen Reaktionssysteme bezüglich der Unterstützung der enzymatischen Polykondensation standen dabei im Vordergrund.

In allen Systemen variierte Frau Wenda relevante Parameter der Systeme und untersuchte deren Einfluss auf die Polykondensation. Bei den Untersuchungen der Polykondensation in den beiden einphasigen Reaktionsführungen im rein organischen Medium zeigten sich sowohl die

Substratkonzentration, als auch die Wahl der organischen Reaktionsphase als entscheidende Einflussparameter. Wird die Substratkonzentration unter die Sättigungskonzentration des Systems gesenkt, führt dies zu einer Limitierung der Reaktion. Darüber hinaus existiert eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der Polykondensation im rein organischen Medium, wobei die beiden hochsiedenden und stark viskosen Lösungsmittel Diphenylether und Propylencarbonat das größte Potenzial zeigen.

Auch bei binärer Reaktionsführung konnte Stefanie Wenda zeigen, dass eine Optimierung der Reaktion sowohl bezüglich des Umsatzes als auch hinsichtlich der Kettenlänge des entstehenden Produktes möglich ist. Ihre Untersuchungen ergaben, dass entweder eine Erhöhung der Substratkonzentration oder auch ein Überschuss des Alkohols zu steigenden Umsätzen führen. Durch pH-abhängige Untersuchungen im binären System konnte die Theorie, dass in lipasekatalysierten Veresterungen die protonierte Form der Säure als Substrat im katalytischen Mechanismus dient, gefestigt werden [Buthe et al., 2005]. Für die tendenzielle Abschätzung der lösungsmittelabhängigen Verteilung der Substrate im binären System setzte sie erfolgreich das quantenchemische Rechenprogramm COSMO-RS ein.

Durch die Wahl des Extraktionsmittels kann sowohl auf den Umsatz der Reaktion als auch auf die Molekülmasse des entstehenden Produktes entscheidend Einfluss genommen werden. Neben der Untersuchung der einzelnen Reaktionsführungen stand auch der Vergleich der Reaktionssysteme im Mittelpunkt des Interesses. Dabei zeigte sich die einphasige Reaktionsführung im Unterdruck für die enzymatische Polykondensation als die effektivste bezüglich des Molekulargewichtes der Produkte. Hier konnten erfolgreich Produkte mit einer mittleren Molmasse von bis zu 14.000 g/mol erhalten werden. Bei der abschließenden Charakterisierung des isolierten Poly(butyladipat) zeigte der lineare semikristalline AABB-Polyester trotz seines niedrigen Schmelzpunktes eine hohe thermische Stabilität. Dies ist besonders im Hinblick auf die Anwendung aliphatischer Polyester interessant.