

Modelling the chemo-enzymatic epoxidation of linseed oil

Dem Fachbereich 13 - Chemie und Chemietechnik
der Universität Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

vorgelegte Dissertation

von
Iris Hilker
aus Petershagen/Schlüsselburg

Paderborn, April 2002

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 1997 bis März 2002 im Fachgebiet Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik der Universität Paderborn angefertigt.

Referent: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke
Universität Paderborn

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

Tag der Abgabe: 5. März 2002

Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 2002

TC-Schriftenreihe

Band 12

Iris Hilker

**Modelling the chemo-enzymatic
epoxidation of linseed oil**

D 466 (Diss. Universität Paderborn)

Shaker Verlag
Aachen 2002

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Hilker, Iris:

Modelling the chemo-enzymatic epoxidation of linseed oil / Iris Hilker.

Aachen : Shaker, 2002

(TC-Schriftenreihe ; Bd. 12)

Zugl.: Paderborn, Univ., Diss., 2002

ISBN 3-8322-0858-5

Copyright Shaker Verlag 2002

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-0858-5

ISSN 1433-6499

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Für Brigitte und Hermann,
Marie und Lars,
Joachim, Joachim und Joachim.

Wer nichts als Chemie versteht, versteht auch die nicht recht.
Georg Christoph Lichtenberg, 1742-1799.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Warnecke danke ich für die interessante Themenstellung und die Unterstützung dieser Arbeit. Sein Vertrauen gewährte mir Freiraum zur Gestaltung und für jegliche Fragen fand ich sein offenes Ohr.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Jan Prüß danke ich für die Übernahme des Korreferats, für spannende Diskussionen zu mathematischen Fragestellungen und für die sorgfältige Durchsicht der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Melanie Wiebe für die einfach gute Zusammenarbeit, für Kekse und Motivation sowie die daraus erwachsene Freundschaft.

Meinen Bürokollegen Johannes Bremer und Marc Heggemann danke ich für die Diskussionsbereitschaft und die Teerunden. Hermann-Josef Post danke ich dafür, dass er mir MatLab vorgestellt hat und für seine Hilfsbereitschaft in allen Dingen rund um den Rechner.

Einen herzlichen Dank möchte ich auch an Thorsten Bruß, Martin Droll und Joachim Kleine für die Gästezimmer mit Frühstück in Paderborn während der letzten Phase dieser Arbeit aussprechen.

Nicht zuletzt danke ich all den anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachgebietes Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik, die in der "Halle" das angenehme und unkomplizierte Arbeitsklima schaffen, das zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Contents

1. Introduction	1
2. Fundamentals of chemo-enzymatic epoxidation	3
2.1. Methods of epoxidation	3
2.2. Range of applications of linseed oil	5
2.3. Characteristics of enzymes and enzyme reactions	6
2.3.1. Immobilized enzymes	10
2.3.2. Enzyme reactions in nonconventional media	12
2.3.3. Enzyme deactivation	15
2.3.4. Properties of lipases	21
2.3.5. Enzyme kinetics of multi-substrate reactions	23
2.4. The immobilized lipase B of <i>Candida antarctica</i> (Novozym 435®) . .	26
3. Modelling the chemo-enzymatic epoxidation process	31
3.1. Properties of the multi-phase reaction system	31
3.2. Description of the involved reactions	32
3.2.1. Deactivation of the immobilized lipase	33
3.2.2. Lipase-catalyzed peroxy-carboxylic acid formation	36
3.2.3. Prilezhaev reaction	38
3.2.4. Side reactions	39
3.3. Mass transfer and diffusion	40
3.4. Development of kinetic models for different reactor systems	42
3.4.1. Enzyme recycle reactor	43
3.4.2. Stirred tank reactor	46
4. Experimental	49
4.1. Laboratory scale enzyme recycle reactor	49
4.2. Investigation of reaction kinetics and mass transfer phenomena . . .	51

5. Results and discussion	55
5.1. Relevance of external mass transfer	55
5.2. Distribution of water and hydrogen peroxide in the two-phase system	57
5.3. Determination of kinetic parameters of the process	59
5.3.1. Deactivation of the immobilized lipase	59
5.3.2. Decomposition of peroxydicarboxylic acid	63
5.3.3. Lipase-catalyzed peroxydicarboxylic acid formation	65
5.3.4. Prilezhaev reaction and side reactions	73
6. Model validation	79
6.1. Recycle reactor	79
6.2. Stirred tank reactor	82
7. Simulation results	87
7.1. Recycle reactor	87
7.2. Stirred tank reactor	96
8. Conclusion	101
A. Notation	105
B. Analytical methods	107
B.1. KF-Titration of water	107
B.2. Titrimetric determination of peroxydicarboxylic acids and hydrogen peroxide	108
B.3. Determination of the oxirane content	108
B.4. Iodine value of linseed oil	109
C. Enzyme activity assay	111
D. Operating conditions in chemo-enzymatic epoxidation experiments	113
E. Parameters for simulations	115
Bibliography	117