

Entwicklung und Charakterisierung eines Prototyps für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von biotechnologisch hergestellter Bernsteinsäure

Electrochemical pH-Shift Crystallization of Succinic Acid – Process Development, Prototyp Design and Experimental Characterization

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen
Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Christian Uwe Kocks

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Jupke
Prof. Dr. rer. nat. habil. Jan von Langermann

Tag der mündlichen Prüfung: 27.09.2024

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Danksagung

Diese Doktorarbeit wurde am Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik der RWTH Aachen University angefertigt und wäre ohne die Unterstützung von Kollegen, Studierenden, meinem Doktorvater, der Prüfungskommission und insbesondere meiner Familie und Freunden nicht möglich gewesen. Für diese Unterstützung in Form von motivierenden Gesprächen, fachlichen Diskussionen und unterstützender Arbeit bin ich sehr dankbar. Ganz besonders möchte ich Prof. Andreas Jupke, für die Möglichkeit unter seiner Führung meine Doktorarbeit zu schreiben, die wertvollen Anregungen und die vielfältigen und freien Gestaltungsmöglichkeiten an der FVT danken.

Während der Zeit am Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik habe ich viele tolle Kollegen kennengelernt. Neben dem fachlichen Austausch waren die vielen FVT-Events, wie zum Beispiel Sommerfeste, Kickerturniere, morgendlicher Hallenfußball oder einfach Kaffeepausen, stets eine schöne und erholsame Abwechslung. Besonders möchte ich hier vier Kollegen hervorheben, welche maßgeblich dazu beigetragen haben, dass ich gerne auf meine Promotionszeit an der FVT zurückblicke. Zuerst Jonas Görtz, den ich zu Beginn meines Studiums in unsere gemeinsamen Lerngruppe kennengelernt habe und seitdem fachlich und menschlich sehr schätze. Johannes Brockkötter, mit dem ich mir von Beginn an das Büro geteilt habe und wir dort zu guten Freunden geworden sind. Unsere gemeinsamen Rennradausfahrten nach der Arbeit, der Austausch auf dem Rad und die Rennradurlaube gehören zu den Highlights der Promotionszeit. Andreas Biselli, der zusammen mit mir in der Arbeitsgruppe „Downstream Processes“ gearbeitet hat und sich daraus ein reger und toller Austausch, fachlich sowie privat, entwickelt hat. Zuletzt Moritz Becker, der seine Masterarbeit bei mir geschrieben hat und seitdem mit mir im regen Austausch zu meinem Promotionsthema steht. Dadurch kam es zu sehr fruchtbaren Gesprächen bei einer Tasse Kaffee oder auf dem Fußballplatz.

Außerdem hatte ich das Glück zahlreich motivierte Studierende kennen zu lernen, dank deren Hilfe es zu spannend Erkenntnissen und Ergebnissen gekommen ist, ohne die diese Arbeit nicht entstanden wäre. An dieser Stelle möchte ich besonders Andreas Augustin, Anna-Lena David, Anna-Lena Willenbrink, Moritz Becker, Bjarne Lieth, Björn Zacha-

Danksagung

rias, Darshan Balakrishna, Christina Krekel, Diana Wall, Fabian Roweda, Josia Tonn, Lea Tiemann, Martin Ellermann, Sebastian Bektesi, Violetta Schmitz, Felix Schmitz und Theresa Medeweller.

Zusätzlich möchte ich meiner gesamten Arbeitsgruppe, der Kristallisationsgruppe, danken. Die gemeinsamen Besprechungen, das gemeinsame Arbeiten und vor allem auch der private Austausch hat die Promotionszeit sehr bereichert. Hierbei möchte ich mich insbesondere bei Tim Maßmann, Jonas Görtz, Arne Holtz, Josia Tonn und Robert Kiefel für Unterstützung und den regen Austausch bedanken. Außerdem möchte ich mich bei Dr. Michael Gruß für die großartige Zusammenarbeit bei verschiedenen Kristallisationsprojekten und die ergiebigen Diskussionen zu meinem Promotionsthema bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Birgit und Uwe sowie meiner Schwester Kathrin, die mir fortwährend Unterstützung zukommen lassen haben und mich immer wieder gestärkt haben. Abschließend danke ich herzlichst Jenny Schings, die mich während der gesamten Promotionszeit liebevoll unterstützt und motiviert hat.

Abstract

The raw material transition requires a change in the value chains in the chemical industry from fossil to renewable or recycled carbon sources to meet sustainability pledges. Platform chemicals such as carboxylic acids represent a promising opportunity to establish synthesis routes based on industrial biotechnology. However, biotechnological production can rarely compete with established petrochemical processes. To render the biotechnological production of platform chemicals economically and ecologically competitive, new separation techniques are required for the downstream processing of these molecules. Electrochemical separation techniques show great potential for this purpose since the use of electricity drastically reduces the use of auxiliary chemicals and avoids saline wastewater, which is one major economic and ecological disadvantage of the conventional processing of biotechnologically produced carboxylic acids.

Within this work, a prototype for the electrochemical pH-shift crystallization, integrated into a biotechnological production process of succinic acid, is presented, and experimentally characterized regarding techno-economical aspects. Therefore, the necessary thermodynamical property data of succinic acid are measured, and the crystallization kinetics, nucleation, and growth are investigated for the electrochemical pH-shift crystallization. Based on these crystallization studies a model for the electrochemical pH-shift crystallization of succinic acid was developed, which allows the estimation of the crystallization process and the design of the prototype.

Finally, the developed prototype for the electrochemical pH-shift crystallization of succinic acid is characterized to identify operating conditions for the electrochemical pH-shift crystallization. Within the operating window, the proposed crystallization process is evaluated based on the measured solid-liquid equilibrium, supersaturation, energy consumption and electrochemical protonation efficiency. Additionally, the results of discontinuous and continuous electrochemical pH-shift crystallization experiments from artificial and real process solutions are shown, which highlight the potential of the electrochemical pH-shift crystallization as a waste-free and economically attractive downstream process for succinic acid production.

Kurzfassung

Im Zuge des Rohstoffwandels wird die chemische Industrie ihre Produktionsverfahren auf alternative Kohlenstoffquellen umstellen müssen. Mögliche Quellen sind nachwachsende Rohstoffe, die zum Beispiel in biotechnologischen Verfahren zu Plattformchemikalien umgewandelt werden können. Damit sich biotechnologische Produktionen im industriellen Maßstab durchsetzen können, sind effiziente und ressourcenschonende Gewinnungs- und Aufreinigungsprozesse nötig. Insbesondere elektrochemische Prozesse zeigen großes Potential für die Gewinnung von biotechnologisch hergestellten Carbonsäuren wie zum Beispiel Bernsteinsäure.

In dieser Forschungsarbeit wird die Entwicklung eines Prototyps für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation vorgestellt, der in einem gesamtheitlichen Prozess für die Gewinnung kristalliner Bernsteinsäure charakterisiert wird. Hierzu werden im ersten Teil der Arbeit die für die Auslegung des Kristallisationsprozesses relevanten thermodynamischen Stoffdaten bestimmt und die Machbarkeit der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation der Bernsteinsäure nachgewiesen. Anschließend wird der Kristallisationsprozess mit Fokus auf Keimbildungs- und Kristallwachstumskinetik parametrisiert und in ein Kristallisationsmodell eingebunden, das für die Abschätzung des Kristallisationsprozesses und für die Dimensionierung des Prototyps genutzt wird.

Anschließend wird der entwickelte Prototyp experimentell charakterisiert, sodass zusammen mit den bestimmten Stoffdaten ein Betriebsfenster, bestehend aus Betriebs- und Designparametern, für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure definiert werden kann. Auf Basis dieses Betriebsfensters wird die elektrochemische pH-Shift Kristallisation mit Hilfe statistischer Versuchsplanung und -auswertung evaluiert und schließlich mit Referenzprozessen verglichen und bewertet. Abschließend werden die Ergebnisse für den diskontinuierlichen und kontinuierlichen Betrieb der Kristallisation mit artifiziellen und realen Produktlösungen vorgestellt und das Potential der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure diskutiert.

Liste der Veröffentlichungen

Publikationen

- C. Kocks, J. Görtz, A. Holtz, M. Gausmann, A. Jupke, *Electrochemical Crystallization Concept for Succinic Acid Reduces Waste Salt Production*, Chemie Ingenieur Technik 2019, 754 (1), 46. DOI: 10.1002/cite.201900088
- M. Gausmann, C. Kocks, M. Doeker, A. Eggert, T. Maßmann, A. Jupke, *Recovery of succinic acid by integrated multi-phase electrochemical pH-shift extraction and crystallization*, Separation and Purification Technology 2020, 240, 116489. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116489.
- A. Holtz, J. Görtz, C. Kocks, M. Junker, A. Jupke, *Automated measurement of pH-dependent solid-liquid equilibria of itaconic acid and protocatechuic*, Fluid Phase Equilibria 2020, 532, 112893. DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112893
- T. Maßmann, C. Kocks, L. Parakenings, B. Weber, A. Jupke, *Two-Dimensional CFD based compartment modeling for dynamic simulation of semi-batch crystallization processes in stirred tank reactors*, Computers & Chemical Engineering 2020, 140, 106933. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2020.106933
- M. Gausmann, C. Kocks, J. Pastoors, J. Büchs, N. Wierckx, A. Jupke, *Electrochemical pH-T-Swing Separation of Itaconic Acid for Zero Salt Waste Downstream Processing*, ACS Sustainable Chem. Eng. 2021, 28, 9336–9347. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c02194
- C. Kocks, C. M. Krekel, M. Gausmann, A. Jupke, *Determination of the Metastable Zone Width and Nucleation Parameters of Succinic Acid for Electrochemically Induced Crystallization*, Crystals 2021, 11(9), 1090. DOI: 10.3390/cryst11091090
- C. Kocks, D. Wall, A. Jupke, *Evaluation of a Prototype for Electrochemical pH-Shift Crystallization of Succinic Acid*, Materials 2022, 15(23), 8412. DOI: 10.3390/ma15238412

Präsentationen

- C. Kocks, M. Gausmann, T. Maßmann, A. Jupke, Elektrochemisch induzierte Kristallisation von Dicarbonsäuren, *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Zerkleinern und Klassieren, Kristallisation und grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse*, 2019, Bamberg, Deutschland.
- C. Kocks, A. Biselli, A. Jupke, Efficient downstream processes for recovery and purification of bio-based bulk chemicals from fermentation supernatant, *7th BioSC Spotlight „Modular biotransformations in a circular bioeconomy“*, 2020, Aachen, Deutschland.
- C. Kocks, J. Görtz, A. Jupke, Elektrochemisch induzierte Kristallisation von Dicarbonsäuren, *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Kristallisation*, 2020, Online.
- C. Kocks, J. Görtz, M. Gausmann, A. Jupke, Electrochemically Induced Downstream Processes for Dicarboxylic Acids Reduce Neutral Salt Emission, *10. ProcessNet Jahrestagung und 34. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen* 2020, Online.
- C. Kocks, J. Görtz, A. Jupke, Experimentelle Charakterisierung eines Reaktorprototyps für die elektrochemisch induzierte pH shift Kristallisation von Bernsteinsäure, *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Kristallisation* 2022, Dortmund.
- M. Gausmann, C. Kocks, A. Jupke, Techno-economic benchmarking of electrochemically induced succinic acid crystallization, *(Bio)Process Engineering – a Key to Sustainable Development, ProcessNet and DECHEMA-BioTechNet Jahrestagung* 2022.
- C. Kocks, J. Görtz, A. Jupke, Design and Characterization of Electrochemical pH-shift Crystallization Processes, *International Symposium on Industrial Crystallization (ISIC)* 2023, Glasgow.

Posterpräsentationen

- C. Kocks, M. Gausmann, M. Doeker, T. Maßmann, A. Eggert, A. Jupke, Elektrochemisch induzierte Kristallisation zur Aufreinigung von Carbonsäuren, *ProcessNet Jahrestagung und 33. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen*, 2018, Aachen, Deutschland.
- C. Kocks, M. Gausmann, M. Doeker, A. Jupke, Power-to-Purity downstream concept for carboxylic acids, *3rd International BioSC Symposium: Towards an Integrated Bioeconomy*, 2018, Bonn, Deutschland.

- C. Kocks, J. Görtz, A. Jupke, Electrochemically Induced Crystallization of Bio-based Bulk Chemicals, *4th International BioSC Symposium: Towards an Integrated Bioeconomy*, 2019, Köln, Deutschland.
- C. Kocks, J. Görtz, A. Jupke, Bestimmung der metastabilen Zonenweite von Bernsteinsäure bei elektrochemisch induzierter Kristallisation, *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Kristallisation* 2021, Online.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iii
Abstract	v
Kurzfassung	vii
Liste der Veröffentlichungen	ix
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik	5
2.1 Wasserelektrolyse	5
2.2 Kristallisation	8
2.2.1 Fest-Flüssig-Gleichgewicht und Übersättigung	8
2.2.2 Metastabile Zone	11
2.2.3 Keimbildung	12
2.2.4 Wachstum	17
2.3 Kristallisationsprozesse	19
2.3.1 pH-Shift Kristallisation	20
2.3.2 Elektrochemische pH-Shift Kristallisation	23
2.4 Gewinnung von biotechnologischer Bernsteinsäure	27
2.5 Elektrochemischer pH-Shift Kristallisationsprozess für Bernsteinsäure . .	30
2.5.1 Gliederung der Arbeit	32
3 Grundlagen und Machbarkeit der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure	35
3.1 Material und Methoden	35
3.1.1 Vermessung und Berechnung der Dissoziation von Bernsteinsäure	36
3.1.2 Vermessung des Fest-Flüssig-Gleichgewichts	38
3.1.3 Kristallisationsversuche: Machbarkeit	39
3.2 Ergebnisse	42
3.2.1 Dissoziation	43

3.2.2	Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure	45
3.2.3	Machbarkeitsstudien - Elektrochemische pH-Shift Kristallisation .	52
3.3	Zwischenfazit: Machbarkeit	58
4	Charakterisierung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure	61
4.1	Material und Methoden	61
4.1.1	Bestimmung von Keimbildungsparametern aus metastabilen Zonenweiten	62
4.1.2	Kristallwachstum	66
4.1.3	0D-Modellierung	67
4.1.4	Parameteranpassung bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation	70
4.2	Ergebnisse	70
4.2.1	Metastabile Zonenweite von Bernsteinsäure bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation	71
4.2.2	Kristallwachstum von Bernsteinsäure bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation	75
4.2.3	Modellierung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure	79
4.3	Zwischenfazit: Charakterisierung der Kristallisation	84
5	Charakterisierung des Prototyps	87
5.1	Material und Methoden	87
5.1.1	Prototyp für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation	88
5.1.2	Verweilzeitverteilung idealer Reaktoren	90
5.1.3	Experimentelle Bestimmung der Verweilzeit	93
5.1.4	Vermessung der Protonierungseffizienz	97
5.2	Ergebnisse	98
5.2.1	Verweilzeitverteilung	99
5.2.2	Protonierungseffizienz	106
5.3	Zwischenfazit: Charakterisierung des Prototyps	109
6	Elektrochemische pH-Shift Kristallisation im Prototyp	111
6.1	Material und Methoden	111
6.1.1	Elektrochemischer pH-Shift Kristallisationsprozess	111
6.1.2	Statistische Versuchsplanung zu Charakterisierung des Kristallisationsprozesses	113

6.1.3	Batch	118
6.1.4	Fed-Batch	119
6.1.5	Konti	120
6.2	Ergebnisse	122
6.2.1	Elektrochemische pH-Shift Kristallisation - Batch	122
6.2.2	Box-Behnken-Versuchsplan - Fed-Batch	123
6.2.3	Kontinuierliche elektrochemische pH-Shift Kristallisation	137
6.3	Zwischenfazit der Prozessstudie	141
7	Zusammenfassung und Ausblick	145
7.1	Zusammenfassung der gewonnen Erkenntnisse	145
7.2	Zukünftig zu adressierende Forschungsfragen	148
8	Anhang	151
8.1	Verwendet Chemikalien und Methoden	151
8.2	Machbarkeitsuntersuchungen	153
8.2.1	Löslichkeit Bernsteinsäure	155
8.3	Vermessung der MSZW	158
8.4	Wachstumsversuche	159
8.5	Verweilzeit der flüssigen Phase	159
8.5.1	Verweilzeitverteilung in der 6 mm Anodenkammer	161
8.5.2	Verweilzeitverteilung in der 8 mm Anodenkammer	164
8.5.3	Verweilzeitverteilung in der 10 mm Anodenkammer	166
8.6	Partikelverweilzeit	171
8.7	Protonierungseffizienz	173
8.8	Elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure	175
8.8.1	Batch	175
8.8.2	Fed-Batch - Statistische Versuchsplanung	175
8.8.3	Kontinuierliche Kristallisation	179
9	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	183
	Abbildungsverzeichnis	189
	Tabellenverzeichnis	205
	Literatur	207

1 Einleitung

Die Verknappung fossiler Kohlenstoffquellen führt zu einem Wandel in der chemischen Industrie. Langfristig werden die Produktionswege auf alternative Kohlenstoffquellen, nachwachsende oder recycelte Rohstoffe, umgestellt werden müssen. 2004 wurden C₄-Dicarbonsäuren, wie zum Beispiel Bernsteinsäure, Fumarsäure und Maleinsäure, als vielversprechende biotechnologische Plattformchemikalien identifiziert, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können [1]. Allerdings setzt sich die biotechnologische Produktion dieser Carbonsäuren industriell selten gegen petrochemische Herstellungsverfahren durch. Herausforderungen bei der industriellen Umsetzung liegen für die biotechnologische Bernsteinsäureproduktion sowohl im kostenintensiven Herstellungsprozess als auch in der anschließenden Produktaufreinigung. Bei der Herstellung ist das Substrat für die Mikroorganismen, meist Glucose oder Saccharose, teuer und die Fermentationsprozesse sind üblicherweise produktinhibiert, wodurch Ausbeute und Titer negativ beeinflusst werden. Gleichzeitig gestaltet sich die Produktaufreinigung aus wässrigen Lösungen durch geringe Produktkonzentrationen als schwierig und kostenintensiv [2]. Daher sind neben möglichst kostengünstigen Substraten und effizienten Mikroorganismen, schlanke und ressourcenschonende Gewinnungs- und Aufreinigungsprozesse für die biotechnologisch hergestellte Bernsteinsäure erforderlich, um mit petrochemischen Herstellungsverfahren konkurrieren zu können.

Mit dem Wechsel zu biotechnologischen Produkten ändern sich gleichzeitig die eingesetzten thermischen Trennverfahren in den Gewinnungsprozessen, da die Zielkomponenten meist stark verdünnt und zusammen mit Nebenkomponten in wässrigen Lösungen vorliegen. Zur primären Isolation von Carbonsäuren aus der Fermentationslösung bieten sich Adsorptions-, Extraktions-, Fällungs-, Kristallisations- und Elektrodialyseverfahren an, welche die Umwandlung des biotechnologisch hergestellten Carbonsäuresalzes in die Carbonsäure ermöglichen [3]. Für die in der primären Isolierung eingesetzte Trenntechnik ist entscheidend, dass möglichst selektiv Nebenkomponten und Wasser abgetrennt werden. Gerade Fällungs- und Kristallisationsprozesse erfüllen diese Kriterien, wenn die Löslichkeit der Carbonsäure gering ist. Außerdem bieten sich Kristallisationsprozesse durch hohe Selektivität und geringe thermische Belastung der Zielkomponenten

sowohl für die primäre Isolierung als auch finale Aufreinigung an [4]. Insbesondere für niedrigpreisige Bulk- oder Plattformchemikalien (Natriumchlorid mit mehr als 38 Mt/a 2001 in der EU oder Saccharose 15 Mt/a 2001 in der EU) finden Kristallisationsprozesse Einsatz [5]. Bei solch großen Produktionsmengen lohnt es sich, die Kristallisation kontinuierlich durchzuführen. Vorteil der kontinuierlichen Fahrweise ist, dass die Kristallisation an dem optimalen Betriebspunkt gefahren wird, und gleichzeitig geringerer Personal- und Investitionsaufwand benötigt wird als bei diskontinuierlichen Kristallisationsprozessen. Trotzdem finden sich in der Industrie deutlich mehr diskontinuierliche Kristallisationsprozesse, die gerade im Bereich Spezialchemie oder Pharma mit kleineren Produktionsleistungen, aufgrund ihrer hohen Flexibilität und Robustheit, eingesetzt werden [5]. Für die Entscheidung, ob eine Kristallisation im Industriemaßstab kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben wird, ist neben dem Produktionsvolumen die Kontrollierbarkeit und die Robustheit der Kristallisation entscheidend.

Firmen wie Myriant, BASF oder Corbio-Purac haben zur Gewinnung von Bernsteinsäure verschiedene pH-Shift Fällungs- und Kristallisationsprozesse direkt im Anschluss der biotechnologischen Herstellung industriell mit Produktionsleitungen von bis zu 14 kt/a umgesetzt [6]. Optimierte Mikroorganismen erreichen unter pH-neutralen Bedingungen Produktkonzentrationen von Bernsteinsäuresalzen, welche die Gewinnung der Bernsteinsäure durch einen einzigen Kristallisationsschritt erlauben und somit die primäre Isolation der Bernsteinsäure schlank und effizient gestalten. Um die Salze der Bernsteinsäure in das Produkt, die Bernsteinsäure umzuwandeln, muss der pH-Wert abgesenkt werden. Hierzu wird üblicherweise eine starke anorganische Säure genutzt. Durch die Zugabe der anorganischen Säure kann die Bernsteinsäure auskristallisieren. Allerdings entstehen gleichzeitig Abwässer mit hohen Salzkonzentrationen, bestehend aus dem Anion der anorganischen Säure und dem Kation des Bernsteinsäuresalzes, welche entweder aufgearbeitet oder entsorgt werden müssen. Diese anorganischen Salze entstehen äquimolar als Nebenprodukt bei der Umwandlung des Bernsteinsäuresalzes in die Bernsteinsäure. Die Aufarbeitung dieser anorganischen Abfallsalze kann thermisch oder elektrochemisch durch Spaltung des Salzes in die korrespondierende Säure und Base erfolgen. Allerdings führt dies zum Verbrauch von zusätzlicher thermischer oder elektrischer Energie und hat somit einen negativen Einfluss auf die Gesamtwirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens [2, 3, 6].

Um die Produktion von salzhaltigen Abwässern zu verhindern, wird in dieser Arbeit ein elektrochemischer Kristallisationsprozess entwickelt, der die Kristallisation der Bernsteinsäure durch Wasserspaltung in einem speziell entwickelten Elektrolyse-Prototyp ermög-

licht. Anstelle der Zugabe von Säuren und Basen zur Einstellung des pH-Werts in der biotechnologischen Herstellung und der Gewinnung der Bernsteinsäure wird elektrischer Strom benutzt. Bei ausreichend hoher Spannung kommt es zur Wasserspaltungsreaktion an Anode und Kathode, wodurch sowohl eine basische als auch eine saure Lösung produziert werden. Die basische Lösung, hergestellt durch die OH^- -Ionen aus der kathodischen Wasserspaltung, kann in der biotechnologischen Herstellung der Bernsteinsäure genutzt werden, um eine Produktinhibierung durch niedrige pH-Werte zu vermeiden. Die saure Lösung, hergestellt durch die H^+ -Ionen aus der anodischen Wasserspaltung, wird zur Umwandlung des Bernsteinsäuresalzes in die Bernsteinsäure und die anschließende Kristallisation genutzt. Die elektrochemische pH-Shift Kristallisation ermöglicht die Gewinnung von biotechnologisch hergestellter Bernsteinsäure ohne Nebenproduktion von anorganischen Abfallsalzen und ist dadurch eine ökologisch und ökonomische vielversprechende Trenntechnik für die Produktion von biotechnologischer Bernsteinsäure. Ziel dieser Arbeit ist die experimentelle Analyse des Potentials der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure. Um das Potential der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure zu ermitteln, wird in dieser Arbeit, basierend auf Machbarkeitsstudien und der experimentellen sowie modelbasierten Charakterisierung von relevanten Kristallisationskinetiken, ein Prototyp einer Durchflusszelle für die elektrochemische Kristallisation entwickelt. Dieser Prototyp ermöglicht die Untersuchung und Durchführung der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure bei elektrochemisch relevanten Betriebs- und Designparametern, wie zum Beispiel hohen Stromdichten und geringen Elektrodenabständen. Abschließend erfolgt die Charakterisierung des Prototyps für die elektrochemische Kristallisation, sowie die Identifizierung von geeigneten Betriebs- und Designparametern für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von biotechnologisch hergestellter Bernsteinsäure mit Hinblick auf technische und ökonomische Leistungskennzahlen.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Terminologien und die für diese Arbeit relevanten thermodynamischen Zusammenhänge in Kristallisationsprozessen eingeführt. Der Stand des Wissens bezüglich Kristallisation und die für diese Arbeit bedeutsamen Kristallisationsphänomene werden dargestellt. Zusätzlich werden grundlegende elektrochemische Zusammenhänge erläutert und elektrochemische Kristallisationsprozesse aus der Literatur beschrieben und bewertet. Zusätzlich werden kommerzielle Herstellungsprozesse für biotechnologisch hergestellte Bernsteinsäure vorgestellt und die elektrochemische pH-Shift Kristallisation als vielversprechende Alternative zur Aufarbeitung der Bernsteinsäure eingeführt. Abschließend werden die Herausforderungen und Ziele dieser Arbeit mit dem Vorgehen und der sich hieraus ergebenden Gliederung der Arbeit vorgestellt.

2.1 Wasserelektrolyse

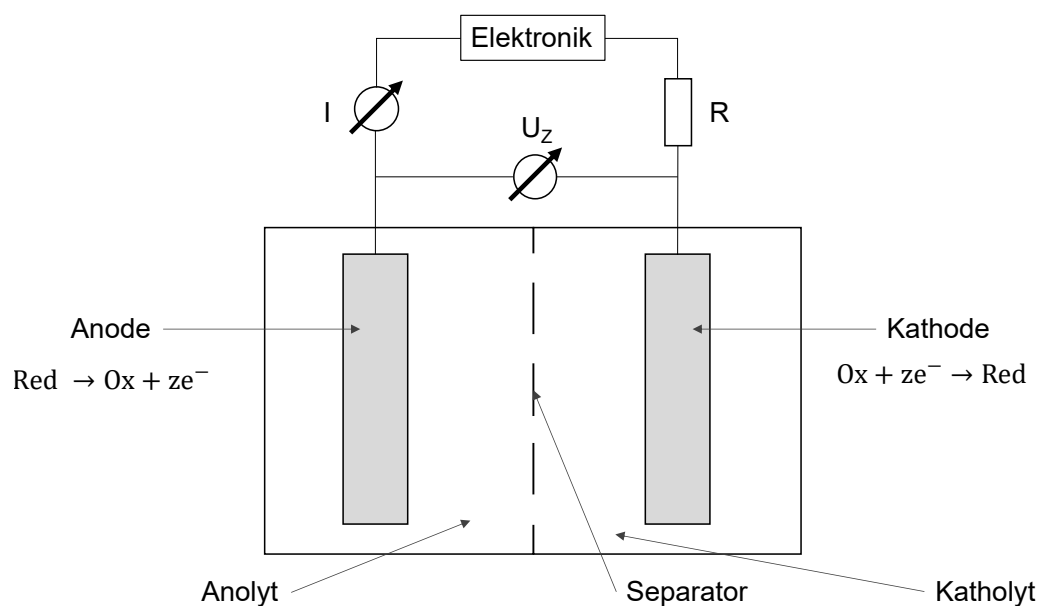


Abbildung 2.1: Aufbau einer elektrochemischen Zelle nach Schmidt et al. [7].

Elektrolyse ist definiert als die Zersetzung eines festen oder flüssigen Elektrolyten durch einen aufgezwungenen elektrischen Strom [8]. Dementsprechend wird bei der Wasserelektrolyse Wasser zersetzt. Zusätzlich liegen im Elektrolyt Salzionen vor, welche die Leitfähigkeit der Lösung sicherstellen [8]. Die gezielte Stoffumwandlung von Wasser unter Beteiligung elektrischer Energie erfolgt in elektrochemischen Zellen oder im großen Maßstab in elektrochemischen Reaktoren [7]. Diese Zellen bzw. Reaktoren bestehen im Wesentlichen aus Elektroden, Separator, Elektrolyt, den elektrischen Verbindungen und dem Gehäuse. Ein Separator ist in vielen Fällen nötig um Kathoden- und Anodenraum voneinander zu trennen und Stofftransport sowie Nebenreaktionen von Komponenten zwischen jeweils anderen Elektrodenkammern miteinander zu vermeiden [7]. Der Elektrolyt in der Anodenkammer wird Anolyt genannt und der in der Kathodenkammer entsprechend Katholyt (Abbildung 2.1).

U_Z ist die Zellspannung zwischen den Elektroden, I der fließende Strom und R der elektrische Widerstand im gesamten elektrischen Leiterkreis. Wenn kein Strom fließt und kein Ladungsumsatz an den Elektroden stattfindet, bezeichnet man die Spannung als thermodynamische Gleichgewichtsspannung U_0 , die mit Hilfe der Temperatur, dem Druck, der Potentialdifferenz der Elektroden und den Konzentrationen der elektrochemisch aktiven Stoffe berechnet werden kann. Bei Elektrolysezellen ist die Gleichgewichtsspannung negativ, da das Potential der Anode größer ist als das der Kathode (Abbildung 2.2).

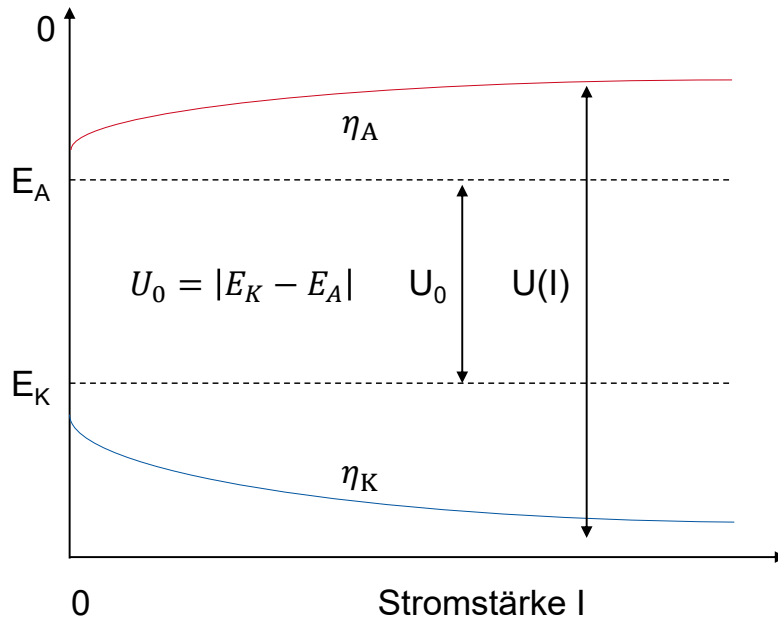


Abbildung 2.2: Gleichgewichtsspannung und Elektrodenpotentiale bei Elektrolyseverfahren schematisch über der Stromstärke aufgetragen [8].

Bei Elektrolyseverfahren ist die Zellspannung immer größer als die Gleichgewichtsspan-

nung ($U_Z(I) > U_0$) aufgrund der Überspannung der Elektroden und Spannungsverlusten über Teilwiderstände R_i . Diese Widerstände werden durch physikalisch-chemische Phänomene hervorgerufen [7, 8]:

- Überspannung der Elektroden: η_{Anode} und η_{Kathode}
- Elektrolytwiderstand: $R_{\text{Elektrolyt}}$
- Transportwiderstände: $R_{\text{Transport}}$
- Widerstände der Peripherie (z.B.: Zuleitungen, Kontakte und Leiterkreis): $R_{\text{Peripherie}}$

Die elektrische Leistung P_{el} , die in die Zelle gegeben wird, lässt sich mit

$$P_{\text{el}} = U_Z(I) \cdot I \quad \text{und} \quad U_Z(I) = U_0 + |\eta_{\text{Kathode}}| + \eta_{\text{Anode}} + \sum R_i \cdot I \quad (2.1)$$

berechnen.

Für den Fall, dass es zu elektrochemischen Stoffumwandlung kommt, fließt Strom durch die Zelle. Insgesamt kommt es dann in der Zelle zu einer Redoxreaktion (Abbildung 2.1), wobei an der Anode die Oxidation stattfindet (Gleichung 2.2) und an der Kathode die Reduktion (Gleichung 2.3) abläuft. Bei der Wasserelektrolyse wird an der Anode Wasser unter Freisetzung von Elektronen e^- , Sauerstoff und Protonen H^+ gespalten (Gleichung 2.2). An der Kathode findet die Reduktion statt, hier wird Wasserstoff und Hydroxidionen OH^- aus Wasser unter Aufnahme von Elektronen produziert (Gleichung 2.3).



Bei konventionellen Wasserelektrolyseanwendungen geht es meist um die Erzeugung und Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf den Nebenprodukten H^+ und OH^- , da sich hierdurch der pH-Wert (Gleichung 2.4) im Elektrolyt einstellen lässt.

$$\text{pH} = -\log_{10}(c_{\text{H}_3\text{O}^+}) \quad (2.4)$$

2.2 Kristallisation

Kristallisation gehört zu den thermischen Trennverfahren. Mullin [4] beschreibt die Kristallisation als ein höchst effizientes Verfahren eine reine Substanz aus einer Mischung zu gewinnen. Hierbei werden eine oder mehrere Komponenten selektiv aus einem flüssigen, amorphen oder gasförmigen Zustand in einen geordneten festen Kristall überführt [9]. Die hohe Selektivität wird durch den Einbau der Komponente in das geordnete Kristallgitter erreicht, in das andere Komponenten nur schwer eingebaut werden können. Liegt die Zielkomponente gelöst in einem Lösungsmittel vor, im Bereich der Biotechnologie ist dies meist Wasser, spricht man von Lösungskristallisation. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher ausschließlich Lösungskristallisationen behandelt.

Kristallisationsmechanismen lassen sich in zwei Gruppen aufteilen: Die erste Gruppe sind die Mechanismen, welche die Konzentration der Zielkomponente in der Lösung verringern. Hierzu zählen Keimbildung und Kristallwachstum. In die zweite Gruppe ordnet man Mechanismen, welche die Konzentration der Zielkomponente nicht verringern, wie zum Beispiel Kristallbruch oder Agglomeration der Kristalle. Im Folgenden wird das Augenmerk vor allem auf die erste Gruppe von Mechanismen gerichtet.

2.2.1 Fest-Flüssig-Gleichgewicht und Übersättigung

Zur Auswahl und Auslegung von Kristallisationsprozessen ist die Kenntnis des Fest-Flüssig-Gleichgewichts von essenzieller Bedeutung [9–11]. Es definiert die maximal mögliche Ausbeute des Kristallisationsprozesses und gibt Auskünfte über die erreichbare Reinheit sowie Zusammensetzung der festen Phase [5, 9]. Das Fest-Flüssig-Gleichgewicht ist erreicht, wenn die chemischen Potentiale der kristallinen (μ_s) und der flüssigen Phase (μ_{fl}) gleich sind (Gleichung 2.5).

$$\Delta\mu^i = \mu_s^i - \mu_{fl}^i = 0 \quad (2.5)$$

Die chemischen Potentiale der Komponente i werden durch den Referenzzustand bei definierten Druck und Temperatur beschrieben $\mu_0^i(T, p)$ (Gleichung 2.6). R ist die Gaskonstante, T die Temperatur, p der Druck und a^i die Aktivität der Komponente i , welche sich durch den Aktivitätskoeffizienten γ^i und den Stoffmengenanteil x^i ausdrücken lässt.

$$\mu^i(T, p) = \mu_0^i(T, p) + RT \ln(a^i) = \mu_0^i(T, p) + RT \ln(\gamma^i x^i) \quad (2.6)$$

Allerdings ist die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials für Lösungskristallisa-

tionen im Normalfall vernachlässigbar gering [9]. Zusätzlich gilt für ideale Lösungen, dass die Aktivitätskoeffizienten $\gamma^i = 1$ sind. Unter Vernachlässigung der Wärmekapazität lässt sich so die vereinfachte Schröder-van-Laar Beziehung (Gleichung 2.7) herleiten [4, 9]. Die vereinfachte Schröder-van-Laar Gleichung ist eine von vielen semiempirischen Ansätzen zur Beschreibung von des Fest-Flüssig-Gleichgewichts, die aus thermodynamischen Phasengleichgewichtsbeziehungen hergeleitet werden können [4, 12].

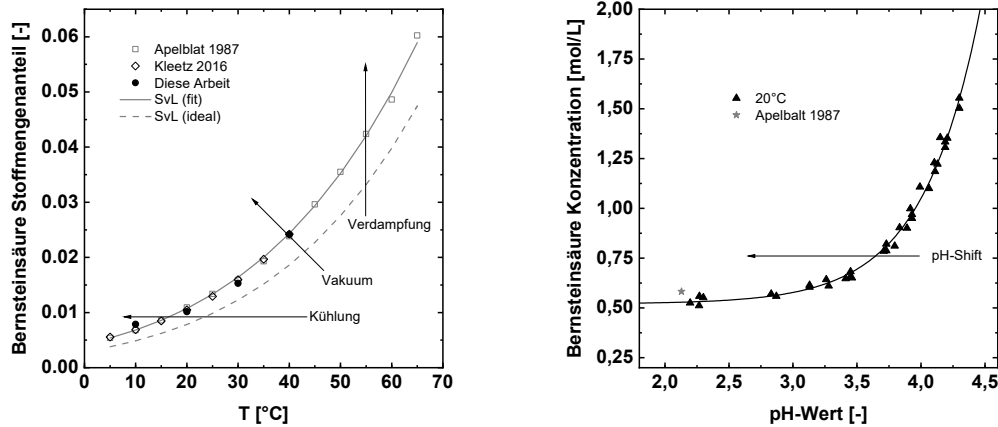
$$x^{*,i}(T) = \exp\left(\frac{\Delta h_m^i}{RT_m^i} - \frac{\Delta h_m^i}{RT^i}\right) \quad (2.7)$$

Gleichung 2.7 erlaubt die Abschätzung der gelösten Stoffmenge einer Komponente $x^{*,i}(T)$ im Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur mit Hilfe der Schmelzenthalpie Δh_m^i und der dazugehörigen Schmelztemperatur T_m^i . Für Bernsteinsäure beträgt die Schmelzenthalpie $\Delta h_m^{SA} = 32,95 \text{ kJ/mol}$ und die Schmelztemperatur $T_m^{SA} = 32,95 \text{ K}$. Das aus diesen Werten mit Gleichung 2.7 berechnete Fest-Flüssig-Gleichgewicht ist in Abbildung 2.3 als gestrichelte Linie gezeigt. Auffällig ist, dass der berechnete Verlauf des Fest-Flüssig-Gleichgewichts unterhalb des experimentell bestimmten Gleichgewichts liegt. Grund für diese Abweichung sind gerade bei Komponenten, die dissoziieren können, wie zum Beispiel Säuren, Salze oder Basen, starke Nichtidealitäten. Diese können über Modellierung der Aktivitätskoeffizienten beschrieben werden [13].

$$x^{*,i}(T) = A \cdot \exp(B \cdot T) \quad \text{oder} \quad c^{*,i}(pH) = A \cdot \exp(B \cdot pH) - C \quad (2.8)$$

Alternativ werden semiempirischen Ansätze wie zum Beispiel die Gleichung 2.7 gewählt und die physikalischen Größen Δh_m^i und T_m^i durch Fittingparameter ersetzt, sodass man Exponentialfunktion mit zwei bis drei Fittingparameter (A , B und C) erhält, welche zur Beschreibung der experimentellen Daten genutzt werden (Gleichungen 2.8) [4, 10, 14]. Beispielhaft sind die Gleichungen 2.8 als durchgezogene Linien in den Abbildung 2.3 für Bernsteinsäure dargestellt.

Die Stoffmengenanteile aus Gleichung 2.7 lassen sich mit den molaren Massen der Komponenten und der Dichte der Lösung in Konzentrationen umrechnen. Dadurch lassen sich das Übersättigungsverhältnis S und die relative Übersättigung σ berechnen, die häufig als das Verhältnis der Konzentration der Zielkomponente in der Lösung c_i bezogen auf die Gleichgewichtskonzentration c_i^* definiert sind. Die Gültigkeit dieser Definition ist auf ideale oder stark verdünnte Lösungen beschränkt, da Aktivitätskoeffizienten der Komponenten zu eins gesetzt werden [4, 12, 17].



(a) Aufbau der Übersättigung bei Vakuum-, (b) Aufbau der Übersättigung bei pH-Shift, Kühlungs- und Verdampfungskristallisationen.

Abbildung 2.3: In der linken Abbildung ist das temperaturabhängige Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser mit Daten von Apelblat et al. [15], Kleetz et al. [14] und aus dieser Arbeit gezeigt. Die gestrichelte Linie zeigt das mit Gleichung 2.7 aus den Stoffdaten von Bernsteinsäure (Acree [16]) berechnete Fest-Flüssig-Gleichgewicht. Die durchgezogene Linie ist das mit Gleichung 2.8 an die experimentellen Daten von Apelblat et al. [15] gefittete Fest-Flüssig-Gleichgewicht. Rechts ist das pH-Wert abhängige Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser mit dem dazugehörigen Fit (Gleichung 2.8) aus dieser Arbeit gezeigt.

$$\sigma = \frac{\Delta c_i}{c_i^*} = \frac{c_i - c_i^*}{c_i^*} = S - 1. \quad (2.9)$$

Aus der Gleichung 2.7 oder 2.8 des Fest-Flüssig-Gleichgewichts lässt sich die sogenannte Löslichkeitskurve der Zielkomponente berechnen (Abbildung 2.3). Unterhalb der Löslichkeitskurve ist das System nicht gesättigt. In diesem Bereich kann es nicht zur Kristallisation kommen und das System ist einphasig thermodynamisch stabil. Hier ist das Übersättigungsverhältnis $S < 1$ und das System gilt als unterschättigt. Bereits vorhandene Kristalle werden sich auflösen. Befindet sich das System oberhalb der Löslichkeitskurve, spricht man von einer übersättigten Lösung, das Übersättigungsverhältnis S ist größer als eins. In diesem Fall wird es zur Kristallisation kommen, die Konzentration der Zielkomponente in der Lösung wird durch Kristallwachstum oder Keimbildung abgebaut, bis die Löslichkeitskonzentration c_i^* erreicht wird. Hier ist $S = 1$ und das System im thermodynamischen Gleichgewicht. Existierende Kristalle werden sich nicht auflösen oder wachsen, und die Konzentration in der Lösung bleibt konstant.

Übersättigung kann auf unterschiedliche Weise aufgebaut werden, wie in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt ist. Bei Komponenten mit einer stark temperaturabhängigen

Löslichkeitskurve lässt sich Übersättigung durch Abkühlen, Verdampfen des Lösungsmittels oder einer Kombination aus Kühlung und Verdampfung erreichen. Neben dem temperaturabhängigen Fest-Flüssig-Gleichgewicht ist für biotechnologisch hergestellte Komponenten vor allem das pH-Wert abhängige Gleichgewicht relevant [18]. Hier wird die Übersättigung durch Änderung des pH-Werts aufgebaut (Abbildung 2.3).

2.2.2 Metastabile Zone

Die metastabile Zone definiert den Bereich im Löslichkeitsdiagramm, in dem das System übersättigt ist aber noch nicht mit Keimbildung auf die Übersättigung reagiert hat [9]. Begrenzt wird die metastabile Zone durch die Löslichkeitskurve auf der Unterseite und der Keimbildungskurve für spontane Keimbildung auf der Oberseite. Für den Fall der pH-Shift Kristallisation lässt sich die metastabile Zone als pH-Wert Differenz $\Delta pH_{\max}$, zwischen dem pH-Wert des Gleichgewichts pH_0 und dem pH-Wert der Keimbildung pH_1 darstellen (Abbildung 2.4). Die metastabile Zone wird als Maß für die erreichbare Übersättigung in Systemen genutzt, in denen konstant Übersättigung aufgebaut wird [9].

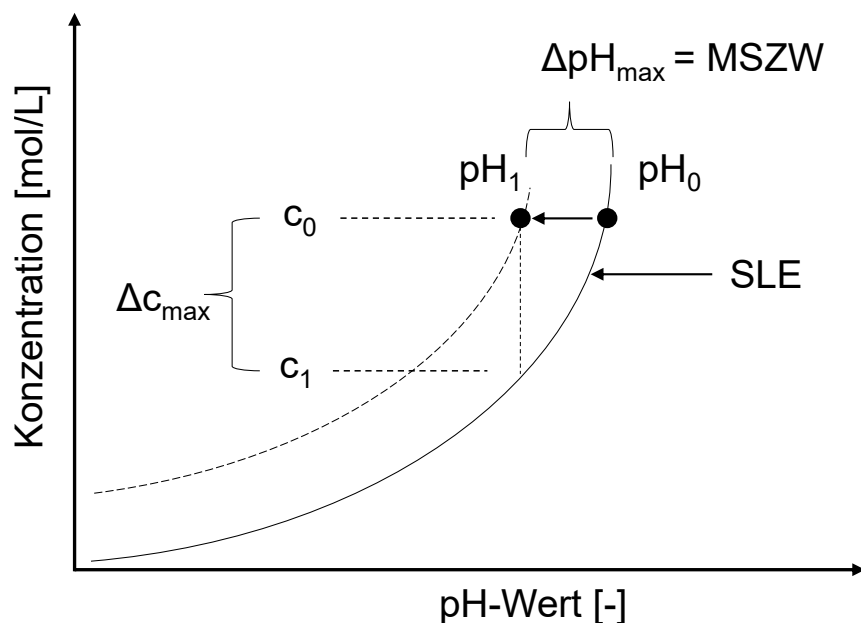


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der metastabilen Zone bei der pH-Shift Kristallisation.

Wird die metastabile Zone überschritten oder hat das System, das sich in der metastabilen Zone befindet, lange genug Zeit, wird das System mit Keimbildung reagieren, um wieder ins thermodynamische Gleichgewicht zu gelangen.

2.2.3 Keimbildung

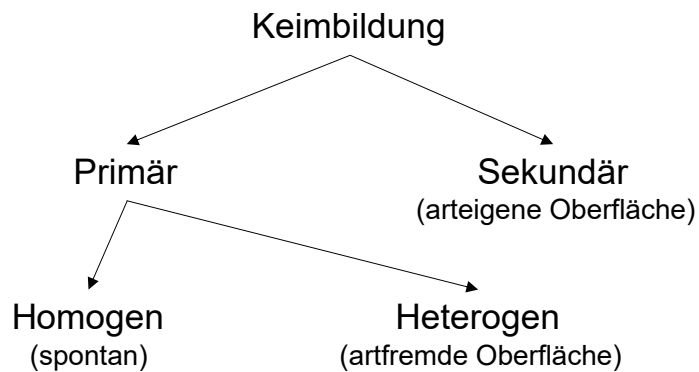


Abbildung 2.5: Keimbildungsmechanismen [4, 17]

Keimbildung ist ein Mechanismus, der während Kristallisationsprozessen neue Kristalle erzeugt. Üblicherweise wird zwischen primären und sekundären Keimbildungsmechanismen unterschieden. Bei der primären Keimbildung differenziert man zusätzlich zwischen primärer homogener Keimbildung, die spontan aus der Lösung stattfindet, und primärer heterogener Keimbildung, die an artfremder Oberflächen abläuft. Im Gegensatz dazu werden sekundäre Keimbildungsmechanismen durch arteigene Oberflächen, also durch Kristalle der zu kristallisierenden Komponente, hervorgerufen [4, 5, 9, 19].

Die verschiedenen Keimbildungsmechanismen treten bei unterschiedlichen Übersättigungen auf und haben so jeweils eine unterschiedlich große metastabile Zone (Abbildung 2.6). Die Entstehung eines Keims an bereits vorhandener arteigener Oberfläche ist energetisch am günstigsten und somit wird im Vergleich zu primären Keimbildungsmechanismen weniger Übersättigung benötigt. Hieraus bedingt sich, dass die metastabile Zone für sekundäre Keimbildung am kleinsten ist und bis hin zu primär homogenen Keimbildung, die energetisch am aufwendigsten ist, anwächst [4, 9, 11].

Primäre homogene Keimbildung

Die primäre homogene Keimbildung wird oft als rein theoretisches Phänomen beschrieben, da in realen Systemen immer fremde Oberflächen zum Beispiel in Form von Reaktorwänden oder feinen Staubpartikeln vorliegen [4, 9, 11]. Die Bildung eines stabilen Keims aus der Lösung ohne Fremdoberfläche wird hierbei als Kettenreaktion dargestellt:



$$\vdots$$


Hierbei sind A die Monomere und A_i sind Keime aus i Monomeren. Ob der neu entstandene Keim wächst oder sich wieder auflöst, hängt von der Anzahl der sich im Keim befindenden Monomere i ab und somit auch von der Größe des Keims, die über den Radius r beschrieben wird. In beiden Fällen wird die freie Gibbs Energie (freie Exzessenthalpie) ΔG , die sich aus der Änderung der freien Oberflächenenthalpie ΔG_S und der Änderung der freien Volumenenthalpie ΔG_V zusammensetzt, minimiert (Gleichung 2.13).

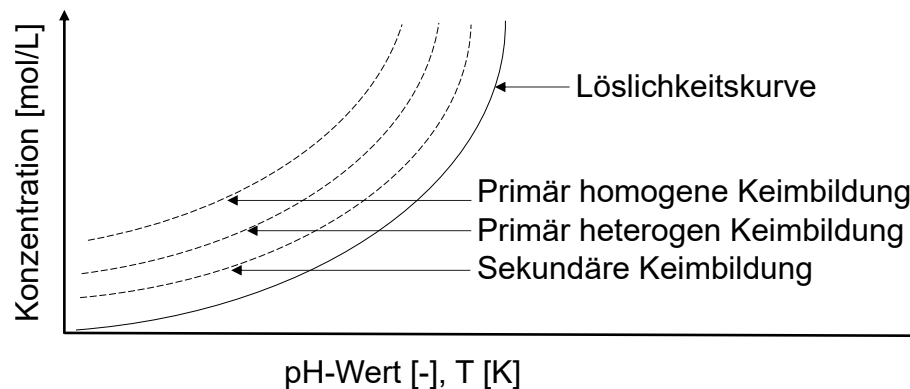


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der primären homogenen, primären heterogenen und sekundären Keimbildung [11, 17, 20].

Graphisch ist der Verlauf von Gleichung 2.13 in Abhängigkeit des Keimradius und der Monomeranzahl in Abbildung 2.7 abgebildet. Hier erkennt man, dass wenn die Anzahl der Monomere im Keim größer als die kritische Anzahl an Monomeren $i > i^*$ ist, dann wird der Keim durch die Minimierung von ΔG wachsen. Gleiches gilt, wenn der Radius r den kritischen Radius $r > r^*$ übertrifft. Diese Keime werden stabile Keime genannt. Ist der Keim kleiner, ist es energetisch günstiger, dass er sich wieder auflöst.

Abbildung 2.7 erklärt, warum ein Partikel einer bestimmten Größe sich auflöst oder wächst. Allerdings ist hieraus nicht ersichtlich, wie die benötigte Energie $\Delta G(r^*)$ aufgebracht wird, die nötig ist, um einen stabilen Keim zu bilden. Laut Mullin [4] sind für die Bildung stabiler Keime energetische Schwankungen in einer Lösung bei konstanter Temperatur und Druck verantwortlich. Diese energetischen Schwankungen fluktuieren um einen konstanten Mittelwert, hervorgerufen durch zum Beispiel molekulare Geschwindig-

keiten der Moleküle in der Lösung, sodass bestimmte Regionen in der Lösung ein höheres Energieniveau aufweisen als andere. In Regionen mit einem hohen Energieniveau kann die nötige Energie für die Erzeugung stabiler Keime $\Delta G(r^*)$ überwunden werden [4].

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V \quad (2.13)$$

$$\Delta G_S(r) + \Delta G_V(r) = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 G_v \quad (2.14)$$

$$\Delta G_S(i) + \Delta G_V(i) = -ik_b T \ln(S) + (36\pi v_0^2)^{1/3} \gamma^{1/3} \quad (2.15)$$

γ ist die Grenzflächenspannung, k_b ist die Boltzmann Konstante, T ist die Temperatur, v_0 ist das molare Volumen eines Monomers und G_v ist die volumenspezifische Gibbs Energie der Transformation zur kristallinen Phase [4, 11]. Die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen dem Keim und der flüssigen Phase ist hierbei eine große Herausforderung und lässt sich nach Mersmann [21] folgendermaßen abschätzen:

$$\gamma = K \frac{kT}{d_m^2} \ln \left(\frac{\rho_{S,mol}}{c^*} \right) . \quad (2.16)$$

Der Faktor K ist ein Formfaktor für die entstehenden Keime und liegt typischerweise zwischen 0,2 und 0,6 [21, 22]. $\rho_{s,mol}$ ist die molare Feststoffdichte, d_m der molekulare Durchmesser der zu kristallisierenden Komponente und c^* die molare Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht.

Um die Keimbildung zu beschreiben, wird die Keimbildungsrate J genutzt, die beschreibt, wie viele stabile Keime in einem Volumen und Zeitintervall entstehen. Die Keimbildungsrate wird in der Literatur typischerweise über eine Arrhenius Gleichung dargestellt [4, 9, 11, 22, 25]:

$$J_{prim,hom} = Z \cdot f^* \cdot C_0 \cdot \exp \left(\frac{-\Delta G^*}{kT} \right) . \quad (2.17)$$

Der Zeldovichfaktor Z , der typischerweise zwischen 0,01 und 1 liegt, korrigiert die Keimbildungsrate, da nicht jeder stabile Keim zu einem makroskopischen Kristall wächst [12, 22]. Unter der Annahme, dass jedes Molekül eine Keimbildungsstelle ist, erhält man die Konzentration der Keimbildungsstellen C_0 durch:

$$C_0 = \frac{1}{v_0} \quad \text{mit} \quad v_0 = \frac{M}{\rho_s N_A} . \quad (2.18)$$

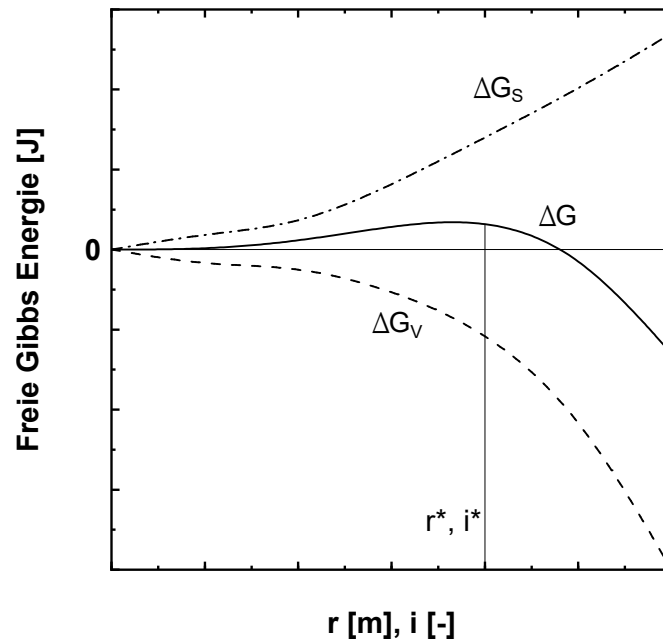


Abbildung 2.7: Freie Energie in Abhängigkeit der Anzahl Monomere in dem Keim bzw. des Radius des Keims [4, 22–24].

M ist die molare Masse, ρ_s die Feststoffdichte und N_A die Avogadro Konstante. f^* beschreibt die Anlagerungsfrequenz der Monomere an den Keim und kann je nach System diffusions- oder integrationslimitiert sein. Für niedrig konzentrierte Lösungen ist die Anlagerungsfrequenz diffusionslimitiert und bei hohen Konzentrationen der Zielkomponente integrationslimitiert [17].

$$f_{Dif}^*(n) = \sqrt[3]{48\pi^2 v_0 n^* \cdot D \cdot C} \quad (2.19)$$

$$f_{Int}^*(n) = \sqrt[3]{6\pi^2 v_0 (n^*)^2 \cdot D \cdot C} \quad (2.20)$$

$$Z = \sqrt{\frac{\Delta G^*}{3\pi kT (n^*)^2}} \quad (2.21)$$

Der Diffusionskoeffizient D kann durch die Stoke-Einstein-Gleichung mit Hilfe der dynamischen Viskosität η berechnet werden:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_m}. \quad (2.22)$$

Diese Berechnung vernachlässigt einen Reibungsterm, der für kleine Moleküle kei-

ne Gültigkeit hat [4, 17]. Somit lässt sich die Keimbildungsrate für primäre homogene Keimbildung durch die Gleichungen 2.13 - 2.22 darstellen.

Primäre heterogene Keimbildung

Primäre heterogene Keimbildung ist gerade in technischen Anwendungen deutlich wahrscheinlicher als primäre homogene Keimbildung, da vor allem durch die Größe der Systeme die Chance für heterogene Keimbildungszentren durch artfremde Oberfläche wächst [4, 11, 24]. Es ist energetisch attraktiver, an bereits bestehender Oberfläche Keime zu bilden, als direkt aus der Lösung. Zur Beschreibung der primären heterogenen Keimbildung wird Gleichung 2.17 leicht verändert und die freie Gibbs Energie ΔG^* zu ΔG_{het}^* angepasst:

$$\Delta G_{het}^* = \sqrt[3]{\Psi} \cdot \Delta G^* \quad \text{mit} \quad \Psi = \frac{(2 + \cos(\theta)) \cdot (1 - \cos(\theta))}{4}. \quad (2.23)$$

Ψ ist ein Korrekturfaktor, der den Einfluss des Kontaktwinkels Θ auf die Keimbildung beschreibt (schematisch in Abbildung 2.8). Der Kontaktwinkel Θ wird in Anlehnung an klassische Gas-Flüssig-Fest Grenzflächentheorie auf die Kristallisation übertragen. Er beschreibt den Winkel, der sich zwischen dem entstehenden Keim und der Fremdoberfläche ausbildet. Die Oberfläche ist in den meisten Fällen eine Verunreinigung in Form eines Feststoffs. Fremdoberfläche wird in besonderen Fällen als Gasphase in den Kristallisationsprozess eingelassen und Keimbildungsereignisse gezielt hervorzurufen. In diesem Fall spricht man von induzierter Keimbildung. Um die induzierte Keimbildung abbilden zu können, muss der Formfaktor K (Gleichung 2.16) und der Kontaktwinkel für das jeweilige Stoffsystem angepasst werden [17].

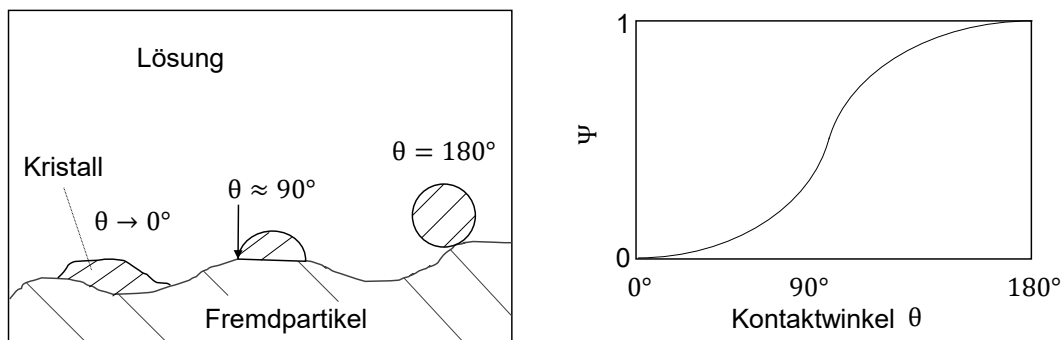


Abbildung 2.8: Auf der linken Seite ist die primäre heterogene Keimbildung schematisch für verschiedene Kontaktwinkel dargestellt und rechts der dazugehörige Verlauf des Korrekturfaktors Ψ nach Mersmann et al. [11, 17]

Je nach Benetzung der artfremden Oberfläche durch die Monomere der Zielkompo-

nente liegt der Kontaktwinkel zwischen 0° und 180° . Aus Gleichung 2.23 folgt für einen Kontaktwinkel von 180° $\Psi(\theta = 180) = 1$. In diesem Fall gibt es keine Benetzung und die freie Gibbs Energie entspricht der für die primäre homogene Keimbildung. Bei vollkommener Benetzung ist der Kontaktwinkel 0° und $\Psi(\theta = 0) = 0$, so dass die freie Gibbs Energie auch Null ist und die benötigte Übersättigung für die heterogene Keimbildung Richtung Null geht. In der Realität wäre das ein System mit arteigenen Oberflächen [4, 9, 17]. Somit würde dieser Extremfall eine sekundäre Keimbildung beschreiben und keine primäre heterogene Keimbildung.

Sekundäre Keimbildung

Keimbildungsmechanismen in Systemen, in denen schon arteigene Kristalle vorliegen, werden der sekundären Keimbildung zugeordnet. In der Literatur werden verschiedene mögliche Mechanismen vorgeschlagen, die sich wiederum in zwei Gruppen unterteilen lassen. Zum einen die Bildung neuer Keime an Oberflächen von bereits bestehenden Kristallen, die dann durch Scherkräfte der Lösung abgetragen werden. Diese Mechanismen lassen sich in die Gruppe der Oberflächenkeimbildung einordnen. Hierzu zählen zum Beispiel „initial breeding“, „needle breeding“ oder „polycrystalline breeding“ [4, 17]. Zum anderen die Bildung neuer Keime durch Interaktion zwischen Kristallen untereinander oder mit Einbauten im Reaktor. Diese Keimbildungsmechanismen gehören zu der Gruppe der Kontaktkeimbildung [4, 11, 17].

2.2.4 Wachstum

Sobald ein Keim die kritische Größe überschreitet (Abbildung 2.7), beginnt Wachstum. Hierbei werden Moleküle desselben Typs in das Kristallgitter des wachsenden Kristalls eingebaut. Triebkraft für diesen Prozess ist die Übersättigung Δc . Die molekularen Bausteine werden zuerst durch Konvektion und Diffusion an die Kristalloberfläche transportiert. Anschließend werden sie in den Kristall eingebaut [11]. Die relevantesten Modellvorstellungen für den Einbau in das Kristallgitter sind adsorptive Modelle, welche von schichtweiser Adsorption der Bausteine auf dem Kristall ausgehen [4].

Je nachdem ob der Transport der Zielmoleküle zur Kristalloberfläche oder der Einbau ins Kristallgitter die Wachstumskinetik kontrolliert, werden die Systeme diffusions- oder einbaulimitiert genannt (Abbildung 2.9). In dieser Arbeit werden Kristallisationsprozesse von organischen Molekülen aus niedrig-viskosen Medien betrachtet, die als einbaulimitiert gelten [17]. Bei einbaulimitiertem Wachstum ist $\Delta c_{\text{Einbau}} \gg \Delta c_{\text{Diffusion}}$ (Abbildung 2.9). Das bedeutet, dass der Einbau der Zielmoleküle in das Kristallgitter der Geschwindigkeitsbegrenzende Schritt. Somit findet der Abbau der Konzentrati-

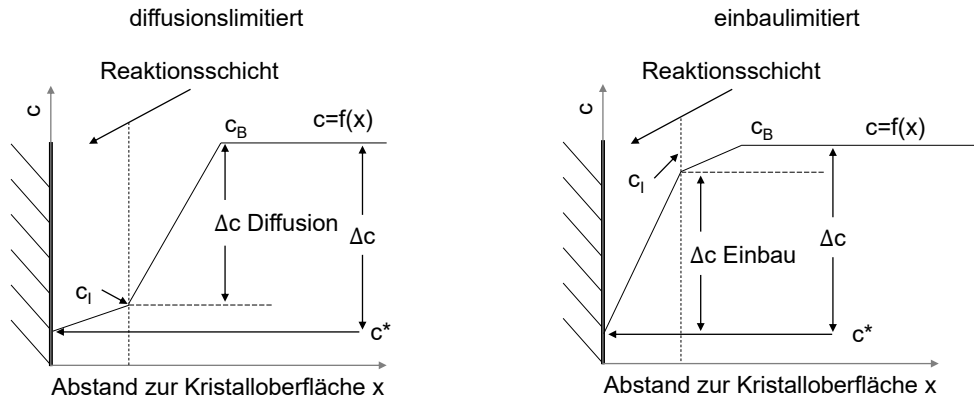


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung von diffusions- und einbaulimitiertem Kristallwachstum, mit c_I die Konzentration an der Reaktionsgrenzschicht (Interface) und c_B die Konzentration in Lösung (Bulk).

on sehr viel stärker in der Reaktionsgrenzschicht an der Kristalloberfläche statt als in der diffusiven-konvektiven Schicht weiter von der Kristalloberfläche entfernt (Abbildung 2.9).

Die Geschwindigkeit des Wachstums W wird über die Änderung einer charakteristischen Länge des Kristalls L über der Zeit ausgedrückt:

$$\frac{\delta L}{\delta t} = W. \quad (2.24)$$

Das Wachstum eines Kristalls mittels eines sich über die Kristalloberfläche fortbewegenden Stufenversatz wird durch die Modellvorstellung von Burton, Cabrera und Frank (BCF) beschrieben. Dieses Modell findet Anwendung für relativ geringe Übersättigungen [4, 11]:

$$W_{BCF} = A_{BCF} \cdot \sigma^2 \cdot \tanh\left(\frac{B_{BCF}}{\sigma}\right). \quad (2.25)$$

Bei etwas größeren Übersättigungen wird zusätzlich angenommen, dass sich neue Versätze, sogenannte Kinks, bilden, an denen zusätzlich Wachstum stattfindet. Dies wird durch das Birth-and-Spread (BaS) Modell vorhergesagt:

$$W_{BaS} = A_{BaS} \cdot \sigma^{\frac{5}{6}} \cdot \exp\left(\frac{-B_{BaS}}{\sigma}\right). \quad (2.26)$$

Die Wachstumsparameter A_{BCF} , A_{BaS} , B_{BCF} und B_{BaS} sind stoffspezifische Parameter, die anhand von experimentellen Daten bestimmt werden [26]. Bei den experimentel-

len Daten handelt es sich um den Konzentrationsabbau der Zielkomponente in Lösung durch einen Einzelkristall oder Kristallpopulationen.

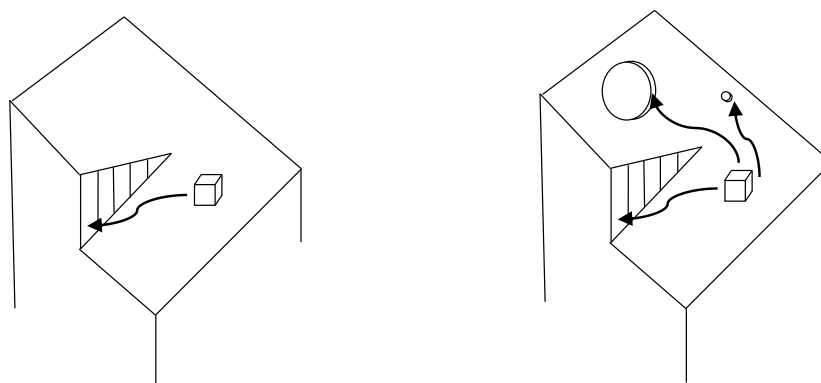


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einbaulimitierter Kristallwachstumsmodelle, links ein wachsender Stufenversatz auf der Kristalloberfläche (BCF) und rechts zusätzlich Wachstum von Kinks (BaS) [4].

2.3 Kristallisationsprozesse

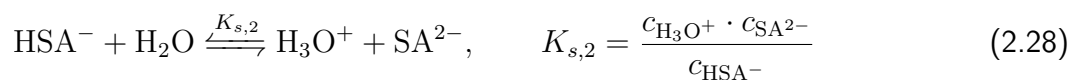
In den folgenden Abschnitten werden die Kristallisationsprozesse aus Lösungen, die für diese Arbeit relevant sind, genauer vorgestellt. Kristallisation ist eine der ältesten Verfahren in der chemischen Industrie, und trotzdem stellt die Auslegung und der Betrieb von Kristallisationsprozessen in vielen Fällen eine Herausforderung dar [27]. Dies wird auf das vergleichsweise schlechte Verständnis der grundlegenden Mechanismen während der Kristallisation zurückgeführt [4, 5]. Bei der Auswahl des Kristallisationsprozesses spielen neben ökonomischen Gesichtspunkten des Gesamtprozesses vor allem die Lage und Steigung der Löslichkeitskurve eine entscheidende Rolle [4, 5, 9, 11]. Im großen Maßstab werden industriell meist Verdampfungs-, Kühlungs- oder Vakuumkristallisationen eingesetzt [5]. Die bei diesen Kristallisationsprozessen eingesetzten Apparate sind etabliert, und der Kristallisationsprozess ist meist gut kontrollierbar [9]. Die Triebkraft, die Übersättigung (Gleichung 2.9), für die Kristallisation wird hier durch abkühlen der Lösung und/oder verdampfen des Lösungsmittels aufgebaut. Im Bereich der Biotechnologie sind aber vor allem pH-Shift Kristallisation relevant, da die Löslichkeit von vielversprechenden biotechnologisch herstellbaren Molekülen, wie zum Beispiel Carbon- und Aminosäuren, eine starke pH-Wert Abhängigkeit aufweist [24, 28–31].

2.3.1 pH-Shift Kristallisation

Bei der pH-Shift Kristallisation wird die Übersättigung durch Änderung des pH-Werts eingestellt. Üblicherweise wird der pH-Wert durch die Zugabe einer hochkonzentrierten starken Säure oder Base, wie zum Beispiel HCl oder NaOH, eingestellt [31, 32]. Diese Additive dissoziieren vollständig in wässrigen Lösungen und geben entsprechend Protonen H^+ oder Hydroxidionen OH^- frei, die den pH-Wert senken oder anheben. Vereinfacht lässt sich der pH-Wert über die Hydroxoniumkonzentration $c_{H_3O^+}$ (Gleichung 2.4) berechnen.

Durch die Zugabe der Säure oder Base wird gleichzeitig das Gegenion (Cl^- oder Na^+) freigesetzt, wodurch die Ionenstärke der Lösung erhöht wird. Zusätzlich wird die Mutterlösung durch das zugegebene Wasser verdünnt und so die Zusammensetzung der Lösung verändert [31, 32]. Durch diese Zudosierung des pH-Stellmittels während der pH-Shift Kristallisation wird die Gleichgewichtskonzentration und auch die Konzentration der Zielkomponente in der Lösung verändert (Abbildung 2.11). Die Veränderung der Löslichkeitskonzentration wird oft nicht berücksichtigt, obwohl die NebenkompONENTEN bei der pH-Shift Kristallisation durch die Zudosierung des pH-Stellmittels in signifikanten Mengen vorliegen [31, 32]. Außerdem kann schon eine niedrige Konzentration der NebenkompONENTE den Kristallisationsprozess durch zum Beispiel Veränderung der Löslichkeit, der Kristallisationskinetiken oder des Kristallhabitus maßgeblich beeinflussen [24]. Dies macht die Prozessführung während der pH-Shift Kristallisation anspruchsvoller als zum Beispiel bei einer Kühlungskristallisation, bei der die Zusammensetzung der Lösung nur durch die Kristallisation selbst beeinflusst wird.

Bei der pH-Shift Kristallisation von Carbon- und Aminosäure wird mit dem pH-Wert die Dissoziation der Zielkomponente verändert [18]. So lässt sich der Protonierungszustand der Zielkomponente einstellen und die Konzentration des gewünschten Protonierungszustands der Zielkomponente erhöhen und schlussendlich übersättigen [31]. Bei der Bernsteinsäure handelt es sich um eine zweiprotonige Säure und hat somit drei Protonierungszustände. H_2SA ist die protonierte Form der Bernsteinsäure, HSA^- ist die einfach dissoziierte Form der Bernsteinsäure und SA^{2-} ist die zweifach dissoziierte Form der Bernsteinsäure.



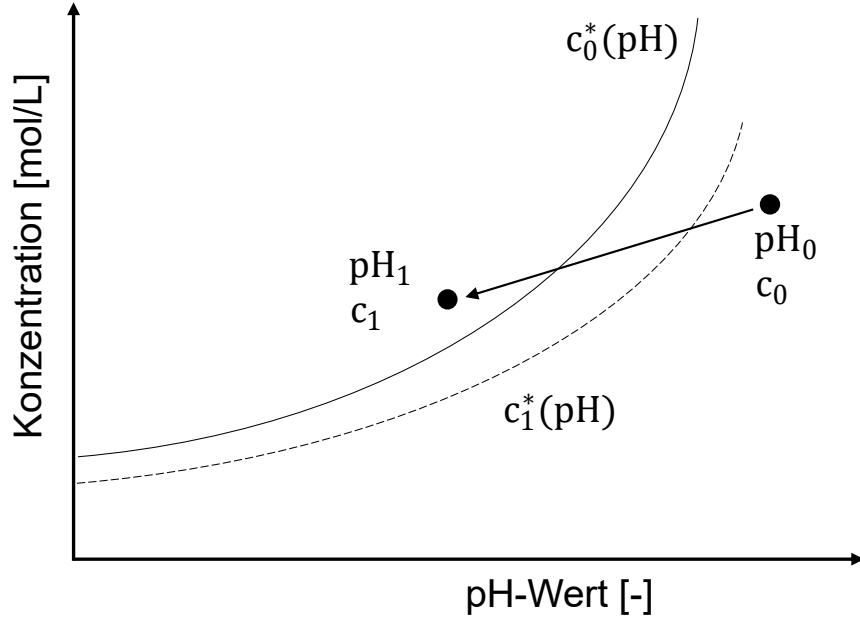


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung einer pH-Shift Kristallisation durch Zugabe einer wässrigen Säurelösung. Aufbau der Übersättigung von Betriebspunkt null zu Betriebspunkt eins und die Veränderung des Gleichgewichts durch die Zugabe der Säure.

Die Gleichgewichtskonstanten $K_{s,1}$ und $K_{s,2}$ beschreiben das thermodynamische Gleichgewicht und werden durch das Verhältnis von Produkt und Edukt berechnet. Dabei wird vereinfachend die Konzentration von Wasser vernachlässigt. In den Gleichungen 2.27 und 2.28 wird außerdem angenommen, dass es sich um ideale Lösungen handelt und somit anstelle der Aktivitäten die molaren Konzentrationen zur Berechnung genutzt werden können. Zusätzlich lässt sich mit Hilfe der Dissoziationskonstanten und dem pH-Wert das Verhältnis der Protonierungszustände (Dissoziationsgrad α) ausrechnen:

$$\alpha_0 = \frac{c(\text{H}_2\text{SA})}{c(\text{SA})} = \frac{\left(c(\text{H}_3\text{O}^+)\right)^2}{\left(c(\text{H}_3\text{O}^+)\right)^2 + K_{s,1} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) + K_{s,1} \cdot K_{s,2}} \quad (2.29)$$

$$\alpha_1 = \frac{c(\text{HSA}^-)}{c(\text{SA})} = \frac{K_{s,1} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\left(c(\text{H}_3\text{O}^+)\right)^2 + K_{s,1} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) + K_{s,1} \cdot K_{s,2}} \quad (2.30)$$

$$\alpha_2 = \frac{c(\text{SA}^{2-})}{c(\text{SA})} = \frac{K_{s,1} \cdot K_{s,2}}{\left(c(\text{H}_3\text{O}^+)\right)^2 + K_{s,1} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) + K_{s,1} \cdot K_{s,2}} \quad (2.31)$$

Allerdings sind die in der Literatur angegebenen Gleichgewichtskonstanten $K_{s,1}$ und

$K_{s,2}$ üblicherweise für unendlich verdünnte Lösungen bestimmt [33, 34]. Gerade in Kristallisationsprozessen sind die Lösungen durch die gelösten Komponenten nicht als ideal verdünnt zu betrachten. Da die Gleichgewichtskonstanten von der Konzentration der gelösten Säure abhängig sind, können die Literaturwerte der K_s -Werte nur in erster Näherung zur Abbildung der Dissoziation während Kristallisationsprozessen verwendet werden [33]. Grund dafür ist, dass die zu kristallisierende Carbonsäure in hohen Konzentrationen vorliegt, minimal mit der Löslichkeitskonzentration. Die Veränderung der Gleichgewichtskonstanten wird durch die Erhöhung der Konzentration aller Ionen in der Lösung hervorgerufen [33, 34]. Deshalb werden die Gleichgewichtskonstanten oft über Aktivitäten korrigiert, die das nichtideale Verhalten bei höheren Ionenkonzentrationen abbilden können [33, 35]. Zusätzlich sind die K_s -Werte von der Wahl des Lösungsmittels (Dielektrizitätszahl) und von der Temperatur abhängig [34]:

$$\frac{d\ln(K_s)}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}. \quad (2.32)$$

Das bedeutet für die pH-Shift Kristallisation, dass die K_s -Werte für ein System bestimmt werden müssen, welches nahe an den Betriebsbedingungen der Kristallisation liegt, um die Dissoziation und damit schlussendlich die Ausbeute des Prozesses abschätzen zu können.

Letztlich lässt sich also durch die Einstellung des pH-Werts die Konzentration der einzelnen Säurespezies erhöhen oder verringern. Hierdurch kann man je nach pH-Wert und Löslichkeit der Säurespezies, Übersättigung aufbauen und die gewünschte Säurespezies auskristallisieren (Gleichung 2.9). Die Löslichkeit (bei Salzen spricht man oft von dem Löslichkeitsprodukt K_L) der dissoziierten Säurespezies HSA^- und SA^{2-} wird bei konstanter Temperatur maßgeblich durch die Konzentration der Gegenionen beeinflusst [18, 24, 33].

$$K_{L,\text{HSA}^-} = c_{\text{Kation}^+} \cdot c_{\text{HSA}^-} \quad \text{und} \quad K_{L,\text{HSA}^-} = (c_{\text{Kation}^+})^2 \cdot c_{\text{SA}^{2-}} \quad (2.33)$$

Liegt zum Beispiel Ca^{2+} in der Lösung vor, bilden sich sehr schlecht lösliche Calciumsalze der Bernsteinsäure ($c_{\text{Ca}_2\text{SA}}^* = 12,3 \text{ g/L}$), wodurch bei neutralen pH-Werten CaSA auskristallisiert werden kann [3]. Im Gegensatz dazu bilden die dissoziierten Säurespezies HSA^- und SA^{2-} mit Natriumionen Na^+ sehr gut lösliche Salze. In diesem Fall ist die Kristallisation der protonierten Säureform H_2SA bei niedrigen pH-Werten deutlich attraktiver, da diese Form dann die niedrigste Löslichkeit aufweist. So lässt sich über die Wahl der Gegenionen und die Einstellung des pH-Werts kontrollieren, ob Bernsteinsäure

oder ein Salz der Bernsteinsäure auskristallisiert [18].

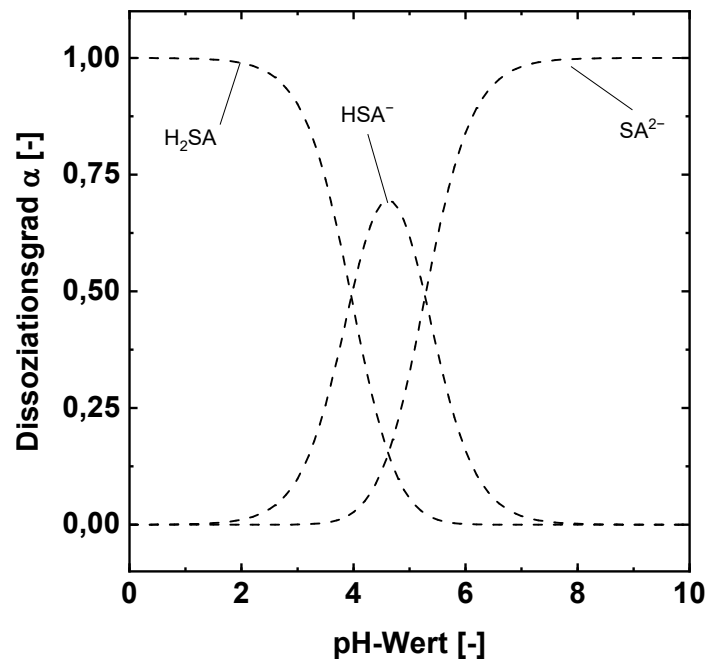


Abbildung 2.12: Der Dissoziationsgrad α von Bernsteinsäure über dem pH-Wert berechnet mit $K_{s,1} = 3,96$ und $K_{s,2} = 5,28$ aus Arendt et al. [36].

2.3.2 Elektrochemische pH-Shift Kristallisation

Die Aufreinigung von Carbonsäuren durch elektrochemische Prozesse ist in den letzten Jahren in den Fokus von Forschung und Industrie gerückt. Grund hierfür sind die hohen Herstellungskosten der Carbonsäuren, welche maßgeblich durch die Gewinnungs- und Aufreinigungsprozesse entstehen [3, 6, 37, 38]. Elektrochemische Prozesse können diese Kosten durch Reduzierung der eingesetzten Chemikalien und Vermeidung von Abfällen reduzieren [38, 39]. Das macht die Elektrochemie zu einer energieeffizienten und umweltfreundlichen Alternative zu konventionellen Verfahren für die Aufreinigung von Carbonsäuren [38, 40].

Vor allem Elektrodialyseverfahren haben sich für Aufkonzentrierung von Bernsteinsäure als vielversprechend herausgestellt [41–45]. Allerdings stellen sich in den Elektrodialysemodulen hohe Spannung durch die sich wiederholende Anordnung von bipolaren-, Anionen- oder Kationenaustauschermembranen ein [41, 46]. Dies erhöht den Energiebedarf für die Protonierung der Bernsteinsäure [43]. Gleichzeitig besitzen vor allem die bipolaren Membranen eine kurze Lebensdauer und stellen hohe Ansprüche an die Vorbehandlung der Lösung im Prozess, was die industrielle Anwendung erschwert [38].

Diese Herausforderungen können umgangen werden, indem auf Elektrolysemodule zurückgegriffen wird, die nur aus zwei Kammern bestehen (Abbildung 2.1) und robuste Kationenaustauschermembranen verwendet werden. Andersen et al. nutzten eine solche Elektrolysezelle, um Carbonsäuren *in-situ* aus Fermentationsbrühen zu extrahieren [47–49]. Hier werden die dissoziierten Carbonsäuren über eine Kationenaustauschermembran auf die Anodenseite des Elektrolysemoduls gezogen und in eine organische Phase überführt. Bei dem Transport der Carbonsäure über die Membran treten Transportwiderstände auf, die zu geringen Elektroneneffizienzen führen können [48]. Ein vergleichbarer Ansatz wurde von Urbanus et al. für die Kristallisation entwickelt [40, 50–52]. Die Zielkomponente wird aus der Fermentationsbrühe über eine Kationaustauschermembran in einen sauren Anolyt gezogen, wo die Carbonsäure dann auskristallisiert. Problematisch bei diesem Vorgehen ist, dass die Kristallisation auf der Membran stattfindet, was den Dauerbetrieb unmöglich macht und so die kommerzielle Verwendung des Verfahrens erschwert [40].

Um den Dauerbetrieb zu ermöglichen und gleichzeitig Transport der zu kristallisierenden Komponenten über die Membran zu verhindern, soll bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation der Phasenwechsel in der Nähe der Elektroden stattfinden. Im Bereich der Wasseraufarbeitung und Wasserenthärtung wird die Fällung von schlecht löslichen Calcium- oder Magnesiumsalzen, wie zum Beispiel CaCO_3 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$, in der Nähe der Kathode durch Erhöhung des pH-Werts ausgelöst [53–59]. Eine Herausforderung bei diesen elektrochemischen Fällungsprozessen ist, dass die Elektroden zuwachsen können und dadurch inaktiviert werden [54, 59, 60]. Durch hohe Übersättigung an der Elektrodenoberfläche wird sekundäre Keimbildung begünstigt, so dass Kristallisation auf der Elektrodenoberfläche stattfindet. Die Kristalle wirken oftmals isolierend, wodurch die aktive Oberfläche der Elektrode reduziert bis schließlich der elektrische Stromfluss zum Erliegen kommen kann. Deshalb ist die Materialzusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden essentiell für die elektrochemische Fällung [54, 59]. Alternativ werden Betriebsparameter angepasst, um die Elektrodenaktivität zu erhalten oder bewegliche Elektroden benutzt, bei denen das Zuwachsen durch mechanische Kräfte verhindert wird [60]. Insgesamt haben diese Verfahren in den letzten Jahren stark an Aufmerksamkeit gewonnen, da sie eine sehr energieeffiziente Abtrennung der schlecht löslichen Salze ermöglichen [59]. Ein ähnliches Konzept wurde für die elektrochemische Fällung von Lignin an der Anode aus alkalischen Lösungen entwickelt [61].

Die energieeffiziente Abtrennung von Zielmolekülen ist insbesondere im Rahmen von Bioraffinerieprozessen wichtig. In dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren wird die Zielkomponente, hier die Bernsteinsäure, in der Nähe der Anode durch einen pH-Shift

ins saure Milieu protoniert und anschließend auskristallisiert [62–66]. Am Beispiel von Bernsteinsäure, stellvertretend für biotechnologisch herstellbare Carbonsäuren, wird in dieser Arbeit gezeigt, dass durch Einstellung von Betriebs- und Designparametern eines Prototyps für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation der stabile Betrieb gewährleistet werden kann. Gleichzeitig wird das Potential der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation für biotechnologisch hergestellte Carbonsäuren demonstriert.

Bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation wird der pH-Wert also nicht durch pH-Stellmittel verändert, sondern durch elektrischen Strom. Wenn in dem leitenden wässrigen Medium zusätzlich noch genügend andere Ionen vorliegen, wie zum Beispiel K^+ , Na^+ oder SO_4^{2-} , die zwischen Anode und Kathode migrieren können (Abbildung 2.13), bleiben die Protonen und Hydroxidionen in der Umgebung der jeweiligen Elektrode (Gleichungen 2.2 und 2.3). So erhöht sich die Konzentration der Protonen an der Anode, wodurch es zu einer Verringerung des pH-Werts kommt (Gleichung 2.4). Gleichzeitig wird die Konzentration der Hydroxidionen an der Kathode erhöht und der pH-Wert angehoben (Abbildung 2.13). Die Menge der Hydroxidionen und Protonen, welche durch die Wasserspaltungsreaktionen (Gleichungen 2.2 und 2.3) produziert werden, lassen sich durch das Faradaysche Gesetz berechnen [7, 8, 67]. Für einen konstanten Stromfluss ist die Ladung $Q = I \cdot \Delta t$:

$$n_{H^+,el} = \int_0^{\Delta t} I(t) dt \frac{\bar{\alpha}}{z F} = \frac{Q \bar{\alpha}}{Z F}. \quad (2.34)$$

F ist die Faraday Konstante ($F=96485,33 \text{ C/mol}$), I ist die elektrische Stromstärke, $\bar{\alpha}$ ist die Stromausbeute, die eins beträgt, wenn keine Nebenreaktionen stattfinden, t ist die Zeit und z ist die Valenz des Ions, das in der elektrochemischen Reaktion abgeschieden wird. So lässt sich die erforderliche elektrische Ladung Q berechnen, die benötigt wird, um eine definierte Menge an Protonen elektrochemisch zu produzieren [7, 8]. Somit lässt sich der pH-Wert in der Anoden- und Kathodenkammer elektrochemisch einstellen und kontrollieren. Gleichzeitig lässt sich aus den Gleichungen 2.4, 2.27, 2.28 und 2.34 der pH-Wert und die Dissoziation abschätzen, wenn der Ladungseintrag ins System und die vorhandenen Stoffmengen der Säuren und Basen im System bekannt sind. Über den Ladungseintrag ins System kann die Triebkraft für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation einstellen werden.

Des Weiteren lässt sich über das Verhältnis der Protonen, die elektrochemisch produziert worden sind $n_{H^+,el}$, zu den Protonen, welche die Dissoziation von Bernsteinsäure verändert haben $n_{H^+,Diss}$ die Protonierungseffizienz η_{el} definieren. Die Protonierungseffizienz ist eine Kenngröße, die angibt, wie viele von den produzierten Protonen tatsächlich im Zielprodukt landen und kann somit potenzielle Verluste der Triebkraft aufdecken:

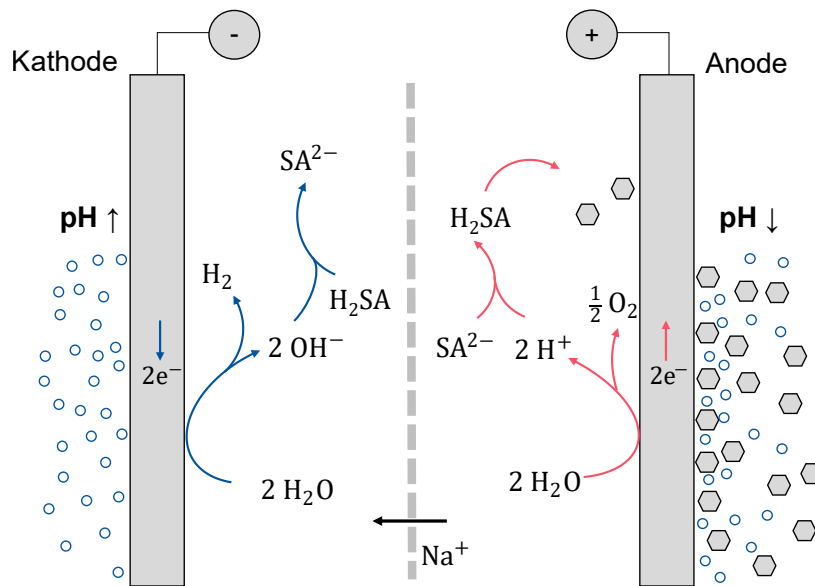


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der elektrochemischen Wasserspaltung, dem Absinken des pH-Werts und anschließender pH-Shift Kristallisation am Beispiel der Bernsteinsäure in der Anodenkammer. Gleichzeitig wird der pH-Wert in der Kathodenkammer erhöht und das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung des Dinatriumsuccinats verschoben.

$$\eta_{\text{el}} = \frac{n_{\text{H}^+, \text{Diss}}}{n_{\text{H}^+, \text{el}}} \quad (2.35)$$

$n_{\text{H}^+, \text{SA}}$ wird durch die pH-Wert Differenz zwischen Anfang und Ende der elektrochemischen Kristallisation, der Konzentration aller Bernsteinsäureformen und den Dissoziationskonstanten berechnet. Die in dieser Arbeit definierte Protonierungseffizienz ist vergleichbar mit der Faraday-Effizienz oder Coulomb-Effizienz, die für elektrochemische Stoffumwandlungen wie zum Beispiel Wasserstoff- oder Sauerstoffverzebranwendungen als produzierte Menge Gas bezogen auf die theoretische nach Faraday (Gleichung 2.34) berechnete Menge Gas definiert ist [68]. Typischerweise liegt die Faraday-Effizienz für Wasserelektrolyseverfahren nah an 100 %. Nebenreaktionen, die bei der Wasserspaltung auftreten können und die Faraday-Effizienz reduzieren, sind zum Beispiel die Bildung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder Korrosion [7, 68].

Vorteil der elektrochemische pH-Shift Kristallisation gegenüber der klassischen pH-Shift Kristallisation ist, dass der pH-Wert eingestellt werden kann, ohne pH-Stellmittel zu benutzen. Somit werden keine Salze als Nebenprodukte entstehen und die Mutterlösung nicht verdünnt. Im Gegenteil, der Anolyt wird durch die Wasserspaltung und den Ionentransfer aus der Anodenkammer aufkonzentriert, da die eingesetzten Na^+ -Ionen

bei der Migration über die Membran 4 bis 6 Wassermoleküle mitziehen [69]. Somit wird die Ausbeute der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation durch den Wasserverlust im Anolyten erhöht.

2.4 Gewinnung von biotechnologischer Bernsteinsäure

Die US-amerikanische Behörde für Energie (Department of Energy) hat 2004 Bernsteinsäure als eine vielversprechende biotechnologisch herstellbare Plattformchemikalie identifiziert [1]. Daraufhin wurde intensiv an der biotechnologischen Herstellung von Bernsteinsäure und an der Verarbeitung geforscht [6, 23, 70, 71]. Große Marktvolumina werden für Anwendungen der Bernsteinsäure, wie zum Beispiel biologisch abbaubarer Kunststoff (Polybutylensuccinat - PBS), hervorgesagt [6, 72]. Aus diesem Marktpotential haben sich zwischen 2012 und 2014 industrielle Produktionen mit Produktionskapazitäten von 10 kt/a bis 30 kt/a entwickelt [6, 73]. Hierbei sind vier Projekte hervorzuheben (Tabelle 2.1):

Tabelle 2.1: Industrielle Produktion von biotechnologischer Bernsteinsäure ([6]).

Betreiber [—]	Produktionsbeginn [—]	Kapazität [kt/a]	Standort [—]
Reverdia (DSM/Roquette)	2012	10	Italien
Myriant	2013	14	USA
Succinity (BASF/Corbion-Purac)	2013	10	Spanien
BioAmber (Mitsui)	2014	30	Kanada

Durch den geringen Preis für Rohöl, vor allem Schieferöl, und Erdgas sowie die vergleichsweise hohen Kosten für die biotechnologische Produktion und nachfolgende Aufarbeitung der Bernsteinsäure, produzierte 2019 nur noch Reverdia Bernsteinsäure [3, 37, 72]. Einer der Gründe, warum die Aufarbeitung der Bernsteinsäure so hohe Kosten verursacht, ist das anspruchsvolle pH-Wert Management und die Nebenproduktion von Salzen, die entsorgt oder wieder aufarbeitet werden müssen [6, 62, 74]. Im Folgenden werden drei typische Aufarbeitungsprozesse für biotechnologisch hergestellte Bernsteinsäure aus pH-neutralen Fermentationen vorgestellt, welche die Herausforderungen der Aufarbeitung darstellen.

Der klassische industrielle Aufarbeitungsprozess für Carbonsäuren ist die Calciumfällung mit Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oder Calciumoxid (Abbildung 2.14) [6, 31, 37, 75,

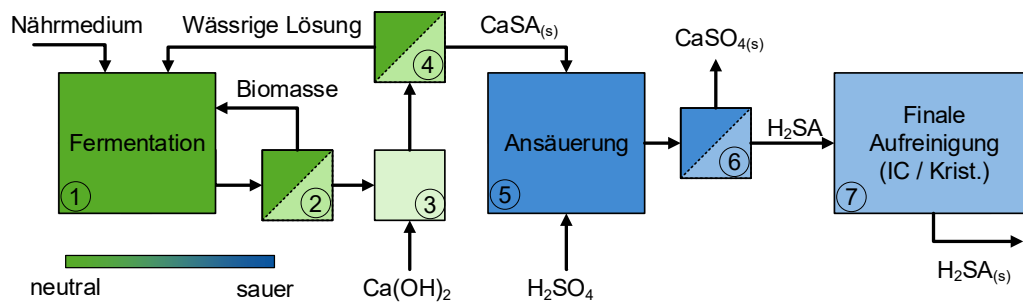


Abbildung 2.14: Die Aufreinigung von Bernsteinsäure aus pH-neutraler, mittels Calciumhydroxid kontrollierter, Fermentationsbrühe: (1) Produktion von Bernsteinsäure, (2) Biomasserückführung, (3) Fällung von Calciumsuccinat, (4) Feststoffabtrennung, (5) Umkristallisation durch Schwefelsäurezugabe, (6) Abtrennung des Calciumsulfats und (7) die finale Aufreinigung der Bernsteinsäure durch eine Kombination aus Kristallisation und Chromatographie (IC).

76]. Hier wird der pH-Wert in der Fermentation durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kontrolliert, um der Ansäuerung durch die mikrobiell produzierte Bernsteinsäure entgegenzuwirken. Die Zugabe von Calciumhydroxid erfolgt außerhalb des Fermenters, um die Trennung der Biomasse und festem Calciumsuccinat zu umgehen. Aus der Bernsteinsäure und der zugegebenen Base $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entsteht das schwer lösliche Calciumsuccinat, das ausfällt und anschließend von der biomassefreien Fermentationsbrühe abgetrennt wird. Alternativ kann das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ direkt in den Fermenter gegeben. Dann muss die Biomasse von dem ausgefallenen Calciumsuccinat getrennt werden. Dies geschieht nach Inaktivierung der Biomasse durch Dekanterzentrifugen [76]. Durch Zugabe von Schwefelsäure wird das Calciumsuccinat zu Calciumsulfat (Gips) umkristallisiert und aus dem Prozess abgeführt. Die gelöste Bernsteinsäure wird anschließend zum Beispiel durch Ionenaustauschchromatographie und Kristallisationsschritte, meist eine Kombination aus Kühlungs- und Verdampfungskristallisation, aufgereinigt. Der große Nachteil dieses Prozesses ist der Verbrauch von pH-Stellmitteln, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und H_2SO_4 , die nicht mehrfach benutzt werden können und zur mindestens äquimolaren Nebenproduktion von Calciumsulfat führen. Dieses muss weiteren Behandlungsschritten wie zum Beispiel Entfärbung unterzogen werden, bevor es weiterverkauft werden kann [6, 75].

Um die Nebenproduktion von Salz zu vermeiden und gleichzeitig die eingesetzten Säuren und Basen wiederzuverwenden, wird Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) als Base in der Fermentation benutzt (Abbildung 2.15). Dieser Prozess wurde industriell von Succinity in Spanien umgesetzt. Das Magnesiumsuccinat wird im Anschluss an die Fermentation unter Zugabe von Salzsäure in Bernsteinsäure umgewandelt, die auskristallisiert. Die produzierte kristalline Bernsteinsäure wird anschließend, wenn nötig durch weitere Aufreinigungsschritte, in ein verkaufsfertiges Produkt weiterverarbeitet. Die wässrige Ma-

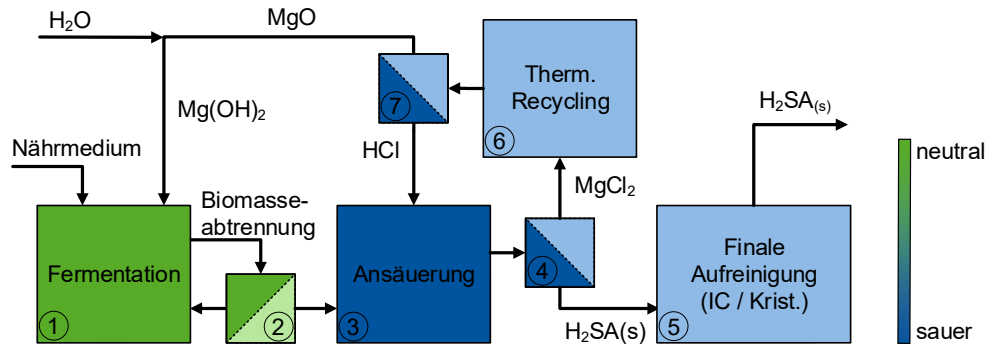


Abbildung 2.15: Prozess zur Gewinnung von Bernsteinsäure aus pH-neutraler Fermentationsbrühe und thermische Aufarbeitung der anfallenden Salzlast: (1) Produktion von Magnesiumsuccinat, (2) Biomasseabtrennung, (3) Umkristallisation durch Salzsäure zu Bernsteinsäure und gelöstem Magnesiumchlorid, (4) Abtrennung der kristallinen Bernsteinsäure, (5) die finale Aufreinigung der Bernsteinsäure, (6) thermische Salzspaltung des Magnesiumchlorids in Magnesiumoxid und Salzsäure, welche mittels Feststoffabtrennung (7) voneinander getrennt und dem Prozess wieder zugeführt werden.

Magnesiumchloridlösung wird thermisch in Salzsäure und Magnesiumoxid (MgO) gespalten. Die Salzsäure kann direkt wieder in den Prozess zurückgeführt werden, und das Magnesiumoxid reagiert mit Wasser zu Mg(OH)₂, bevor es wieder der Fermentation zugeführt werden kann. Nachteilig bei diesem Prozess ist, dass man einen Teil der Bernsteinsäure mit der wässrigen Magnesiumchloridlösung verliert, die mit Bernsteinsäure abgesättigt ist. Um die Verluste zu verringern, sind zusätzliche Prozessschritte vor der thermischen Salzaufarbeitung nötig. Hinzu kommt, dass die thermische Salzspaltung energieintensiv ist, und durch die hohen Chlor-Konzentrationen Korrosion auftreten kann, was zu erhöhten Kosten bei der Materialauswahl der Reaktoren führt. Alternativ zu Magnesiumhydroxid und Salzsäure wurde von Myriant Ammoniak (NH₃) und Schwefelsäure eingesetzt, die dann zu Ammoniumsulfate ((NH₄)₂SO₄) reagieren. Hierdurch kann je nach Prozessroute das (NH₄)₂SO₄ thermisch wieder in NH₃ und H₂SO₄ zerlegt werden oder das (NH₄)₂SO₄ wird direkt als Düngemittel verkauft [3, 6, 75].

Eine weitere Möglichkeit, um die verwendete pH-Stellmittel im Prozess wieder aufzuarbeiten und die Salzproduktion zu unterdrücken, bietet die Elektrodialyse [6, 37, 43–45]. Ein auf Elektrodialyse basierender Prozess wurde von BioAmber für die Produktion von Bernsteinsäure genutzt [6]. In diesem Prozess wird Natriumhydroxid als pH-Stellmittel in der Fermentation benutzt. So entsteht das gut in Wasser lösliche Natriumsalz der Bernsteinsäure, Dinatriumsuccinat Na₂SA. Nach Abtrennung der Biomasse wird die pH-neutrale Lösung in Elektrodialysemodule geleitet. Dort wird das Dinatriumsuccinat in Bernsteinsäure umgewandelt und gleichzeitig Natriumhydroxid produziert, das wieder in der Fermentation eingesetzt werden kann. Dies passiert bei hohen Betriebstemperaturen,

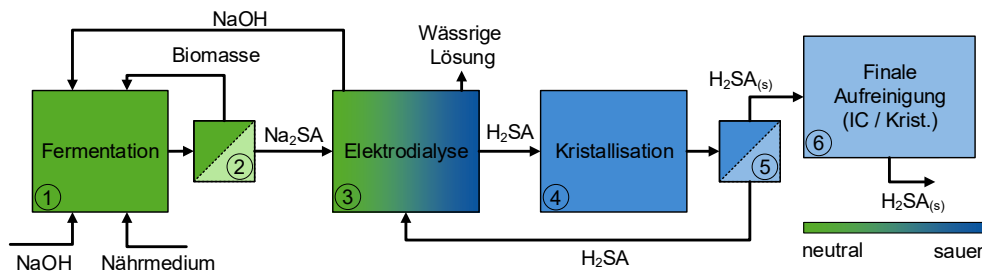


Abbildung 2.16: Prozess zur Aufarbeitung von Bernsteinsäure aus pH-neutraler Fermentationsbrühe mittels Elektrodialyse: (1) Produktion von Dinatriumsuccinat, (2) Abtrennung der Biomasse, (3) Umwandlung des Dinatriumsuccinats zu Bernsteinsäure und gleichzeitige Produktion von Natriumhydroxid, (4) Kristallisation der Bernsteinsäure, (5) Abtrennung der kristallinen Bernsteinsäure sowie Rückführung der gelösten Bernsteinsäure und (6) finale Aufreinigung der Bernsteinsäure.

sodass die Bernsteinsäure nicht in den Elektrodialysemodulen auskristallisiert. Anschließend wird die Lösung abgekühlt, und die Bernsteinsäure kann kristallisieren. Vorteil dieser Prozessroute ist, dass keine Salze produziert werden und die pH-Stellmittel direkt im Prozess wieder aufgearbeitet werden. Allerdings sind die Kosten für Elektrodialysemodule hoch und die oft verwendeten bipolaren Membranen besitzen nur kurze Lebensdauern und sind empfindlich gegen Verunreinigungen, die aus der Fermentation kommen können [6, 40].

2.5 Elektrochemischer pH-Shift

Kristallisationsprozess für Bernsteinsäure

Neben den hohen Substratkosten verhindert die Produktion von Abfallsalzen bei der Gewinnung von biotechnologisch hergestellter Bernsteinsäure die erfolgreiche kommerzielle Umsetzung biotechnologischer Bernsteinsäureproduktionen. Elektrochemische Prozessrouten vermeiden die Produktion von Abfallsalzen durch Nutzung von elektrischer Energie. Allerdings verhindern teure bipolare Membranen mit kurzen Lebensdauern sowie das Zuwachsen von Elektroden oder Membranen durch die Zielkomponenten bisher die großtechnische Umsetzung dieser Gewinnungsprozesse [6, 40].

Um diese Herausforderungen zu bewältigen, werden bei dem in dieser Arbeit entwickelten elektrochemischen pH-Shift Kristallisationsprozess robuste Kationenaustauschermembran eingesetzt (Abbildung 2.17). Außerdem findet die Kristallisation in der Nähe der Anode statt, sodass die Membran nicht durch entstehende Kristalle beschädigt wird. Der Aufreinigungsprozess mittels elektrochemischer pH-Shift Kristallisation beginnt sehr ähnlich zu dem Elektrodialyseprozess. Unterschied ist, dass die Bernsteinsäure

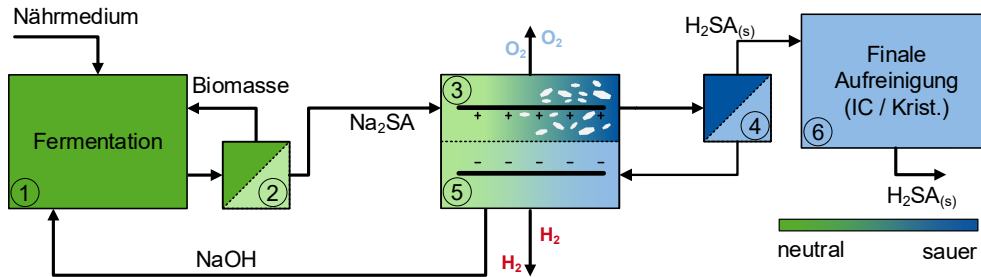


Abbildung 2.17: Prozess zur Aufarbeitung von Bernsteinsäure aus pH-neutraler Fermentationsbrühe mittels elektrochemischer pH-Shift Kristallisation: (1) Produktion von Dinatriumsuccinat, (2) Abtrennung der Biomasse, (3) Elektrochemische Ansäuerung und Kristallisation der Bernsteinsäure in der Anodenkammer, (4) Abtrennung der kristallinen Bernsteinsäure sowie Rückführung der gelösten Bernsteinsäure, (5) Neutralisation der Bernsteinsäure und Produktion von Natriumhydroxid in der Kathodenkammer und (6) finale Aufreinigung der Bernsteinsäure.

insäure direkt beim Ansäuern in der Anodenkammer auskristallisiert wird. Gleichzeitig muss zum Beispiel durch die Wahl geeigneter Betriebsparameter das Zuwachsen der Anode während der Kristallisation durch die Bernsteinsäure verhindert werden, um einen stabilen elektrochemischen Kristallisationsprozess zu gewährleisten. Eine große Herausforderung hier liegt in der Kontrolle des dreiphasigen Systems, bestehend aus wässriger Elektrolytlösung, gasförmigen Sauerstoffbasen und der kristallinen Bernsteinsäure, in der Anodenkammer. Zur Lösung dieser Herausforderungen wird im Rahmen dieser Arbeit eine systematische Untersuchung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure durchgeführt. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Prototyps, der zum einen den stabilen Betrieb der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure und zum anderen die experimentelle Analyse des Potentials der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation bei relevanten Betriebs- und Designparametern ermöglicht. Zum Erreichen dieser Ziele werden die benötigten thermodynamischen Daten zur Auslegung des Kristallisationsprozesses aufgenommen und die Machbarkeit des anvisierten Kristallisationsprozesses (Abbildung 2.17) experimentell gezeigt. Anschließend wird die Keimbildung und das Kristallwachstum während der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation genauer untersucht, um den Einfluss der Gasblasen auf den Kristallisationsprozess zu charakterisieren. Basierend auf diesen Untersuchungen wird der Prototyp entwickelt, der die Durchführung der anvisierten Prozessanalyse bei relevanten elektrochemischen Bedingungen ermöglicht. Aus dem Erreichen der wesentlichen Ziele dieser Arbeit ergibt sich folgende Gliederung der Arbeit.

2.5.1 Gliederung der Arbeit

In dieser Arbeit werden die wichtigsten Ergebnisse für die Entwicklung des elektrochemischen pH-Shift Kristallisationsprozesses von Bernsteinsäure, des dazugehörigen Prototyps und der Prozessanalyse gezeigt. Um die unterschiedlichen Ergebnisse der experimentellen und modellierten Untersuchungen einzuführen und vorzustellen, gliedert sich die Arbeit in sieben Kapitel. In jedem der Ergebniskapitel werden die jeweiligen essenziellen Methoden, Reaktoren und Versuchsaufbauten eingeführt.

In Kapitel 2 wird ein Überblick zu relevanten thermodynamischen Grundlagen für die Kristallisation und Dissoziation gegeben. Darauf aufbauend werden die untersuchten Kristallisationsphänomene und die dazugehörigen Kinetiken eingeführt. Zusätzlich werden relevante Grundlagen der elektrochemischen Verfahrenstechnik dargestellt. Anschließend wird der entwickelte elektrochemische pH-Shift Kristallisationsprozess vorgestellt und zu elektrochemischen Kristallisationsprozessen aus der Literatur abgegrenzt. Die elektrochemische pH-Shift Kristallisation wird anschließend in einen Gesamtprozess für die Herstellung von biotechnologischer Bernsteinsäure eingebunden und die Herausforderungen der biotechnologischen Gewinnung von Bernsteinsäure zusammen mit industriellen Herstellungsprozessen diskutiert. Abschließend werden die Ziele, die in dieser Arbeit betrachtet werden, aufgelistet.

Im ersten Ergebniskapitel (Kapitel 3) wird die Vermessung thermodynamischer Stoffdaten der Bernsteinsäure, die für die Auslegung und Bewertung der elektrochemischen Kristallisation essenziell sind, vorgestellt. Der Fokus liegt hierbei auf den Dissoziationskonstanten sowie der Löslichkeit von Bernsteinsäure in wässrigen Lösungen. Zusätzlich wird der Einfluss von dem für die Elektrolyse notwendigen Hintergrundelektrolyten auf die vermessenen Stoffdaten untersucht. Abschließend folgt die Vorstellung der Machbarkeit der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure.

Anschließend, in Kapitel 4, wird die Vermessung von kinetischen Keimbildungs- und Kristallwachstumsparametern bei der elektrochemischen Kristallisation vorgestellt. Hierbei wird die Keimbildungskinetik über die Größe der experimentell vermessenen metastabilen Zone abgeschätzt. Die Kontrolle der Keimbildung in Kristallisationsprozessen ist essenziell, unter anderem für die Produktqualität. Da Keimbildung durch fremde Oberfläche wie zum Beispiel die Gasblasen maßgeblich beeinflusst werden kann, ist die Kenntnis der vorliegenden Keimbildungsmechanismen entscheidend für die Auslegung des Prozesses. Zusätzlich werden die kinetischen Wachstumsparameter durch gezielte Experimente bestimmt, da Kristallwachstum ausschlaggebend für den Abbau der Konzentration der

Zielkomponente ist und damit die Geschwindigkeit des Kristallisationsprozess bestimmt. Abschließend wird das Modell mit den integrierten kinetischen Parametern diskutiert und für die Dimensionierung eines Prototyps für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure genutzt.

Auf Basis von Kapitel 4 wurde der Prototyp gefertigt. Die experimentelle Charakterisierung des entwickelten Prototyps wird in Kapitel 5 gezeigt. Hierbei liegt der Fokus auf der experimentellen Untersuchung der Verweilzeitverteilung im Prototyp, sowie der experimentellen Bestimmung der elektrochemischen Protonierungseffizienz von Bernsteinsäure in dem Prototyp. Diese Untersuchungen ermöglichen die Identifizierung von geeigneten Betriebsbedingungen für die elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure sowie die Analyse der elektrochemischen Effizienz.

Darauf aufbauend wird die elektrochemische pH-Shift Kristallisation in dem Prototyp im letzten Ergebniskapitel (Kapitel 6) mittels statistischer Versuchsplanung charakterisiert und bewertet. Ausgewählte techno-ökonomische Kennzahlen der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure werden ermittelt, um einen Vergleich zu Literaturprozessen zu schaffen. Anschließend wird die elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure vom diskontinuierlichen in den kontinuierlichen Betrieb überführt, was die Trenntechnik als *in-situ* Produktabtrennung interessant macht oder ihren Einsatz in Prozessen mit großen Produktmengen ermöglicht.

Abschließend werden die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse in Kapitel 7 zusammengefasst und eingeordnet.

3 Grundlagen und Machbarkeit der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure

In diesem Kapitel werden die vermessenen thermodynamischen Grundlagen und Machbarkeitsuntersuchungen zu der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure vorgestellt. Fokus liegt auf dem vermessenen Fest-Flüssig-Gleichgewicht und den Dissoziationskonstanten der Bernsteinsäure. Hierbei wird insbesondere der Einfluss der Hintergrundelektrolyte auf das Fest-Flüssig-Gleichgewicht und die Dissoziationskonstanten präsentiert und diskutiert. Die Kenntnis des Gleichgewichts und der Dissoziationskonstanten ist entscheidend für die Auslegung und Bewertung, zum Beispiel der Ausbeute, der Kristallisation. Anschließend wird die Machbarkeit der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation im kleinen Labormaßstab gezeigt. Diese Untersuchungen sollen Designparameter, wie zum Beispiel Auswahl der Elektrodenwerkstoffe, und Betriebsparameter wie die Auswahl des Hintergrundelektrolyts, für den Aufbau des anvisierten Prototyps festlegen und die Betriebsgrenzen des elektrochemischen Kristallisationsprozesses eingrenzen.

Teile der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse sind bereits in folgender Publikation zu finden: [64] Kocks, C., Görtz, J., Holtz, A., Gausmann, M. and Jupke, A., „Electrochemical Crystallization Concept for Succinic Acid Reduces Waste Salt Production “ in Chemie Ingenieur Technik 2020, 92: 221-228.

3.1 Material und Methoden

Im Folgenden werden die verwendeten Materialien und Methoden, die zur Charakterisierung des Stoffsystems Bernsteinsäure, Natriumsulfat (Na_2SO_4) und Wasser, vorgestellt. Na_2SO_4 wird als Hintergrundelektrolyt gewählt, weil es, anders als zum Beispiel Natriumchlorid, elektrochemisch stabil ist und es in biotechnologischen Prozessen eingesetzt werden kann. Die Vorstellung der verwendeten Reaktoren und die ausgewählten Methoden und Vorgehen erhalten in diesem Kapitel einen besonderen Fokus, die genutzten

Chemikalien sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

3.1.1 Vermessung und Berechnung der Dissoziation von Bernsteinsäure

Die Kenntnis der Dissoziationskonstanten (pK_s) von Bernsteinsäure bildet die Grundlage zur Beschreibung der Dissoziation von Bernsteinsäure in wässrigen Systemen (Gleichungen 2.27 und 2.28). Die Dissoziationskonstanten erlauben die Berechnung des Dissoziationsgrads α (Gleichungen 2.29, 2.30 und 2.31), prozentualer Anteil der verschiedenen Formen der Bernsteinsäure, in Abhängigkeit des pH-Werts. Hiermit kann schließlich der Kristallisations- und der Elektrolyseprozess beschrieben und hinsichtlich ihrer Effizienz bewertet werden. Die Dissoziationskonstanten von Säuren lassen sich mittels isothermen pH-Titrationskurven bestimmen [34, 36, 77]. Hierbei neutralisiert man die zu untersuchende Säure mit einer starken Base und misst die Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften in Abhängigkeit des pH-Werts [34]. Eine Möglichkeit ist das zugegebene Volumen der Neutralisationslösung mit dem pH-Wert in einer Titrationskurve aufzutragen, aus der sich zum Beispiel graphisch die Dissoziationskonstanten bestimmen lassen. Darüber hinaus kann die experimentell ermittelte Titrationskurve über analytische Gleichungen approximiert werden. Hierdurch lässt sich eine gute Näherung der tatsächlichen pK_s -Werte bestimmen [36].

Die Neutralisierung eines bestimmten Volumens V_s der zweiprotonigen Säure mit den Dissoziationskonstanten $K_{s,1}$ und $K_{s,2}$ und der molaren Konzentration c_s wird durch ein Volumen V_b einer starken Base BOH mit der molaren Konzentration c_b realisiert. Die Funktion der Titrationskurve ergibt sich aus der Massenbilanz der zweiprotonigen Säure (Gleichung 3.1),

$$\frac{c_s V_s}{V_b + V_s} = c_{(H_2A)} + c_{(HA^-)} + c_{(A^{2-})} \quad (3.1)$$

der Ladungsbilanz (Gleichung 3.2)

$$c_{(H_3O^+)} + c_{(B^+)} = \frac{K_w}{c_{(H_3O^+)}} + c_{(HA^-)} + 2c_{(A^{2-})} \quad (3.2)$$

und der Dissoziationsgleichgewichte der zweiprotonigen Säure (Gleichungen 3.3) [36, 77]

$$K_{s,1} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{HA}^-}}{c_{\text{H}_2\text{A}}} \quad \text{und} \quad K_{s,2} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^{2-}}}{c_{\text{HA}^-}}. \quad (3.3)$$

Die Polynomfunktion zur Bestimmung der H_3O^+ Konzentration während der Titration ergibt sich somit zu:

$$\begin{aligned} 0 = & \left[c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \right]^4 + \left(K_{s,1} + \frac{c_b V_b}{V_b + V_s} \right) \left[c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \right]^3 \\ & - \left(K_w + K_{s,1} \frac{c_s V_s - c_b V_b}{V_b + V_s - K_{s,1} K_{s,2}} \right) \left[c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \right]^2 \\ & - \left(K_w K_{s,1} + K_{s,1} K_{s,2} \frac{2c_s V_s - c_b V_b}{V_b + V_s} \right) c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} - K_w K_{s,1} K_{s,2}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Aus Gleichung 3.4 wird die Konzentration der H_3O^+ -Ionen bestimmt und anschließend mittels $-\log \left[c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \right]$ in den pH-Wert umgerechnet [77]. Der berechnete pH-Wert wird über das Volumen der zudosierten Base aufgetragen und es ergibt sich die Titrationskurve (Abbildung 3.1).

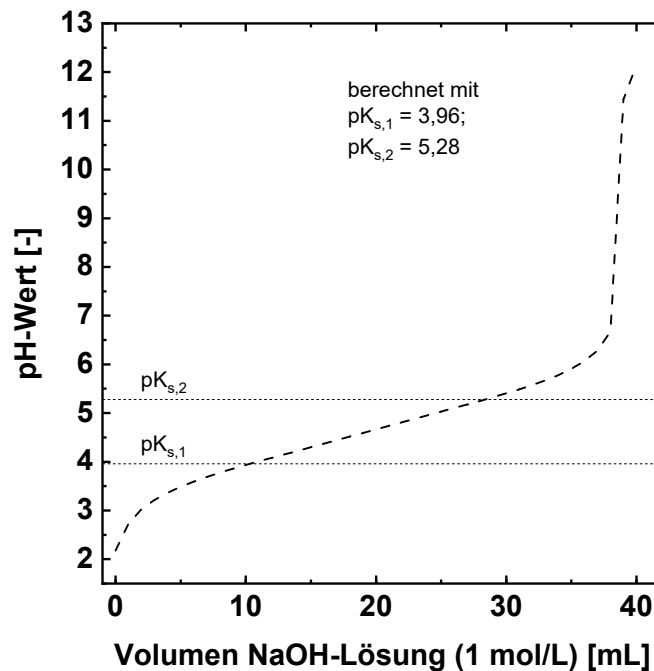


Abbildung 3.1: Berechnete Titrationskurve von 50 mL 0,41 mol/L Bernsteinsäurelösung mit den $pK_{s,1} = 3,96$ und $pK_{s,2} = 5,28$ aus [36] neutralisiert durch 1 mol/L Natriumhydroxidlösung.

Um Dissoziationskonstanten $K_{s,1}$ und $K_{s,2}$ für das vermessene Stoffsystem bestimmen zu können, wird Gleichung 3.4 mit den bekannten Konzentrationen und Volumina der Base und Säure an die experimentell vermessenen Titrationskurven gefittet. Hierzu wird ein selbst geschriebenes Script zur Minimierung der Summe der Fehlerquadrate in MATLAB® benutzt.

Die Titrationsversuche werden im Titrationskalorimeter EasyMax von METTLER TOLEDO (Gießen, Deutschland) durchgeführt. Um die Dissoziation möglichst nah an für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation relevanten Prozessbedingungen zu untersuchen, wird eine Lösung mit 0,41 mol/L Bernsteinsäure (entspricht einer Konzentration knapp unter der Löslichkeit von Bernsteinsäure bei 20 °C) angesetzt. Als basische Lösung wird NaOH mit einer Konzentration von einem mol/L gewählt. Außerdem wird der Einfluss der Natriumsulfatkonzentration auf die Dissoziationskurve untersucht, indem zusätzlich 0,25 mol/L und 0,5 mol/L Natriumsulfat zu ausgewählten Lösungen hinzugegeben wurde. Es wird Na₂SO₄ gewählt, weil Sulfate anders als zum Beispiel Chloride elektrochemisch weitestgehend inert sind und in biotechnologischen Produktionen eingesetzt werden können.

3.1.2 Vermessung des Fest-Flüssig-Gleichgewichts

Zur Bestimmung des Fest-Flüssig-Gleichgewichts wird die maximal gelöste Menge eines Stoffes in dem Lösungsmittel bei einer Temperatur und einem Druck gemessen. Diese Menge wird oft als Löslichkeitskonzentration oder Löslichkeit bezeichnet. Die graphische Darstellung des Fest-Flüssig-Gleichgewichts über zum Beispiel dem pH-Wert oder der Temperatur ist die Löslichkeitskurve. Je nach System werden unterschiedliche Methoden zur Vermessung des Fest-Flüssig-Gleichgewichts benutzt. Die Auswahl der Methode wird durch die Verfügbarkeit der Zielkomponente, physikalische Eigenschaften des Lösungsmittels (Viskosität, Dampfdruck, etc.) und verfügbarer Analytik bestimmt.

In dieser Arbeit wird das Fest-Flüssig-Gleichgewicht der Bernsteinsäure in wässrigen Systemen mittels der „Überschuss Methode“ bestimmt. Bei diesem Vorgehen wird die feste Phase bei konstanter Temperatur im Überschuss vorgelegt [9]. Anschließend wird dem System bei guter Durchmischung und konstanter Temperatur Zeit gelassen, um ins Gleichgewicht zu kommen. Abschließend wird dann die flüssige Phase auf die Konzentration der Zielkomponente analysiert. Zur Vermessung des Fest-Flüssig-Gleichgewichts werden Bernsteinsäure, Dinatriumsuccinat und Natriumsulfat aus Tabelle 8.1 verwendet.

Zur Vermessung der pH-Wert abhängigen Löslichkeitskurven werden 20 mL wässrige Lösung, mit oder ohne Na₂SO₄, vorgelegt. Zusätzlich liegt die feste Phase, eine Mischung aus Bernsteinsäure und Dinatriumsuccinat, im Überschuss vor. Der Massenanteil von Bernsteinsäure zu Dinatriumsuccinat in der festen Phase variiert dabei zwischen

0 % und 100 % um den pH-Wert der wässrigen Phase einzustellen. Die angesetzten Systeme werden in temperierten Wasserbädern (HRC 2 Control, IKA) durch Magnetrührer (Cimarec i Poly 15, Thermo Scientific) für mindestens 24 Stunden gerührt, um ins thermodynamische Gleichgewicht zu gelangen. Nach dem Erreichen des Gleichgewichts werden die pH-Werte mit einem pH-Meter (Mettler Toledo FiveEasy) gemessen. Zusätzlich wird ein Teil der flüssigen Phase durch einen Spritzenfilter (Chromafil Xtra H-PTFE-30/13, Macherey-Nagel) filtriert, verdünnt und mittels Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC -1100 Series, Agilent Technologies) die Bernsteinsäurekonzentration bestimmt (Abschnitt 8.1).

Bei dem pH-Wert abhängigen Fest-Flüssig-Gleichgewicht wird die Dissoziation (Gleichungen 4.11, 2.27 und 2.28) meist direkt in das Gleichgewicht mit einbezogen, indem eine Summenkonzentration aller Formen der Säure oder Base gemessen wird [10, 13, 18]. Im Falle der Bernsteinsäure wird die Gesamtkonzentration aller drei Formen wie folgt zusammengefasst:

$$c_{SA}^* = c_{H_2SA}^* + c_{HSA^-}^* + c_{SA^{2-}}^* \quad (3.5)$$

Hierdurch vereinfacht sich zusätzlich auch die Beschreibung der Kristallisation, da es somit auch nur die Übersättigung der Summenkonzentration c_{SA}^* gibt (Gleichung 2.9) und nicht drei verschiedene Übersättigungen. Die Abkürzung SA steht hier für alle drei Bernsteinsäurespezies zusammen.

$$\sigma = \frac{\sum_{i=0}^3 c_i - \sum_{i=0}^3 c_i^*}{\sum_{i=0}^3 c_i^*} = \frac{(c_{SA} - c_{SA}^*)}{c_{SA}^*} = S - 1 \quad (3.6)$$

Zu beachten ist, dass mit dieser Beschreibung auch drei verschiedene Produkte je nach pH-Wert entstehen können. Es wird immer die Form der Bernsteinsäure auskristallisiert, welche die Einzellöslichkeit c_i^* an den spezifischen pH-Wert überschreitet. Bei pH-Werten unterhalb von $pH = 4,4$ ist die Löslichkeit der vollständig protonierten Form der Bernsteinsäure limitierend, sodass diese Form kristallisiert [13].

3.1.3 Kristallisationsversuche: Machbarkeit

Die Machbarkeitsuntersuchungen für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure werden in einer für elektrochemische Experimente typischen Glasapparatur (H-Zelle - Abbildung 3.2) durchgeführt. Die Kammern der H-Zelle haben jeweils ein maximales Füllvolumen von 250 mL. Beide Kammern sind während der Experimente

mit einem Magnetrührer und einer pH-Sonde ausgestattet. In der Anodenkammer wird ein mit Iridiumoxid (IrOMM - Iridiumoxid mixed metal) beschichteter Titanzuschnitt als Elektrode benutzt, während auf der Kathodenseite ein Nickelzuschnitt verwendet wird. Die Auswahl der Elektrodenmaterialien konnte mithilfe von Pourbaix Diagrammen anodenseitig auf Titan, Ruthenium (RuOMM) oder Iridium (IrOMM) eingegrenzt werden [78–81]. Pourbaix Diagramme beschreiben die vorliegende Phase der untersuchten Elektrodenmaterialien in Abhängigkeit des Potentials und pH-Werts. Dies gibt meist eine gute Abschätzung der Stabilität dieser Materialien. Allerdings lassen sich keine Aussagen über Reaktionen mit beispielsweise Bernsteinsäure treffen. Deshalb werden erste Experimente mit drei Elektrodenmaterialien durchgeführt, die gezeigt haben, dass nur Iridium oder Ruthenium als Werkstoff für die Anode in Frage kommen (Anhang 8.1). Kathodenseitig ist Nickel bei basischen pH-Werten ein vielseitig eingesetzter und vergleichsweise günstiger Werkstoff [82]. Nickel hat sich selbst bei den relativ sauren pH-Werten zu Beginn der Versuche als stabil herausgestellt. Indiz für Instabilitäten bei Nickel sind üblicherweise Verfärbungen im Elektrolyten [81–83]. Nickel ist daher als Kathodenmaterial gewählt worden und Iridium (IrOMM) beschichtete Titanelektroden als Anodenmaterial. Die Kammern sind durch eine Fumapem 14100 Kationenaustauschermembran von Fumatech (Bietigheim-Bissingen, Deutschland) voneinander getrennt. Eine Stromquelle des Typs EA-PS9040-40T-640 von Elektro-Automatik GmbH & Co. Kg (Viersen, Deutschland) wird zur Einstellung der benötigten Stromstärke benutzt. Die Kationenaustauschermembranen (Nafion 117 und Fumapem 14100) haben keine Alterungserscheinungen über mehrere Stunden gezeigt.

In dem folgenden Kapitel werden zwei Machbarkeitsuntersuchungen vorgestellt, die bei einem neutralen pH-Wert in der Anodenkammer starten und diesen bis $\text{pH} = 2$ absenken. Auf der Kathodenseite starten sie im sauren Bereich, wodurch eine vorgeschaltete Bernsteinsäurekristallisation dargestellt werden soll (Abbildung 2.17). Für den ersten Machbarkeitsversuch der elektrochemischen Kristallisation wird eine $0,5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ Lösung angesetzt. In den Anolyten wird zusätzlich Dinatriumsuccinat (1 mol/L) gegeben. Dies entspricht einer Konzentration von ca. 160 g/L Bernsteinsäure und liegt somit in einem Konzentrationsbereich, der durch biotechnologische Produktion erreicht werden kann [70, 75] und gleichzeitig Kristallisation bei 20°C ermöglicht. Der Katholyt enthält $0,42 \text{ mol/L}$ Bernsteinsäure (Tabelle 8.1). Diese Bernsteinsäurekonzentration liegt nah an der Löslichkeitskonzentration im sauren Bereich und entspricht so der Konzentration, die nach einer vorgeschalteten Kristallisation zu erwarten ist [15, 31]. Dementsprechend wäre diese Konzentration im Katholyt zu erwarten, wenn die Bernsteinsäure mit dem in dieser Arbeit entwickelten Prozesskonzept (Abbildung 2.17) aufgereinigt würde.

Der zweite Machbarkeitsversuch wird mit realer Fermentationsbrühe durchgeführt.



Abbildung 3.2: H-Zelle für die Machbarkeitsstudien. Die Anodenkammer mit der pH-Sonde, dem Rührfisch und der mit Iridiumoxid (IrOMM) beschichteten Titanelektrode, befinden sich auf der rechten Seite. Als Kathode auf der linken Seite fungiert ein Nickelblech. Beide Kammern sind durch eine Fumapem 14100 Kationenaustauschermembran voneinander getrennt.

Die Fermentation wird von Niklas Tenheaf, aus der Gruppe von Dr.-Ing. Stephan Noack, vom Institut für Bio- und Geowissenschaften IBG-1 aus dem Forschungszentrum Jülich, durchgeführt. Für die biotechnologische Produktion von Bernsteinsäure wird der Mikroorganismus *Corynebacterium glutamicum* BOL-2 verwendet. Die Fermentation wird bei $\text{pH} = 7$ durchgeführt und eine Na_2SA von $0,42 \text{ mol/L}$ wurde erreicht. Vor dem Start der elektrochemischen Kristallisation wird die Fermentationsbrühe auf Anoden- und Kathodenkammer aufgeteilt. In den Anolyt wird zusätzlich ca. $0,5 \text{ mol/L}$ Dinatriumsuccinat hinzugefügt um die elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure zu ermöglichen. Außerdem wird der pH-Wert des Katholythen mit Schwefelsäure auf zwei abgesenkt, um eine vorgeschaltete Kristallisation darzustellen und die Neutralisation untersuchen zu können. Es wird kein zusätzliches Na_2SO_4 hinzugegeben um die Leitfähigkeit zu erhöhen.

Tabelle 3.1: Bedingungen in den Machbarkeitsuntersuchungen.

Stromstärke [mA/cm ²]	Temperatur [°C]	Start pH-Wert Anolyt [–]	Lösung [–]
15	20	7	artifiziert
15	20	7	real
15	20	4	artifiziert
25	20	4	artifiziert
35	20	4	artifiziert
45	20	4	artifiziert

Anschließend wird der Einfluss der angelegten Stromdichte auf die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure untersucht. Dazu wurde der pH-Wert in der Anodenkammer durch Zugabe von Dinatriumsuccinat und Bernsteinsäure auf $\text{pH} = 4$ eingestellt, sodass sich eine Konzentration von allen Bernsteinsäurespezies (SA) von ca. 1 mol/L vorliegt. Dadurch befindet sich die Anolythlösung direkt in dem pH-Wert Bereich, wo die Kristallisation starten kann. Kathodenlösungen werden angestellt wie oben beschrieben. Die Stromdichte wird zwischen 15 mA/cm^2 und 45 mA/cm^2 variiert. Diese Werte werden durch die Stromquelle, welche eine maximale Spannung von 40 V erreichen kann, und die H-Zelle aufgrund der großen Elektrodenabstände vorgegeben. Bei 45 mA/cm^2 befindet sich die resultierende Spannung anfangs bei knapp unter 40 V und steigt während der Versuche bis auf 40 V, sodass die Stromquelle die Stromstärke reduziert. Dies führt dazu, dass die eingetragene Ladung reduziert wird und die Vergleichbarkeit zwischen 45 mA/cm^2 und den anderen Stromdichten nicht mehr gegeben ist (Anhang 8.2).

Jede Kammer enthält zu Beginn des Experimentes 200 mL Lösung und wird durch ein Wasserbad auf 20°C gekühlt. Die Durchmischung erfolgt mit Hilfe von Magnetrührern. Die Stromstärke wird während des gesamten Experiments konstant gehalten. Bei der Probenentnahme wird der Strom ausgestellt und gleichzeitig der pH-Wert gemessen, um zu verhindern, dass das elektrische Feld die pH-Wert Messung beeinflusst. Nach den Experimenten wird das kristalline Produkt durch Vakuumfiltration abgetrennt. Hierbei wird ein Papierfilter mit einer Porengröße von $8\text{--}12 \mu\text{m}$ verwendet und anschließend im Vakuumofen für mindestens 24 h bei 50°C getrocknet. Die Kristallgrößenverteilung des getrockneten Kristallisats wird mittels des Camsizers X2 von Retsch vermessen. Die Reinheit der Kristalle wird mit der beschriebenen HPLC-Methode vermessen (Abschnitt 8.1), indem eine definierte Menge an Kristallinat aufgelöst wird und in die HPLC gegeben wird.

Die Machbarkeitsversuche jeweils einmal mit dem artifiziellen und einmal mit der realen Fermentationsbrühe durchgeführt (3.1). Die Untersuchungen zu dem Einfluss der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure sind Triplikate mit Ausnahme der Versuche bei 45 mA/cm^2 , diese wurden nur zweifach durchgeführt, da die Vergleichbarkeit durch die limitierte Spannung nicht gegeben ist (Abbildung 8.2).

3.2 Ergebnisse

Im Folgenden werden die für eine Auslegung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation notwendigen gemessenen thermodynamischen Stoffdaten vorgestellt. Durch die Kenntnis des Fest-Flüssig-Gleichgewichts und der Dissoziation kann das Betriebsfenster

der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation eingegrenzt werden. Insbesondere der finale pH-Wert, der während der Elektrolyse auf der Anodenseite anvisiert werden sollte, lässt sich aus den Ergebnissen dieser Stoffdaten ableiten. Der finale pH-Wert sollte so gewählt sein, dass die Bernsteinsäure zu 100% protoniert ist und die Löslichkeit nicht mehr weiter absinkt. Sinkt der pH-Wert weiter ab, werden die produzierten H^+ -Ionen zum Absenken des pH-Werts führen aber keine weitere Kristallisation der Bernsteinsäure ermöglichen. Anschließend wird die Machbarkeit der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure erbracht und auf Basis der vorgestellten Stoffdaten bewertet und diskutiert.

3.2.1 Dissoziation

Die Dissoziationskonstanten von Bernsteinsäure in den für diese Arbeit relevanten Konzentrationsbereichen werden durch Titrationskurven mit hohen Bernsteinsäure- und Natriumsulfatkonzentrationen bestimmt.

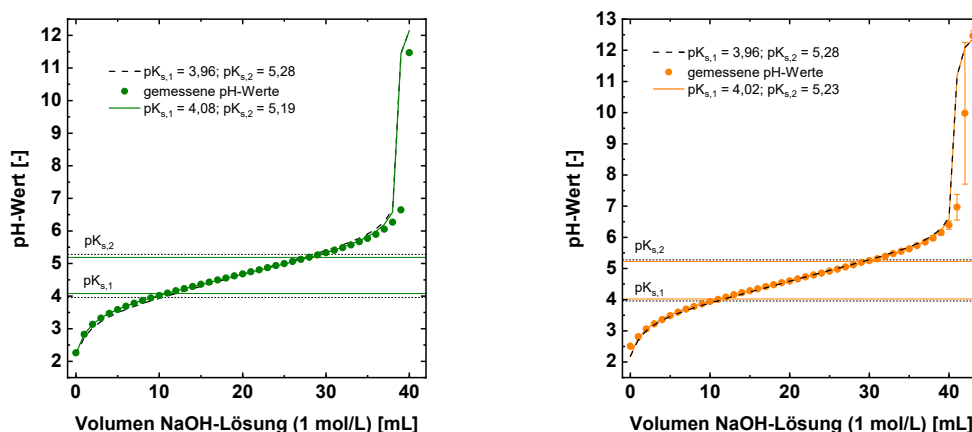


Abbildung 3.3: Berechnete Titrationskurve von 50 mL 0,41 mol/L Bernsteinsäurelösung mit 1 mol/L Natriumhydroxidlösung in schwarz gestrichelt. In der linken Abbildung die gemessene Titrationskurve der Bernsteinsäurelösung und der dazugehörige Fit in grün. In der rechten Abbildung die gemessenen Titrationskurven von 50 mL 0,41 mol/L Bernsteinsäure in 0,25 mol/L Natriumsulfatlösung mit 1 mol/L Natriumhydroxidlösung sowie der dazugehörige Fit in orange.

In Abbildung 3.3 ist die berechnete Titrationskurve für eine Bernsteinsäurekonzentration von 0,41 mol/L mit den konzentrationsbasierten, in stark verdünnten wässrigen Systeme vermessenen $pK_{s,1} = 3,96$ und $pK_{s,2} = 5,28$ aus der Arbeit von Arendt [36] abgebildet. Die Erhöhung der Bernsteinsäurekonzentration führt zu einer kleinen Veränderung in der Titrationskurve (Abbildung 3.3) und somit auch in den pK_s -Werten. Die aus dem Fit (grüne Titrationskurve) neu bestimmten $pK_{s,1} = 4,08$ und $pK_{s,2} = 5,19$ treffen die vermessenen Titrationskurve besser im Bereich niedriger pH-Werte. Bei hohen

pH-Werten über 6 liegen sowohl bei der berechneten Titrationskurve als auch bei dem Fit in Grün größere Differenzen gegenüber den gemessenen pH-Werten vor. Beide Kurven deuten darauf hin, dass das Ende des Pufferbereiches der Bernsteinsäure, welches durch den starken Anstieg der Titrationskurve gekennzeichnet ist, bei ca. 1 mL weniger Natronlauge (1 mol/L) beginnt. Aus Abbildung 3.3 kann konstatiert werden, dass die in dieser Arbeit vermessen pK_s -Werte gut zu Literaturwerten für Bernsteinsäure passen und, dass die erhöhte Bernsteinsäurekonzentration nur einen kleinen Einfluss auf die pK_s -Werte hat.

Da bei der Elektrolyse neben Bernsteinsäure vor allem Natriumsulfat in der Lösung als Hintergrundelektrolyt vorliegt, wurde zusätzlich Natriumsulfat in die Startlösung hinzugegeben. Abbildung 3.4 zeigt die vermessene Titrationskurve mit 0,25 mol/L Na_2SO_4 in orange. Die aus dieser Titrationskurve ermittelten pK_s -Werte liegen nah an den Literaturwerten von Arendt [36]. Der $pK_{s,1} = 4,02$ wird im Vergleich zu den Titrationen ohne Na_2SO_4 ein wenig verringert. Dies ist sehr wahrscheinlich durch die Dissoziation von Na_2SO_4 hin zu H_2SO_4 zu erklären, die bei einem pH-Wert von ca. 3 beginnt.

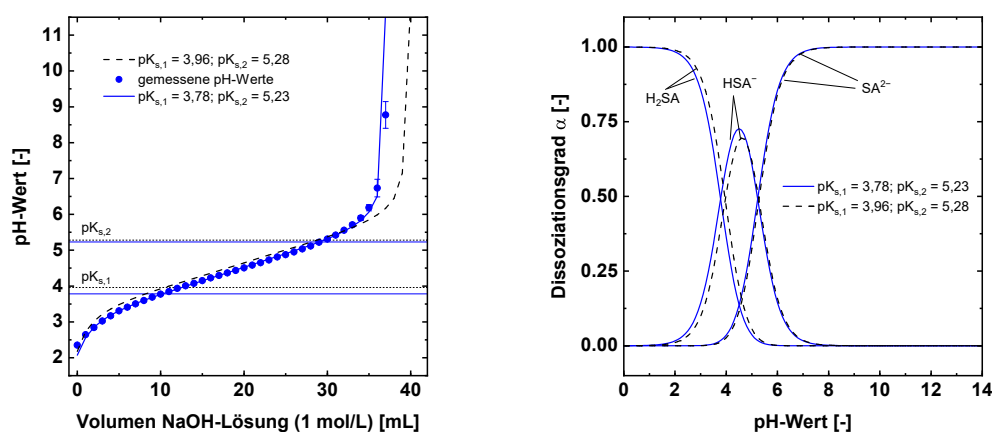


Abbildung 3.4: In der linken Abbildung ist die berechnete Titrationskurve in schwarz gestrichelt zu sehen. Die gemessenen Titrationskurven von 50 mL 0,41 mol/L Bernsteinsäure in 0,5 mol/L Natriumsulfatlösung mit 1 mol/L Natriumhydroxidlösung sowie der dazugehörige Fit in blau. In der rechten Abbildung der dazugehörige Dissoziationsgrad. H_2SA ist die protonierte Form der Bernsteinsäure, HSA^- ist die einfach dissoziierte Form der Bernsteinsäure und SA^{2-} ist die zweifach dissoziierte Form der Bernsteinsäure.

Die vermessene Titrationskurve für Lösungen mit 0,5 mol/L Na_2SO_4 sind in Abbildung 3.4 in blau abgebildet. Aus dem Fit der Messdaten ergeben sich die $pK_{s,1} = 3,78$ und $pK_{s,2} = 5,23$. Es ist auffällig, dass das Ende des Pufferbereichs bei deutlich geringeren Volumen Natronlauge (1 mol/L) auftritt als von der mit den $pK_{s,1} = 3,96$ und $pK_{s,2} = 5,28$ aus der Arbeit von Arendt [36] für Bernsteinsäure ohne Natriumsulfat berechneten Titrationskurve. Auch im Bereich von sauren pH-Werten liegen die gemessenen pH-Werte

unterhalb der Vorhersage. Diese Verschiebung ins saure Milieu zeigt sich deutlich im $pK_{s,1} = 3,78$.

Diese Verschiebung im $pK_{s,1}$ -Wert deutet darauf hin, dass sich die Dissoziation in dem System durch die Anwesenheit des Natriumsulfats ändert. Außerdem führt die Änderung der pK_s -Werte zu einer Verschiebung der Speziesverteilung der Bernsteinsäure in den vermessenen Systemen (Abbildung 3.4) hin zu niedrigeren pH-Werten. Als mögliche Gründe für die Verschiebung der gemessenen Dissoziation sind die Erhöhung der Ionenstärke durch die Zugabe von Natriumsulfat, die zum Beispiel die pH-Wert Messung beeinflussen kann, oder das Dissoziationsgleichgewicht von Natriumsulfat und Schwefelsäure, das um den pH-Wert von drei beginnt, zu nennen. Die Dissoziation der Bernsteinsäure mit den aus den Titrationsexperimenten ermittelten pK_s -Werten $pK_{s,1} = 3,78$ und $pK_{s,2} = 5,23$ beginnt bei niedrigeren pH-Werten verglichen mit den aus der Literatur bekannten pK_s -Werten. Ähnliches wurde für Itaconsäure und Natriumchlorid von Styn et al. [35] beobachtet. Auch hier wurde gezeigt, dass sich die pK_s -Werte durch Erhöhung von NaCl verringert haben. Die Verschiebung der pK_s -Werte von Carbonsäuren hin zu kleineren Werten durch die Erhöhung der Ionenkonzentration ist ein in der Literatur bekannter Effekt [33].

Ob die gemessene Änderung des Dissoziationsverhaltens durch die deutliche erhöhte Ionenstärke im System, durch die Beeinflussung der pH-Wert Messung durch Natriumionen, oder durch die Dissoziation von Natriumsulfat zu erklären ist, wird hier nicht abschließend geklärt werden. Allerdings kann die Dissoziation der Bernsteinsäure in wässrigen System mit Na_2SO_4 durch die durchgeführten Titrationsexperimente genauer beschrieben werden, wodurch die Charakterisierung und Bewertung der in dieser Arbeit untersuchten Kristallisation und Elektrolyse deutlich verbessert wird. Die vermessenen Dissoziationskonstanten definieren den Pufferbereich der Bernsteinsäure, die dazu genutzt werden, um das pH-Wert Betriebsfenster des anvisierten Prototyps für die elektrochemischen Kristallisation einzugrenzen. Gleichzeitig fließen die Dissoziationskonstanten in die Berechnung der elektrochemischen Protonierungseffizienz ein, welche benötigt wird, um auftretende Verluste von Proton festzustellen und die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure zu bewerten. Deshalb werden zur Auslegung, Charakterisierung und Bewertung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation und in dieser Arbeit die $pK_{s,1} = 3,78$ und $pK_{s,2} = 5,23$ für Bernsteinsäure benutzt.

3.2.2 Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure

Das Fest-Flüssig-Gleichgewicht der Bernsteinsäure in Wasser wurde hinsichtlich der Temperatur und des pH-Werts untersucht, da die Löslichkeit von Säuren und Basen üblicherweise stark vom pH-Wert abhängig ist. Zusätzlich wird der Einfluss von Na_2SO_4

untersucht, da NebenkompONENTEN üblicherweise einen Einfluss auf das Fest-Flüssig-Gleichgewicht haben [9].

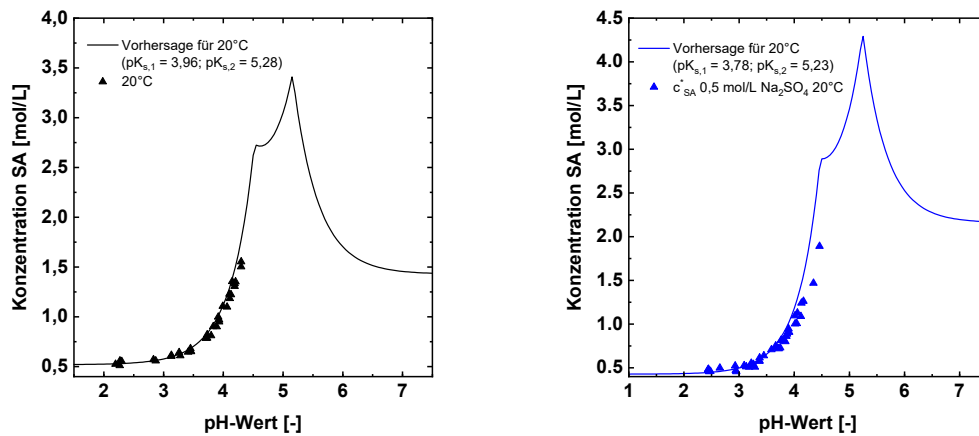


Abbildung 3.5: Vergleich gemessenen Löslichkeitskonzentration von Bernsteinsäure mit Hintergrundelektrolyt (rechts) und ohne (links) mit der über die Dissoziationsgleichgewichte berechneten Löslichkeitskonzentrationen bei 20 °C.

Die Änderung der Löslichkeitskonzentration lässt sich mit Hilfe der Dissoziation (Gleichungen 2.29, 2.30 und 2.31), die durch die Dissoziationskonstanten definiert wird, und die Löslichkeitskonzentration der drei Bernsteinsäureformen ($c_{\text{H}_2\text{SA}}^*$, c_{NaHSA}^* und $c_{\text{Na}_2\text{SA}}^*$) vorhersagen [13]. Die Konzentrationen der Salze $c_{\text{NaHSA}}^* = 1,89 \text{ mol/L}$ und $c_{\text{Na}_2\text{SA}}^* = 1,43 \text{ mol/L}$ wurden aus den Löslichkeitsdaten von Beyer et al. [84] berechnet. Hierbei ist zu beachten, dass die Salze als Hydrate in Form von $\text{NaHSA} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SA} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ausfallen [84]. Für die Löslichkeitskonzentration der protonierten Bernsteinsäure sind Messwerte aus dieser Arbeit gewählt worden, $c_{\text{H}_2\text{SA}}^* = 0,52 \text{ mol/L}$ in Wasser und $c_{\text{H}_2\text{SA}}^* = 0,43 \text{ mol/L}$ in wässrigen 0,5 mol/L Natriumsulfatlösungen. In dem linken Diagramm von Abbildung 3.5 ist die Vorhersage der Löslichkeitskonzentration über dem pH-Wert aufgetragen. Die Löslichkeit steigt bis zu einem pH-Wert von 4,4, dem pH_{max} , an. Laut Lange et al. [13] ist bis zu diesem pH-Wert die Löslichkeit der protonierten Bernsteinsäure limitierend. Genau an diesem pH-Wert kann das einfach protonierte Natrium Salz der Bernsteinsäure ($\text{NaHSA} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$) und die protonierte Bernsteinsäure (H_2SA) gleichzeitig als Feststoff vorliegen [18, 85]. Oberhalb dieses pH-Wertes fällt das $\text{NaHSA} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ Salz aus und die Löslichkeit steigt weiter bis zu einem pH-Wert von ca. 5. Ab hier kristallisiert das $\text{Na}_2\text{SA} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ Hydrat und die Löslichkeit nähert sich der $c_{\text{Na}_2\text{SA}}^*$ an. Für die Produktion der protonierten Bernsteinsäure ist also der pH-Wert Bereich unterhalb von 4,4 relevant. Die Berechnung der Löslichkeit mit den bestimmten Dissoziationskonstanten stimmt für niedrige pH-Werte sehr gut mit den Messwerten überein. Die Abweichungen werden bei pH-Werten oberhalb von vier größer. Grund hier-

für ist die höhere Ionenkonzentration in der Lösung bei pH-Werten größer als vier. Die vermessenen pK_s -Werte sind im Bereich der Löslichkeitskonzentration der vollständig protonierten Bernsteinsäureform vermessen worden. Bei höheren pH-Werten liegen wie in Abbildung 3.5 deutlich höhere Konzentrationen vor. Man muss mit einer damit einhergehenden Änderung der Dissoziationskonstanten rechnen, die Einfluss auf die Berechnung der Löslichkeitskonzentration nimmt. Nichtsdestotrotz lässt sich die Löslichkeit gut durch die Bestimmung von Dissoziationskonstanten im für die pH-Shift Kristallisation der vollständig protonierten Bernsteinsäureform relevanten Konzentrationsbereich und den Löslichkeitskonzentrationen der einzelnen Bernsteinsäureformen abbilden.

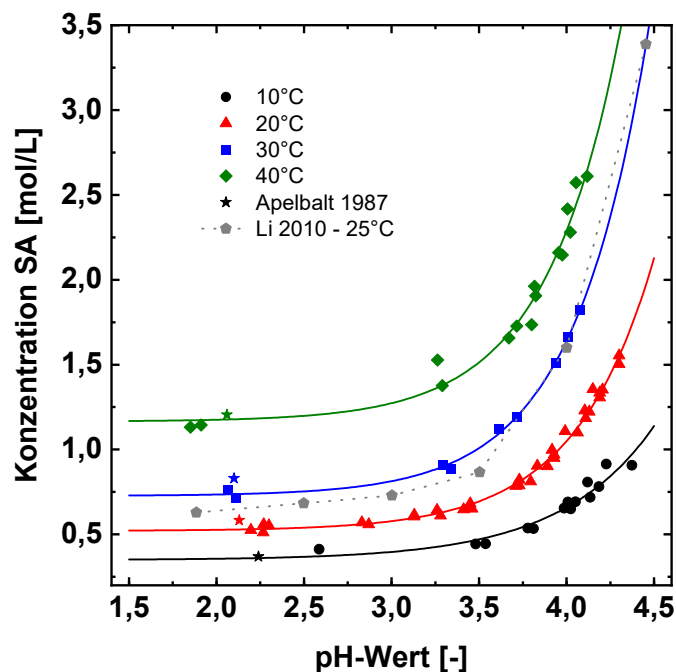


Abbildung 3.6: Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser in Abhängigkeit des pH-Werts. Die Sterne sind Löslichkeitskonzentrationen aus Apelbalt et al. [15], mit aus den Massen berechneten pH-Werten. Zusätzlich ist das von Li et al. [31] vermessene Gleichgewicht bei 25 °C angegeben. Die Literaturwerte fließen nicht in die mittels Gleichung (3.7) berechneten Löslichkeitskurven ein.

Wenn zusätzlich Natriumsulfat in der Lösung (Abbildung 3.5 rechts) vorliegt, beginnt der Anstieg der Löslichkeitskonzentration bei niedrigeren pH-Werten, da zum einen die pK_s -Werte kleiner sind und zum anderen die Löslichkeitskonzentration durch die geringere Löslichkeit der protonierten Form $c_{\text{H}_2\text{SA}}^* = 0,43 \text{ mol/L}$ insgesamt niedriger ist. Zusätzlich ist die Abweichung zwischen den berechneten Löslichkeitskonzentrationen und den gemessenen insgesamt bei pH-Werten oberhalb von 3,5 groß. Dementsprechend müssten die Löslichkeitskonzentrationen der Bernsteinsäuresalze auch für wässrige Na-

triumsulfatlösungen experimentell bestimmt werden. Zusätzlich ändern sich die Dissoziationskonstanten bei hohen Natriumsulfatkonzentrationen stärker (Abbildung 3.4), was die großen Abweichungen bei hohen Bernsteinsäurekonzentrationen zusammen mit Natriumsulfat erklärt. Da die Bestimmung der Dissoziationskonstanten bei Konzentrationen oberhalb der Löslichkeitskonzentration sehr aufwendig ist, wird im Folgenden die Löslichkeitskonzentration in Abhängigkeit des pH-Werts direkt experimentell ermittelt [77].

In Abbildung 3.6 ist das pH-Wert abhängige Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser von 10 °C bis 40 °C aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Löslichkeit der Bernsteinsäure mit dem pH-Wert zusammen ansteigt. Die aufgetragene Konzentration der Bernsteinsäure ist die Summe aller Bernsteinsäureformen (Gleichung 3.5). Zusätzlich sind Löslichkeitsdaten der protonierten Bernsteinsäure bei verschiedenen Temperaturen von Apelblat et al. [15] aufgetragen als Referenzdaten. Die Referenzwerte für 10 °C, 20 °C und 40 °C passen sehr gut zu den in dieser Arbeit vermessenen Löslichkeitskonzentrationen. Bei 30 °C ist die Löslichkeitskonzentration, die von Apelblat et al. [15] vermessen wurde, höher. Zusätzlich ist das pH-Wert abhängige Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure bei 25 °C von Li et al. [31] aufgetragen. Bei niedrigen pH-Werten liegt die Löslichkeitskurve zwischen den Kurven von 20 °C und 30 °C. Allerdings sind die von Li et al. [31] vermessenen Löslichkeitskonzentrationen bei pH-Werten größer vier höher als erwartet. Insgesamt zeigen die Referenzdaten aus der Literatur, dass die bestimmten Löslichkeitskonzentrationen aus dieser Arbeit valide sind.

Der starke Anstieg in der Löslichkeitskonzentration bei pH-Werten größer als 2,5 lässt sich durch die Dissoziation der Bernsteinsäure erklären. Bei höheren pH-Werten liegt ein größerer Anteil der Bernsteinsäure in den dissoziierten Formen vor und die dissoziierten Formen der Bernsteinsäure haben als Natriumsalze der Bernsteinsäure eine höhere Löslichkeit in Wasser als die protonierte Form der Bernsteinsäure. Daraus ergibt sich dann eine höhere Gesamtlöslichkeit der Bernsteinsäure bei hohen pH-Werten [10, 13, 31]. Für den pH-Wert Bereich, in dem protonierte Bernsteinsäure auskristallisieren kann ($\text{pH-Wert} \leq \text{pH}_{\text{max}}$), lässt sich das Fest-Flüssig-Gleichgewicht für eine ausgewählte Temperatur und Mutterlösung mit Gleichung 3.7 beschreiben. Diese Art von Exponentialfunktion wird auch für temperaturabhängige Fest-Flüssig-Gleichgewichte häufig gewählt [4, 10, 14].

$$c_{\text{SA}}^* = a^* \cdot \exp(\text{pH} \cdot b^*) + d^* \quad (3.7)$$

a^* und b^* sind Fittingparameter ohne physikalische Bedeutung. d^* ist die Löslichkeitskonzentration der protonierten Bernsteinsäureform (Gleichung 2.33). Da bei pH-Werten

unterhalb von zwei die Bernsteinsäure ausschließlich in ihrer protonierten Form vorliegt, gilt außerdem $d^* = c_{SA}^* = c_{H_2SA}^*$ (Gleichung 3.5). In Tabelle 3.2 sind die Fittingparameter für das Fest-Flüssig-Gleichgewicht in Wasser bei Temperaturen zwischen 10 °C und 40 °C aufgelistet.

Tabelle 3.2: Parameter für Gleichung 3.7 zur Beschreibung der Fest-Flüssig-Gleichgewichte bei 10-40 °C in Wasser.

Temperatur [°C]	a* [mol/L]	b* [–]	d* [mol/L]	R ² [–]
10	1,748 E-04	1,87	0,349	0,93
20	7,273 E-05	2,223	0,521	0,991
30	7,409 E-05	2,355	0,727	0,997
40	9,562 E-05	2,343	1,165	0,97

Des Weiteren erkennt man in Abbildung 3.6, dass die Löslichkeit der Bernsteinsäure mit der Temperatur ansteigt. Hierbei fällt der exponentielle Charakter der Temperaturabhängigkeit auf, die Löslichkeitskonzentration der Bernsteinsäure steigt mit Erhöhung Temperatur stärker an. Das passt gut zu den vermessenen Fest-Flüssig-Gleichgewichten von Apelblat et al. [15].

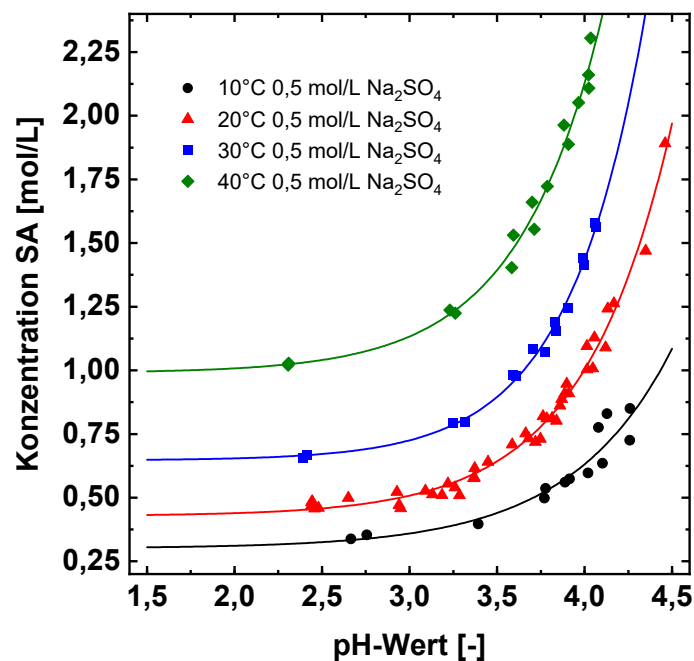


Abbildung 3.7: Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in wässriger 0,5 mol/L Na₂SO₄-Lösung in Abhängigkeit des pH-Werts bei 10 °C - 40 °C. Die Löslichkeitskurven sind mittels Gleichung 3.7 bestimmt worden.

Zusätzlich wird der Einfluss von Na_2SO_4 auf die Löslichkeit der Bernsteinsäure untersucht, da schon kleine Mengen von NebenkompONENTEN in der Lösung, insbesondere von Salzen, die Löslichkeit stark anheben oder senken können [9]. In Abbildung 3.7 ist das Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in 0,5 molarer Na_2SO_4 Lösung aufgetragen. Die Trends der gemessenen Konzentrationen und die Verläufe der gefitteten Löslichkeitskurven sind sehr ähnlich zu den Fest-Flüssig-Gleichgewichten in Wasser ohne Na_2SO_4 (Abbildung 3.6). Die Löslichkeitskonzentration der Bernsteinsäure steigt an, sobald der pH-Wert über 2,5 liegt. Gleichzeitig wächst die Löslichkeitskonzentration der Bernsteinsäure mit steigender Temperatur. Der in Gleichung 3.7 vorgestellte Ansatz zur Beschreibung der Löslichkeitskurven wird auch für die in Abbildung 3.7 gezeigten experimentellen Daten genutzt. Die entsprechenden Parameter der Löslichkeitskurve für wässrigen Na_2SO_4 -Lösungen bei Temperaturen zwischen 10°C und 40°C sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

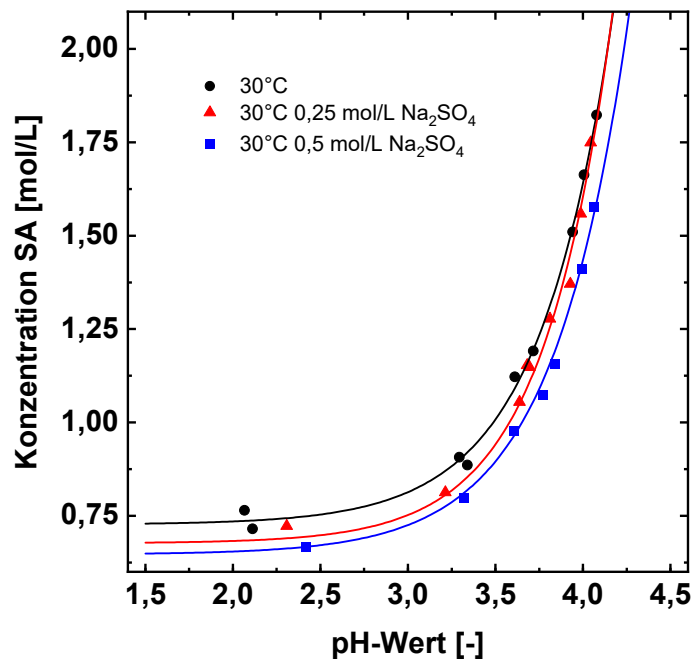


Abbildung 3.8: Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser in Abhängigkeit der Na_2SO_4 -Konzentration, 0 mol/L, 0,25 mol/L und 0,5 mol/L, über dem pH-Wert bei 30°C . Die Löslichkeitskurven sind mittels Gleichung 3.7 bestimmt worden.

Abbildung 3.8 zeigt, dass Na_2SO_4 die Löslichkeitskonzentration der Bernsteinsäure verringert. Je höher die Salzkonzentration, desto geringer die Löslichkeitskonzentration der Bernsteinsäure in der wässrigen Lösung. Holtz et al. [10] haben einen vergleichbaren Einfluss von NaCl auf die Löslichkeitskonzentration der Itaconsäure gemessen. Die Verringerung der Löslichkeitskonzentration durch Zugabe von Salzen wird zum Beispiel

auch für die Proteinfällung angewendet und „Salting-out“ genannt. Das „Salting-out“ wird auch für Bernsteinsäure benutzt um sie aus der wässrigen Phase zu verdrängen [86]. Serajudin et al. [18] geben einen guten Überblick über den Einfluss von zusätzlichen Ionen, durch Überschuss von Salzen wie zum Beispiel NaCl, auf die Löslichkeit von Säuren und ihren Salzen. Die Verringerung der Löslichkeit durch zusätzliche Salze im System ist laut Serajudin et al. [18] bei schlecht löslichen Zielmolekülen sehr viel größer als bei gut löslichen Zielmolekülen. Dies ist vermutlich der Grund, warum die hohe Na_2SO_4 -Konzentration die Löslichkeit der Bernsteinsäure nicht sehr stark verändert. Trotzdem ist die Reduktion der Löslichkeit durch die Zugabe von Na_2SO_4 nützlich, da hierdurch die maximal mögliche Ausbeute der Bernsteinsäurekristallisation steigt. Allerdings ist die Reduktion der Löslichkeit durch Zugabe von Na_2SO_4 gering gegenüber dem Einfluss der Temperatur oder des pH-Werts in den untersuchten Bereichen. Weiterführende Abbildungen zu den Untersuchungen des Temperatureinflusses und der Einfluss der Na_2SO_4 -Konzentration auf die Löslichkeitskonzentration von Bernsteinsäure befinden sich im Anhang (Abschnitt 8.2.1).

Tabelle 3.3: Parameter für Gleichung (3.7) zur Beschreibung der Fest-Flüssig-Gleichgewichte bei 10-40 °C in wässriger 0,5 molarer Na_2SO_4 -Lösung.

Temperatur [°C]	a* [mol/L]	b* [–]	d* [mol/L]	R ² [–]
10	3,278 E-04	1,729	0,301	0,887
20	2,168 E-04	1,971	0,4279	0,9851
30	7,84 E-05	2,304	0,6464	0,994
40	2,853 E-05	2,073	0,99	0,984

Insgesamt zeigt das Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure (Abbildungen 3.6 - 3.8), dass für eine maximale Ausbeute der Bernsteinsäure möglichst tiefe Temperaturen und pH-Werte erreicht werden müssen. Der finale pH-Wert für die pH-Shift Kristallisation sollte zwischen zwei und drei liegen. Eine Absenkung des pH-Werts über diesen Bereich hinaus führt nicht zu einer weiteren Verringerung der Löslichkeit, und im Falle der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure ist diese Absenkung mit unnötigem Energieverbrauch verbunden. Die Löslichkeitskonzentration sinkt außerdem mit der Temperatur (Abbildungen 3.6 und 3.7). Allerdings verringert sich die Leitfähigkeit der Lösung mit sinkender Temperatur, was zu einem höheren Energiebedarf der Elektrolyse bei niedrigen Temperaturen führt. Das bedeutet für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation, dass weitere Untersuchungen nötig sind, um Aussagen über eine günstige Betriebstemperatur treffen zu können.

3.2.3 Machbarkeitsstudien - Elektrochemische pH-Shift Kristallisation

Im Folgenden wird die Machbarkeit der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure aus artifizierter Lösung und realer Fermentationsbrühe gezeigt. Anschließend wird der Einfluss der Stromdichte, welche die Geschwindigkeit des Übersättigungsaufbaus definiert, vorgestellt. Ziel ist es die grundlegenden Mechanismen der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure und die Herausforderungen zur Umsetzung der Trenntechnik zu identifizieren.

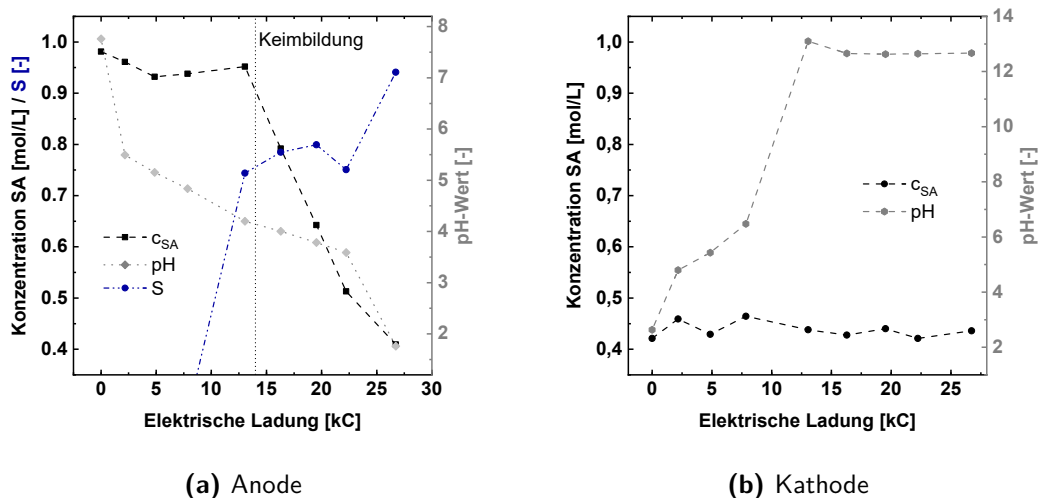


Abbildung 3.9: pH-Wert und Konzentrationsverlauf in Anoden- und Kathodenkammer über der elektrischen Ladung sowie die berechnete Übersättigung in der Anodenkammer. Bei einer angelegten Stromstärke von 0,3 A (15 mA/cm²) entspricht die eingetragene Ladung einer Versuchsdauer von 25 h.

Um das Prozesskonzept (2.17) zu untersuchen, wird in der Anodenkammer eine pH-neutrale Dinatriumsuccinat Lösung vorgelegt und der pH-Wert durch die Wasserelektrolyse verringert bis es zur Kristallisation kommt (Kapitel 3.1.3). Gleichzeitig wird in der Kathodenkammer eine saure Bernsteinsäurelösung neutralisiert. Abbildung 3.9 zeigt, dass die Konzentration der Bernsteinsäure in der Kathodenkammer über die Versuchsdauer von 25 h konstant bleibt und der pH-Wert aus dem sauren Bereich in den basischen Bereich steigt. Der pH-Wert stagniert ab einer eingetragenen Ladung von ca. 12 kC bei einem Wert von 13. Hier steigt der pH-Wert nur noch langsam, weil Protonen von der Anodenseite auf die Kathodenseite aufgrund des hohen Konzentrationsunterschieds von H^+ migrieren und durch die logarithmische Natur des pH-Werts. Dies lässt sich auch an dem langsameren Absinken des pH-Werts in der Anodenkammer nach ca. 12 kC erkennen. Außerdem lässt sich der Pufferbereich der Bernsteinsäure aus dem pH-Wert Verlauf zwischen dem ersten und vorletzten Messpunkt erkennen, da der pH-Wert langsamer

absinkt als zu Beginn und am Ende des Versuchs.

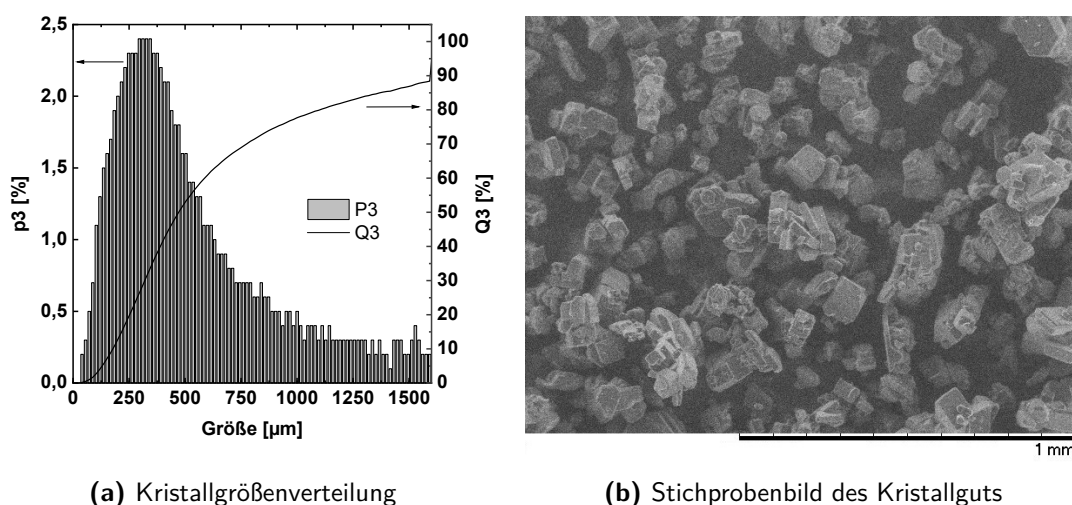


Abbildung 3.10: Links (a) ist die Kristallgrößenverteilung, gemessen mit dem Camsizer X2 von Retsch, kumulativ und in einzelnen Größenklassen aufgetragen. Rechts (b) ist eine SEM-Aufnahme der produzierten Kristalle zu sehen.

Gleichzeitig zeigt Abbildung 3.9 die Konzentrationsabnahme der Bernsteinsäure in der Anodenkammer ab ungefähr der Hälfte des Versuchs, nachdem es zur Keimbildung gekommen ist. Insgesamt sinkt die Konzentration der Bernsteinsäure von ca. 1 mol/L auf 0,4 mol/L. Hierdurch konnten 0,06 mol Bernsteinsäure, mit einer Reinheit von 95 %, als Kristallisat abgetrennt werden. Die Reinheit wird gravimetrisch mittels HPLC bestimmt (Kapitel 3.1.3). Die Reinheit liegt unter 100 % da es zu Ablagerungen auf der Oberfläche der Kristalle kommt, welche beim Trocknen der feuchten Kristalle entstehen. Bei den artifiziellen Lösungen ist dies ausschließlich Na_2SO_4 , da keine weiteren Peaks in der HPLC detektiert wurden. Zusätzlich können Abweichungen durch Fehler in den Einwaagen und der HPLC-Analytik auftreten, wobei die Fehler der HPLC-Analytik klein sind (Anhang 8.1). Abbildung 3.10 zeigt die zugehörige Kristallgrößenverteilung und eine SEM Aufnahme einer Stichprobe des Kristallguts. Die Größenverteilung hat ihr Maximum bei 400 μm und X_{50} liegt bei 479,4 μm. Dies zeigt, dass neben Keimbildung auch Kristallwachstum stattgefunden hat (Abbildung 3.10).

Im nächsten Schritt wird die elektrochemische Kristallisation aus realer Fermentationsbrühe untersucht, um den Machbarkeitsbeweis für biotechnologisch hergestellte Bernsteinsäure zu erbringen. In Abbildung 3.11 sind pH-Wert und Konzentrationsverläufe der Bernsteinsäure in Anoden- und Kathodenkammer gezeigt. Qualitativ verläuft die elektrochemische Kristallisation aus der Fermentationsbrühe sehr ähnlich zu dem Machbarkeitsexperiment (Abbildung 3.9). Die Bernsteinsäurekonzentration im Katholyten bleibt während den 29 Stunden des Versuchs konstant und der pH-Wert steigt von ca. zwei

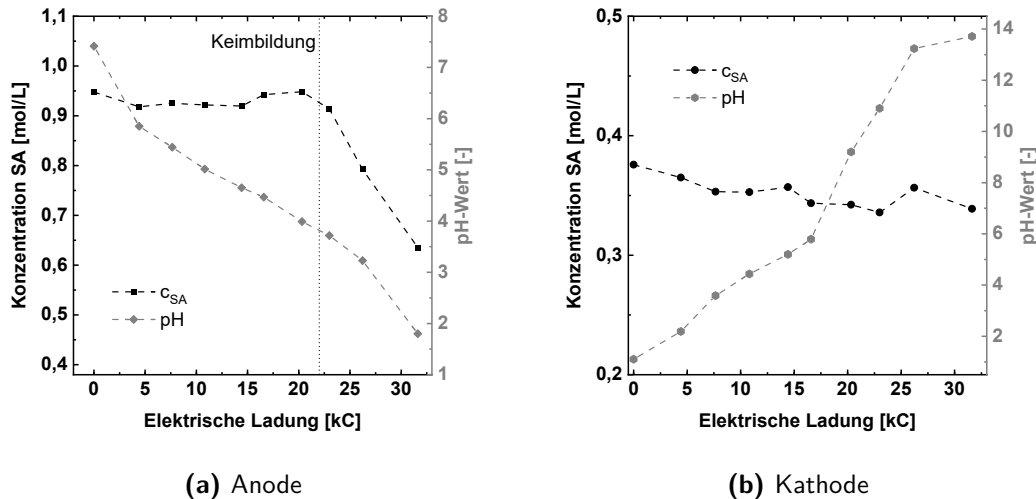
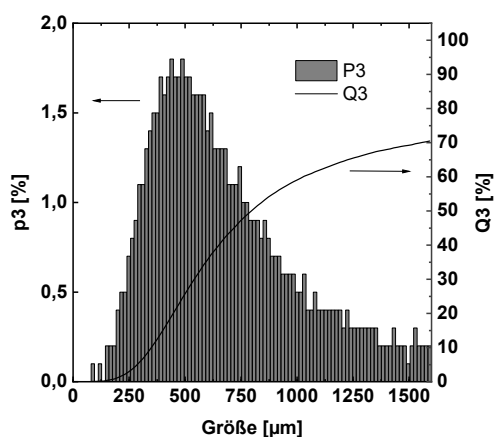


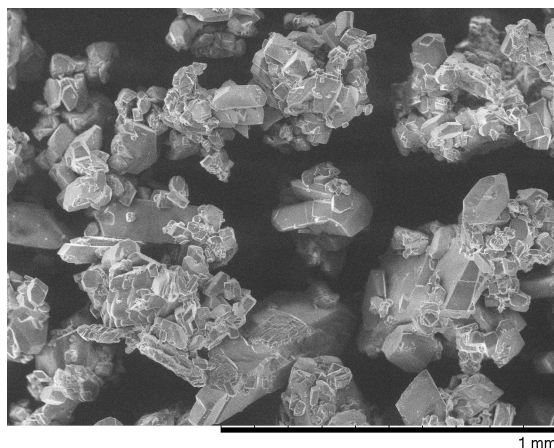
Abbildung 3.11: Elektrochemische Kristallisation aus realer Fermentationsbrühe, pH-Wert und Konzentrationsverlauf in Anoden- und Kathodenkammer über der elektrischen Ladung. Bei der angelegten Stromstärke von 0,3 A (15 mA/cm^2) entspricht die eingetragene Ladung einer Versuchsdauer von 29 h.

auf fast 14. Allerdings dauert der pH-Shift zwischen pH 2 und pH 13 in der realen Fermentationsbrühe doppelt so lange wie im artifiziellen System. Der langsamere Anstieg des pH-Werts deutet darauf hin, dass zusätzlich zur Bernsteinsäure noch andere Komponenten gegen die Neutralisierung puffern. Dies lässt sich auch auf der Anodenseite beobachten, hier dauert der pH-Shift zwischen pH 7 und pH 2 29 Stunden, wohingegen er im artifiziellen System nur 25 Stunden gedauert hat. Alternativ könnten die NebenkompONENTEN an der Anode direkt oxidiert werden, was zusätzlich zur Verlangsamung des pH-Shifts beitragen würde. Die Konzentration der Bernsteinsäure bleibt lange konstant bis der pH-Wert von 3,5 erreicht wird, an welchem es schließlich zur Keimbildung kommt. Diese tritt im Vergleich zu der Keimbildung im artifiziellen System bei einem geringeren pH-Wert auf. Anschließend wird die Konzentration der Bernsteinsäure von 0,9 mol/L auf 0,65 mol/L verringert. Die Konzentration der Bernsteinsäure am Ende des Experiment ist also deutlich höher als die im artifiziellen System (0,4 mol/L - Abbildung 3.9). Die spätere Keimbildung und die höhere Endkonzentration deuten darauf hin, dass das Fest-Flüssig-Gleichgewicht in der Fermentationsbrühe ein anderes ist als im artifiziellen System. Dies ist nicht verwunderlich, da NebenkompONENTEN einen großen Einfluss auf das Fest-Flüssig-Gleichgewicht haben können [4, 9, 10].

Insgesamt wurden 0,04 mol Bernsteinsäure aus der Fermentationsbrühe produziert. Die Reinheit der Kristalle wurde mittels HPLC auf 94 % bestimmt und ist somit in derselben Größenordnung wie auch die Reinheit der Kristalle aus dem artifiziellen System. Abbildung 3.12 zeigt eine Stichprobe der Kristalle in einer SEM Aufnahme und die dazugehörige Kristallgrößenverteilung. Die Größenverteilung hat ihr Maximum bei



(a) Kristallgrößenverteilung



(b) Stichprobenbild des Kristallguts

Abbildung 3.12: Links (a) ist die Kristallgrößenverteilung, gemessen mit dem Camsizer X2 von Retsch, kumulativ und in einzelnen Größenklassen aufgetragen. Rechts (b) ist eine SEM-Aufnahme der produzierten Kristalle zu sehen.

ca. $500\ \mu\text{m}$ und $X_{50} = 803,2\ \mu\text{m}$. Zusätzlich sind knapp 30 % der Kristalle zu Agglomeraten zusammengewachsen die größer als $1500\ \mu\text{m}$ sind. Trotz der geringen Ausbeute und der erhöhten Versuchsdauer konnte erfolgreich Bernsteinsäure mit einer hohen Reinheit direkt aus der Fermentationsbrühe gewonnen werden. Damit wurde gezeigt, dass ohne Zugabe von zusätzlichen Säuren, Basen oder Hintergrundelektrolyten elektrochemisch Bernsteinsäure kristallisiert werden kann.

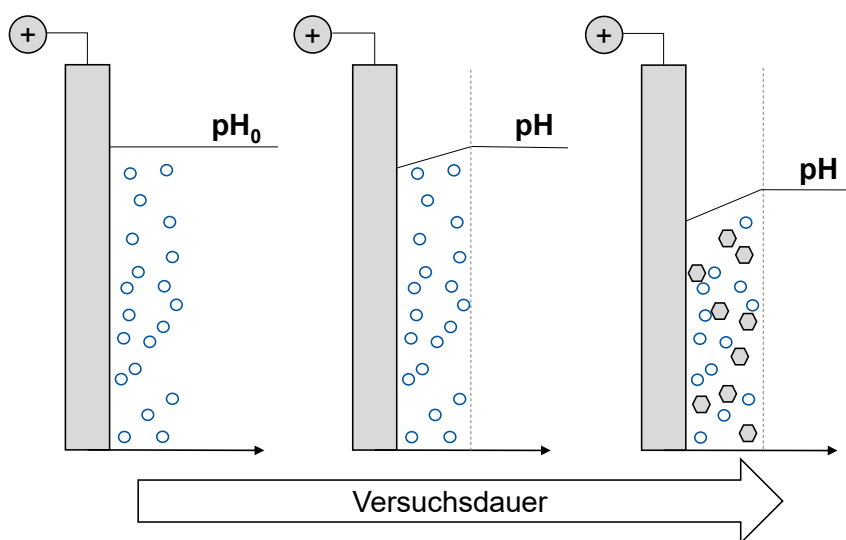


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Modellvorstellung zur Absenkung des pH-Werts in der Nähe der Anode bei der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure.

Die Machbarkeit des Prozesskonzeptes wurde somit erbracht. In der H-Zelle konnte elektrochemisch Bernsteinsäure hergestellt werden und gleichzeitig eine basische Lösung

produziert werden, welche zum Beispiel zur Einstellung des pH-Werts in der biotechnologischen Produktion von Bernsteinsäure genutzt werden kann. Allerdings liegt die aus den gemessenen pH-Werten berechnete Übersättigung der Bernsteinsäure unterhalb von eins (Abbildung 3.9). Dies bedeutet, dass die Lösung nicht übersättigt ist und es somit nicht zur Kristallisation kommen dürfte. Da trotzdem Kristallisation stattfindet, ist anzunehmen, dass es starke pH-Wert Gradienten in der Lösung gibt und es somit nur lokal zur Kristallisation kommt. Dies wird untermauert durch die Beobachtung, dass die meisten Kristalle direkt an der Oberfläche der Anode oder in der direkten Umgebung der Anode entstehen. Zusätzlich deutet es darauf hin, dass die H-Zelle nicht gut durchmischt ist. Grund hierfür könnte die vergleichsweise große Elektrode in der Mitte der Kammer sein, die eine gute Durchmischung zu verhindern scheint (Abbildung 3.2). Abbildung 3.13 zeigt die entwickelte Modellvorstellung schematisch wie der pH-Wert in der Nähe der Anode über den Verlauf des Versuch absinkt, indem sich ein Konzentrationsgradient der H^+ -Ionen an der Anode ausbildet. Die Ausbildung solcher Konzentrationsgradient von elektrochemisch aktiven Komponenten an Elektroden wird durch die Elektrodenreaktionen hervorgerufen [7, 67, 87]. Zu Beginn ist der pH-Wert überall im Reaktor gleich. Nachdem der Strom angestellt wird, verringert sich der pH-Wert an der Anode früher als in anderen Bereichen des Reaktors und die für die Kristallisation benötigte Übersättigung wird hier früher aufgebaut. Nach erfolgter Keimbildung wird die Konzentration der Bernsteinsäure abgebaut. Ähnliche Modellvorstellungen wurden für pH-Wert abhängige elektrochemische Fällungsprozesse an der Kathode entwickelt [53, 54, 60].

Die Ausbildung der pH-Wert Gradienten an der Anode wird zusätzlich von den in Abbildung 3.14 gezeigten Elektroden unterstützt. Die Übersättigung an der Oberfläche der Anode ist am größten und deshalb kommt es dort zur Kristallisation. Man erkennt, dass eine höhere Stromdichte zu einem starken Zuwachsen der Elektrode führt, wohingegen bei einer geringen Stromdichte nur vereinzelt Kristalle auf der Oberfläche zu erkennen sind. Durch die erhöhte Stromdichte ist die Triebkraft entsprechend höher, was zu einer stärkeren Keimbildung und schnellerem Konzentrationsabbau durch zum Beispiel Kristallwachstum führt. Wachstum von Kristallen auf Elektroden, im Bereich der größten Übersättigungen, ist bei elektrochemischen Fällungsprozessen ein bekanntes Phänomen, welches sich durch Betriebs- und Designparameter der Elektrolysezellen einstellen oder verhindern lässt [53, 56, 59, 88]. Für kontinuierlichen oder Langzeitbetrieb kann das Zuwachsen der Elektroden problematisch werden, da der Stromfluss unterbrochen werden kann oder zumindest der elektrische Widerstand stark ansteigt [50]. In den in Abbildung 3.14 gezeigten Experimenten konnte die Kristallisation trotz des starken Zuwachsens der Anode fortgeführt werden, und die Wasserelektrolyse kam nicht zum Erliegen. Die Kristallgrößenverteilungen der Versuchen unterscheiden sich deutlich, $X_{50}(15 \text{ mA/cm}^2) =$

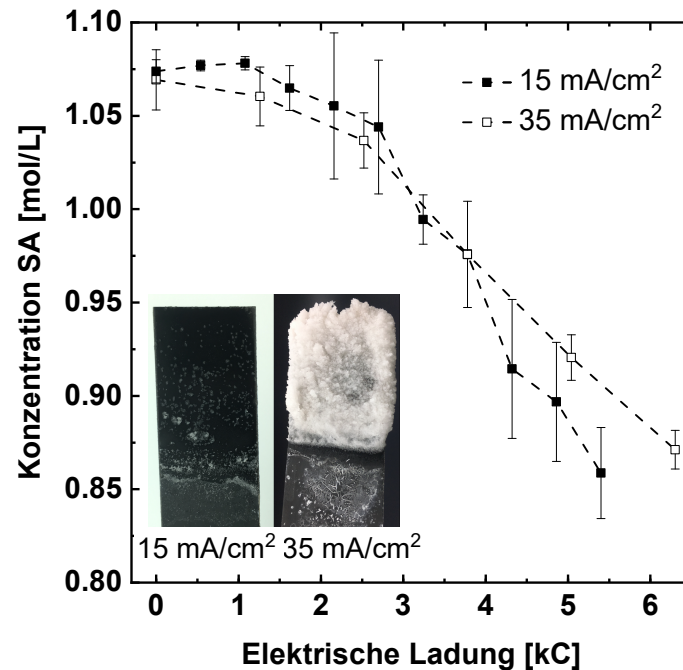


Abbildung 3.14: Vergleich der Konzentrationsprofile und der Anoden bei zwei Stromdichten aufgetragen über der elektrischen Ladung. Die Versuche, welche mit einer Stromdichte von 15 mA/cm^2 durchgeführt wurden dauerten ca. 5 h und die mit einer Stromdichte von 35 mA/cm^2 lagen bei ca. 2,5 h.

$597 \mu\text{m}$ ohne Zuwachsen und $X_{50}(35 \text{ mA/cm}^2) = 1560 \mu\text{m}$ der zugewachsenen Elektrode, aufgrund der großen Kristalle und Agglomerate, welche sich von der Anode während des Versuchs gelöst haben. Die Reinheit der Kristalle war bei beiden Versuchsreihen vergleichbar bei 96 %.

Die in Abbildung 3.14 gezeigten Konzentrationsverläufe gehören zu Kristallisationsexperimenten, die bei einem pH-Wert von 4 gestartet worden sind, um so früh wie möglich Kristallisation hervorzurufen. Durch Erhöhen der Stromdichte wird die Konzentration schneller abgebaut und die Dauer der Kristallisation entsprechend verkürzt. Die über der eingetragene elektrische Ladung aufgetragenen Verläufe der Bernsteinsäurekonzentration (Abbildung 3.14) zeigen große Ähnlichkeit. Aus den Konzentrationsverläufen lassen sich keine Unterschiede in der Kinetik der elektrochemischen Kristallisation ableiten. In dem untersuchten Bereich der Stromdichten scheint die Bereitstellung der Protonen der geschwindigkeitslimitierende Schritt zu sein. Dies wird auch durch die Versuche bei 25 mA/cm^2 und 45 mA/cm^2 unterstützt (Abbildung 8.2). Die Kristallisationsgeschwindigkeit, Keimbildung und Wachstum, kann also in diesem Bereich durch die Produktionsrate der Protonen vorgegeben werden. Ähnliche Ergebnisse wurden für elektrochemische Fällungsprozesse von Calciumcarbonat und Brucit (eine Form von Magnesiumhydroxid)

an der Kathode, also hier durch die Produktionsrate der Hydroxidionen, beschrieben [54]. Die gezeigten Untersuchungen lassen vermuten, dass die Stromdichte genutzt werden kann, um die elektrochemische pH-Shift Kristallisation zu steuern.

3.3 Zwischenfazit: Machbarkeit

In diesem Kapitel wurden die zur Auslegung und Bewertung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation benötigten thermodynamischen Stoffdaten von Bernsteinsäure in wässrigen Lösungen mit dem Einfluss von Natriumsulfat und der Temperatur vermessen. Der Einfluss auf die Dissoziation der Bernsteinsäure wurde untersucht, um eine Abschätzung der verschiedenen Bernsteinsäureformen in Lösung vornehmen zu können. Es wurde gezeigt, dass die Dissoziationskonstanten der Bernsteinsäure, durch die für die Kristallisation benötigten, hohen Bernsteinsäurekonzentrationen von den idealen Dissoziationskonstanten, welche in der Literatur angegeben sind, abweichen. Neben der Säurekonzentration trägt die Konzentration des Hintergrundelektrolyten maßgeblich zu einem Anstieg der Ionenstärke der Lösung bei. Gleichzeitig dissoziiert Natriumsulfat selbst auch bei niedrigen pH-Werten. Beides führt zu einer Verschiebung der Dissoziation zu tieferen pH-Werten. Zusammen mit dem Fest-Flüssig Gleichgewicht von Bernsteinsäure konnte so das Betriebsfenster für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure identifiziert werden. Für die Kristallisation müssen pH-Werte kleiner als drei erreicht werden, um die Bernsteinsäure ausreichend zu protonieren. Gleichzeitig sollte der pH-Wert nicht unterhalb von zwei fallen, da ansonsten die H^+ -Ionen nicht mehr zur Protonierung der Bernsteinsäure beitragen, wodurch der spezifische Energiebedarf steigt. Zusätzlich wurde durch die Vermessung der Dissoziation und des Fest-Flüssig-Gleichgewichts die Grundlage zu Berechnung von Protonierungseffizienz und Ausbeute der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure gelegt.

Der experimentelle Machbarkeitsbeweis für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation aus artifiziellen und fermentativ hergestellten Bernsteinsäurelösungen wurde durch die gezeigten Untersuchungen erbracht. Gleichzeitig deuten die Experimente darauf hin, dass es durch die Wasserelektrolyse zu starken pH-Gradienten an den Elektroden kommt und dort lokal stark unterschiedliche Triebkräfte für die Kristallisation entstehen. Zudem konnte die elektrochemische pH-Shift Kristallisation in der Anodenkammer und die Neutralisierung in der Kathodenkammer gleichzeitig durchgeführt werden, was die prinzipielle Machbarkeit des Prozesskonzepts (Abbildung 2.17) unterstreicht. Dieser visiert die parallele Abtrennung von kristalliner Bernsteinsäure und Produktion einer basischen Lösung unter Verwendung von elektrischem Strom anstelle von zusätzlichen Säuren und

Basen an. Außerdem wurde gezeigt, dass die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure aus Fermentationsbrühe ohne Zugabe von zusätzlichen Hintergrundelektrolyten (wie zum Beispiel NaSO_4) durchgeführt werden kann. Des Weiteren kann die Geschwindigkeit der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation durch die Stromstärke kontrolliert werden. Diese Untersuchungen lassen zusätzlich vermuten, dass neben der Stromstärke auch die Durchmischung ein wichtiger Parameter zur Kontrolle der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation ist, da eine bessere Durchmischung, die pH-Wert Gradienten in der Anodenkammer verringern sollte. Hierdurch könnte die Kristallisation, insbesondere primär Keimbildung und Wachstum an der Anode, besser kontrolliert werden, da ein Zuwachsen der Anode verhindert werden muss, um einen Dauerbetrieb zu gewährleisten. Die Vermessung der wesentlichen Kristallisationsphänomene (Keimbildung und Kristallwachstum) und der Strömungsdynamik sind somit essenziell für das Verständnis und die Kontrolle der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure und werden in den folgenden Kapiteln adressiert.

4 Charakterisierung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure

Im Folgenden werden die für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure relevantesten Kristallisationsmechanismen charakterisiert um darauf aufbauend einen Prototyp für den Labormaßstab zu dimensionieren. Zur Charakterisierung des Kristallisationsprozesses ist es notwendig, die Kristallisationskinetiken zu bestimmen, die essenziell für die Kontrolle des Kristallisationsprozesses sind. Bei der Bernsteinsäure sind das in erster Linie die Mechanismen, welche direkt für den Abbau der Übersättigung verantwortlich sind, also Keimbildung und Wachstum. Zur Bestimmung der Keimbildungskinetik wird die metastabile Zonenweite vermessen und der Ansatz von Nývlt [25, 89] auf die elektrochemische pH-Shift Kristallisation angepasst. Anschließend wird das Kristallwachstum vermessen in Versuchen mit einer großen Menge Impfkristallen, um die Keimbildung zu unterdrücken. Die vermessenen Kinetiken für Wachstum und Keimbildung werden in ein Modell für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation eingebettet, welches dann genutzt wird, um über die Dauer der Protonierung und den Abbau der Übersättigung in einem bestimmten Volumen der Mutterlösung Betriebsgrenzen für den Prototypen zu evaluieren.

Teile der in diesem Kapitel gezeigten Daten sind in folgender Publikation bereits veröffentlicht worden: [65] Kocks, C.; Krekel, C.M.; Gausmann, M.; Jupke, A., „Determination of the Metastable Zone Width and Nucleation Parameters of Succinic Acid for Electrochemically Induced Crystallization “ in *Crystals* 2021, 11, 1090.

4.1 Material und Methoden

Das methodische Vorgehen zur Bestimmung der Keimbildungs- und Wachstumskinetik bei der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure wird im Folgenden erläutert. Die Bestimmung von kinetischen Parametern für verschiedene Kristallisationsmechanismen folgt dem Vorgehen der sequentiellen Parameterbestimmung, das von Wohlhge-

muth [17, 26] vorgeschlagen wird und von Maßmann [90] weiterentwickelt worden ist. Hierbei werden Experimente so geplant und durchgeführt, dass im besten Fall nur ein Kristallisationsmechanismus auftritt, sodass Änderungen im System auf genau diesen Mechanismus zurückzuführen sind und dieser so parametrisiert werden kann. Anschließend wird das Modell für die elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure mit den implementierten, experimentell bestimmten Kristallisationskinetiken vorgestellt.

4.1.1 Bestimmung von Keimbildungsparametern aus metastabilen Zonenweiten

Zur Bestimmung der Keimbildungskinetik von Bernsteinsäure bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation wird die metastabile Zone vermessen. Hier wird angenommen, dass der vorherrschende Mechanismus Keimbildung ist, sodass sich eine Keimbildungskinetik aus der metastabilen Zone berechnen lässt. Die metastabile Zonenweite wird genutzt, um den Grad der Übersättigung eines Systems, in dem konstant Übersättigung aufgebaut wird, aber noch keine Keimbildung stattgefunden hat, zu beschreiben [9]. Die metastabile Zone befindet sich zwischen der Löslichkeitskurve und der spontanen homogenen Keimbildungslinie. Nach klassischer Keimbildungstheorie kann die Keimbildungsrate J für homogene Keimbildung durch eine Arrhenius Gleichung abgebildet (vgl. Gleichung 2.17) werden, welche oft mit Hilfe von zwei Parameter A und $B(T)$ zu folgender Gleichung vereinfacht wird [4, 9, 11, 19, 22, 25, 91]:

$$J = A_{KB} \exp \left(\frac{-B(T)_{KB}}{\ln^2 S} \right). \quad (4.1)$$

A ist ein systemabhängiger Vorfaktor, B ist ein temperaturabhängiger Faktor und S ist das Übersättigungsverhältnis (Gleichung 2.9). Allerdings wird die homogene Keimbildung in der Literatur oft als theoretisches Event beschrieben, welches in der Praxis nur äußerst selten vorkommt. Hier sind heterogene Keimbildungsereignisse sehr viel häufiger. Hieraus folgt, dass die metastabile Zone in der Praxis zwischen der Löslichkeitskurve und der heterogenen Keimbildungslinie vermessen wird [4, 9, 19, 21, 92]. Heterogene Keimbildung hängt neben den Eigenschaften des Stoffsystems auch von Betriebsbedingungen, unter anderem der gewählten Methode zum Aufbau der Übersättigung und Eigenschaften des experimentellen Aufbaus, wie zum Beispiel Oberflächenbeschaffenheit des Reaktors ab (Kapitel 2.2.1). Daher hängt die vermessene metastabile Zonenweite ebenso von diesen Parametern ab [20, 93, 94]. Bei der elektrochemisch induzierten Kristallisation generiert die Gasblasenentwicklung an den Elektroden zusätzliche Oberfläche im System, die

heterogene Keimbildung sehr wahrscheinlich macht und eine Keimbildung bei kleinen Übersättigungen erwarten lässt. Die Keimbildungsrate lässt sich durch eine empirische Gleichung abbilden [25, 89, 93, 95–99]:

$$J = k \cdot \Delta c^m . \quad (4.2)$$

Gleichung 4.2 leitet Nývlt [25] durch den, aus der klassischen Keimbildungstheorie bekannten, Arrhenius-Therm (Gleichung 4.1) her. Hierzu wird der Arrhenius-Therm logarithmiert und eine Taylorreihe zweiten Grads entwickelt. Der Exponent m ist die Keimbildungsordnung und k ist die Keimbildungsratenkonstante. Beide Parameter haben keine physikalische Aussagekraft.

In Anlehnung an den Ansatz von Nývlt kann die Änderung der absoluten Übersättigung $\frac{d\Delta c}{dt}$ im Falle der elektrochemisch induzierten Kristallisation durch die Änderungsrate des pH-Werts R an einem Sättigungs-pH-Wert und der dazugehörigen Steigung der Löslichkeitskurve ausgedrückt werden $\frac{dc^*}{dpH}$ [25, 97]:

$$\frac{d\Delta c}{dt} = R \frac{dc^*}{dpH} = \frac{dpH}{dt} \frac{dc^*}{dpH} . \quad (4.3)$$

Wenn die Keimbildung erfolgt, kann die maximale pH-Wert Differenz

$$\Delta pH_{\max} = pH_0 - pH_1 \quad (4.4)$$

und die maximal erreichte absolute Übersättigung $\Delta c_{\max}$ durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$\Delta c_{\max} = \left(\frac{dc^*}{dpH} \right) \Delta pH_{\max} . \quad (4.5)$$

Unter der Annahme, dass in dem Moment der initialen Keimbildung die Keimbildungsrate J gleich der Änderung der Übersättigung ist erhält man mit Gleichungen 4.2, 4.3, 4.4 und 4.5:

$$k(\Delta c_{\max})^m = k \left[\left(\frac{dc^*}{dpH} \right) \Delta pH_{\max} \right]^m = R \frac{dc^*}{dpH} . \quad (4.6)$$

Gleichung 4.6 lässt sich linearisieren, sodass man folgende Gleichung erhält:

$$\log(R) = m \log(\Delta pH_{\max}) + \log(k) + (m - 1) \log\left(\frac{dc^*}{dpH}\right). \quad (4.7)$$

Gleichung 4.7 lässt sich graphisch zur Bestimmung der Keimbildungsordnung m über die Steigung der erhaltenen Gerade und der Keimbildungsratenkonstante k über den Y-Achsenabschnitt auswerten. So wird mit Gleichung 4.7 und den gemessenen metastabilen Zonenweiten die Keimbildung der elektrochemisch induzierten Kristallisation abgeschätzt.

Die Startlösungen für die Vermessung der metastabilen Zonenweite werden, wie bei der Vermessung des Fest-Flüssig-Gleichgewichts, mit Überschuss des Feststoffgemisches, bestehend aus Bernsteinsäure und Dinatriumsuccinat angesetzt, um sicher zu stellen, dass die Lösungen gesättigt sind (Chemikalien aufgeführt in Tabelle 8.1). Die pH-Werte der Startlösungen (3,4; 3,6; 3,9; und 4,1) werden durch das Verhältnis der zugegebenen Masse Bernsteinsäure zu Dinatriumsuccinat eingestellt. Nachdem die Lösungen mindestens 24 Stunden temperiert und gerührt werden, um ins Gleichgewicht zu gelangen, wird der überschüssige Feststoff durch Vakuumfiltration mit einem MN 640 w Filterpapier von Macherey-Nagel (Düren, Deutschland) abgezogen. Außerdem wird der pH-Wert gemessen und eine Probe der wässrigen Lösung zur Bestimmung der Konzentration, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, gezogen. Der experimentelle Aufbau zur Vermessung der metastabilen Zone ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die H-Zelle besteht aus zwei doppelwandigen Glasgefäßen, die durch eine Kationenaustauschermembran (Nafion PFSA N-117 von DuPont, Wilmington, USA) voneinander getrennt sind. Die Membran wird auf beiden Seiten von Glasfaserfiltern zur Erhöhung der mechanischen Stabilität gestützt. Beide Kammern haben ein maximales Füllvolumen von 500 mL. Als Anode fungiert ein mit Iridiumoxid (IrOMM) beschichteter Titanzuschnitt und als Kathode wird ein Nickelzuschnitt benutzt. Die Stromquelle (PSI 9040-20 T von Elektro-Automatik, Viersen, Deutschland), welche eine maximale Spannung von 40 V/DC erreichen kann, ist mit beiden Elektroden verbunden. Zwei Betriebspunkte werden für die Vermessung der metastabilen Zone ausgewählt. Als erster Betriebspunkt wird eine niedrige Stromdichte von $j = 5 \text{ mA/cm}^2$ gewählt, die in dem gewählten Setup zu einer Spannung von ca. 6 V führt und somit eine ausreichend hohe Spannung für die Wasserspaltungsreaktion anliegt (1,23 V). Als zweiter Betriebspunkt wird eine hohe Stromdichte von $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ gewählt, welche in einer Spannung von ca. 38 V resultiert und damit nah an der maximalen erreichbaren Spannung der Stromquelle liegt. Zur Vermessung der Temperatur und des pH-Werts wird die pHenomenal 221 Elektrode von VWR

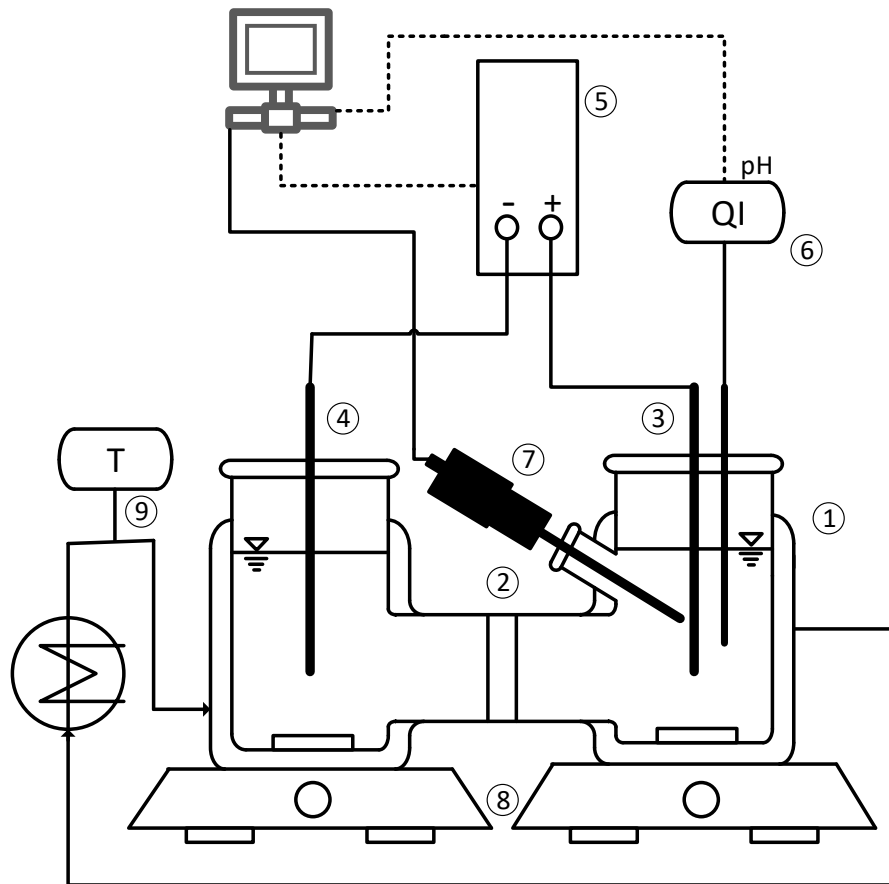


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau zur Vermessung der metastabilen Zonenweite nach [65]: (1) H-Zelle, (2) Kationaustauschermembran, (3) Anode, (4) Kathode, (5) Stromquelle, (6) pH-Sonde, (7) Endoskopsonde, (8) Magnetrührplatten, (9) Thermostat.

(Langenfeld, Deutschland) benutzt, welche an das pHenomenal 2100L Tischgerät (VWR, Langenfeld, Deutschland) angeschlossen ist. Die Endoskopsonde (R100 038 000 50 von Olympus, Shinjuku, Japan) zur optischen Detektion der Kristalle wird auf die Anode ausgerichtet. Hiermit ist eine gute Unterscheidung zwischen Gasblasen und Kristallen ab einer Größe von 50 μm möglich. Kathoden- und Anodenkammer werden durch magnetische Rührfischen durchmischt, hierzu wurde in allen Experimenten eine Drehzahl von 250 rpm gewählt. Der Thermostat RC 2 basic (IKA, Staufen, Deutschland) stellt die Temperatur bei allen Versuchen auf 20 °C ein. Die metastabile Zonenweite wird immer mit 300 mL Lösung vermessen.

Nachdem die Stromquelle eingeschaltet wird, sinkt der pH-Wert in der Anodenkammer und Kristalle entstehen an der Anodenoberfläche und in der Nähe der Anode (Abbildung 3.13). Sobald die ersten Kristalle von der Endoskopsonde detektiert werden, wird die Stromquelle abgeschaltet, der pH-Wert gemessen und eine Probe der flüssigen Phase

genommen. Aus der pH-Wert Differenz wird die MSZW bestimmt und zusätzlich wird die Änderungsrate des pH-Werts R berechnet (Gleichung 4.3), sodass die linearisierte Gleichung 4.7 genutzt wird, um die Keimbildungsordnung m und Keimbildungsratenkonstante k zu bestimmen.

4.1.2 Kristallwachstum

Um Kristallwachstum von Bernsteinsäure bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation isoliert zu vermessen, werden definierte Mengen Impfkristalle in gesättigte Bernsteinsäurelösungen hinzugegeben und anschließend der pH-Wert elektrochemisch abgesenkt. Für die experimentelle Untersuchung wird der gleiche Aufbau genutzt wie zuvor bei der Vermessung der metastabilen Zone (Abbildung 4.1). Die Probenentnahme und die Herstellung der gesättigten Startlösungen für die Wachstumsuntersuchungen werden genauso durchgeführt wie bei der Untersuchung der metastabilen Zone im Kapitel zuvor beschrieben (Tabelle 8.1). Für jeden Versuch wird 350 mL gesättigte Bernsteinsäure in die Anodenkammer eingefüllt. In die Startlösung wird anschließend 2,5 % - 5 % der gelösten Masse Bernsteinsäure (in Form von gesiebten Bernsteinsäurekristallen aus dem Größenbereich 200 μm - 500 μm als Impfkristalle) hinzugegeben. Anschließend wird der Strom angestellt und Kristallwachstum untersucht. Zwei Stromdichten von $j = 37,5 \text{ mA/cm}^2$ und $j = 45 \text{ mA/cm}^2$ werden bei den Experimenten betrachtet (Tabelle 4.1). Alle Versuche werden doppelt durchgeführt. Höhere Stromdichten sind durch die großen elektrischen Widerstände in der temperierten elektrochemischen Zelle (Abbildung 4.1) und der benutzten Stromquelle nicht möglich.

Tabelle 4.1: Untersuchte Betriebsbedingungen für die Wachstumsversuche.

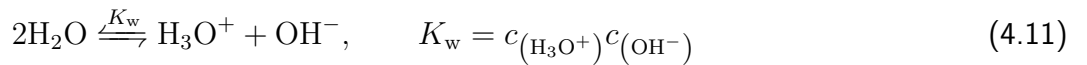
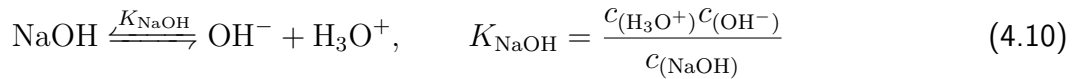
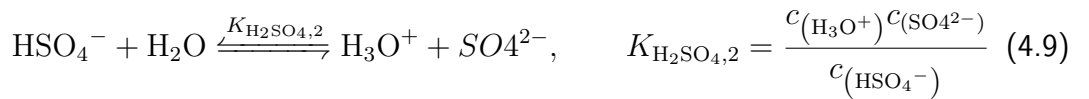
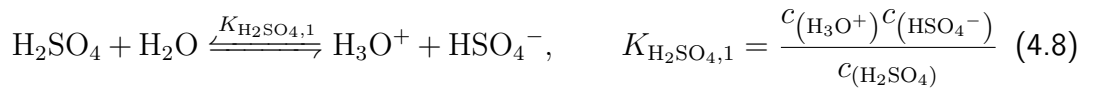
Stromstärke [mA/cm ²]	Impfkristallmenge [%]	Temperatur [°C]
37,5	2,5	20
37,5	5	20
45	2,5	20
45	5	20

Durch die Bereitstellung dieser arteigenen Oberfläche wird im besten Fall Keimbildung vollständig unterdrückt und nur Wachstum der Kristalle ermöglicht. Die Wachstumskinetik der Bernsteinsäure wird über den Abbau der Bernsteinsäurekonzentration in der Lösung abgeschätzt [26]. Eine Abschätzung über die finale Kristallgrößenverteilung ist nicht möglich, da diese neben Wachstum auch von Bruch und Agglomeration abhängt. Deshalb werden über den Verlauf der Wachstumsexperimente Proben der flüssigen Phase

durch einen Spritzenfilter von Machery Nagel mit einer Porengröße von 20 µm gezogen und mittels HPLC analysiert. Die gewachsenen Kristalle werden am Ende des Versuchs durch Vakuumfiltration von der flüssigen Phase getrennt und in einem Vakuumofen bei 60 °C für mindestens 4 h getrocknet. Die getrockneten Kristalle werden gewogen, um nach Abzug der Seedmenge die Masse an gewonnener Bernsteinsäure zu quantifizieren. Anschließend wurde die Kristallgrößenverteilung der Produktkristalle im Camsizer X2 von Retsch Technologies vermessen.

4.1.3 0D-Modellierung

Um die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure abbilden zu können, müssen neben Keimbildung und Wachstum auch die Dissoziation von Bernsteinsäure (Gleichungen 2.27 und 2.28), Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser (Gleichungen 4.8 - 4.11) berücksichtigt werden [100]:



Die Zusammensetzung der Lösung kann auf Basis der Reaktionsgleichungen 4.11, 2.27, 2.28, 4.8, 4.9 und 4.10 mit den dazugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten der Vorwärts- und Rückwärtsreaktion (k_v und k_r) ausgerechnet werden. Hierbei wird die Vorwärtsgeschwindigkeit der Dissoziationen als sehr schnell angenommen und auf $k_v = 100$ gesetzt [101] und die Rückwärtsgeschwindigkeit über die bekannten Gleichgewichtskonstanten berechnet:

$$K_s = \frac{k_v}{k_r}. \quad (4.12)$$

Das Reaktionssystem lässt sich also mit folgenden Differenzialgleichungen abbilden:

$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{SA}}}{dt} = k_{\text{r,SA},1} \cdot c_{\text{HSA}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} - k_{\text{v,SA},1} \cdot c_{\text{H}_2\text{SA}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} - \dot{n}_{\text{Krist}} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{HSA}^-}}{dt} = & k_{\text{v,SA},1} \cdot c_{\text{H}_2\text{SA}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{r,SA},1} \cdot c_{\text{HSA}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ & + k_{\text{r,SA},2} \cdot c_{\text{SA}^{2-}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} - k_{\text{v,SA},2} \cdot c_{\text{HSA}^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\frac{dc_{\text{SA}^{2-}}}{dt} = k_{\text{v,SA},2} \cdot c_{\text{HSA}^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{r,SA},2} \cdot c_{\text{SA}^{2-}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (4.15)$$

$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{dt} = k_{\text{r,SO}_4,1} \cdot c_{\text{HSO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} - k_{\text{v,SO}_4,1} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{HSO}_4^-}}{dt} = & k_{\text{v,SO}_4,1} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{r,SO}_4,1} \cdot c_{\text{HSO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ & + k_{\text{r,SO}_4,2} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} - k_{\text{v,SO}_4,2} \cdot c_{\text{HSO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$\frac{dc_{\text{SO}_4^{2-}}}{dt} = k_{\text{v,SO}_4,2} \cdot c_{\text{HSO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{r,SO}_4,2} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = & 2 \cdot \left[k_{\text{r,w}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} - k_{\text{v,w}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \right] \\ & + k_{\text{r,SA},1} \cdot c_{\text{HSA}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} - k_{\text{v,SA},1} \cdot c_{\text{H}_2\text{SA}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \\ & + k_{\text{r,SA},2} \cdot c_{\text{SA}^{2-}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} - k_{\text{v,SA},2} \cdot c_{\text{HSA}^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \\ & + k_{\text{r,SO}_4,1} \cdot c_{\text{HSO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} - k_{\text{v,SO}_4,1} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \\ & + k_{\text{r,SO}_4,2} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} - k_{\text{v,SO}_4,2} \cdot c_{\text{HSO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{OH}^-}}{dt} = & k_{\text{v,w}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{r,w}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} \\ & + k_{\text{v,NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} - k_{\text{r,NaOH}} \cdot c_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\frac{dc_{\text{Na}^+}}{dt} = k_{v,\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} - k_{r,\text{NaOH}} \cdot c_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} \quad (4.21)$$

$$\frac{dc_{\text{NaOH}}}{dt} = k_{r,\text{NaOH}} \cdot c_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} - k_{v,\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{H}_3\text{O}^+}}{dt} = & \dot{n}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{el}} + k_{v,w} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + k_{r,w} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} \\ & + k_{v,\text{SA},1} \cdot c_{\text{H}_2\text{SA}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{r,\text{SA},1} \cdot c_{\text{HSA}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ & + k_{v,\text{SA},2} \cdot c_{\text{HSA}^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{r,\text{SA},2} \cdot c_{\text{SA}^{2-}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ & + k_{v,\text{SO}_4,1} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{r,\text{SO}_4,1} \cdot c_{\text{HSO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ & + k_{v,\text{SO}_4,2} \cdot c_{\text{HSO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{r,\text{SO}_4,2} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Die Kristallisation wird über die Änderung der Stoffmenge Bernsteinsäure in der flüssigen Phase berechnet $\dot{n}_{\text{Krist}}$. In diesen Stoffmengenstrom fließt die BCF-Wachstumskinetik (Gleichung 2.25) und die Keimbildungskinetik (Gleichung 4.2) ein, die beide von der Übersättigung des Systems und den experimentell bestimmten Parametern Keimbildungsordnung m , Keimbildungsratenkonstante k sowie A_{BCF} und B_{BCF} abhängen. Die Übersättigung wird aus der gelösten Stoffmenge Bernsteinsäure (Gleichungen 4.13, 4.14 und 4.15) und dem vermessenen Fest-Flüssig-Gleichgewicht der jeweiligen Betriebstemperatur berechnet. Die partikuläre Phase wird vereinfacht über kugelförmige Kristalle abgebildet. Hierbei wird über die Radien aller Kristalle die Partikeloberfläche berechnet, die für Wachstum zu Verfügung steht. Zusätzlich werden, sobald es zur Keimbildung kommt, Keime mit einem kritischen Radius $r^* = 1 \cdot 10^{-9} \text{m}$ initialisiert [102], die anschließend wachsen können. Da das Modell nur Wachstum und Keimbildung erlaubt, lässt sich die feste Phase gut über die Änderung der Radien darstellen und erlaubt eine sehr schnelle Berechnung der Kristallisation. Für den Fall, dass zusätzlich Bruch, Auflösung und Agglomeration abgebildet werden sollen, berechnet das Modell die partikuläre Phase mittels einer Populationsbilanz entwickelt von Maßmann und Holtz [100, 102]. Die in dieser Arbeit gezeigten Simulationsergebnisse sind alle ausschließlich mit Kristallwachstum und Keimbildung berechnet.

4.1.4 Parameteranpassung bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation

Die durchgeführten Wachstumsversuche dienen zur Bestimmung der BCF (Burton, Cabrera und Frank) Wachstumsparameter A_{BCF} und B_{BCF} . Da der Aufbau der Übersättigung in den Experimenten langsam geschieht und das maximale Übersättigungsverhältnis kleiner als zwei ist, kann das Modell von Burton, Cabrera und Frank für die Parameterschätzung genutzt werden (Gleichung 2.25). Diese Parameter werden mit Hilfe der *lsqcurvefit* Funktion für nichtlineare Minimierungsprobleme in MATLAB® bestimmt.

$$\min \sum_{i=1}^n (f(x_i, \bar{x}_i) - y_i)^2 = \min ||(x_i, \bar{x}) - y_i||_2^2 \quad (4.24)$$

In diesem Fall ist die Zielfunktion der Konzentrationsverlauf. Es wird also die Abweichung der simulierten Konzentrationen zu den experimentell vermessenen Konzentrationen an den diskreten Probennahmzeitpunkten minimiert. $\bar{x}_i$ sind hier die Zeitpunkte und y_i die gemessenen Konzentrationen. Als Startwerte für die Bestimmung der Wachstumsparameter werden die Parameter $A_{\text{BCF}} = 10^{-6}$ und $B_{\text{BCF}} = 0,2$ gewählt, diese wurden für Itaconsäure pH-Shift Kristallisation aus wässrigen NaCl Salzlösungen ermittelt und bilden somit einen guten Startpunkt für das Minimierungsproblem [90, 100, 102].

4.2 Ergebnisse

Der Fokus liegt im Folgenden auf der experimentellen Untersuchung der metastabilen Zone von Bernsteinsäure bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation und der experimentellen Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit der Bernsteinsäurekristalle. Aufbauend auf diesen Untersuchungen wird das Modell für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure parametrisiert. Anschließend die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure modelliert, um limitierende Kinetiken in zu identifizieren. Besonderes Interesse liegt auf der Aufdeckung von Limitierungen wie zum Beispiel wann die Erzeugung der Übersättigung bei einer bestimmten Stromstärke schneller ist, als der Abbau durch Kristallwachstum in einem bestimmten Volumen Suspension. Darauf aufbauend kann der in dieser Arbeit anvisierten Prototyp bei relevanten Stromstärken hinsichtlich verarbeitbarer Menge Bernsteinsäure sowie Dauer des Kristallisationsprozesses dimensioniert werden.

4.2.1 Metastabile Zonenweite von Bernsteinsäure bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation

Für die Bestimmung und Bewertung der metastabilen Zone von Bernsteinsäure bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation wird das in Kapitel 3.2.2 vermessene Fest-Flüssig-Gleichgewicht bei 20 °C in wässriger NaSO₄ Lösung verwendet. In Abbildung 4.2 ist dieses Gleichgewicht zusammen mit den metastabilen Zonenweiten für die Stromdichten von 5 mA/cm² und 50 mA/cm² aufgetragen. Für beide Stromdichten wurden sehr schmale metastabile Zonenweiten vermessen. Für 5 mA/cm² liegt sie zwischen $\Delta pH_{max} = 0,01$ und 0,05 pH-Einheiten, was einem Übersättigungsverhältnis von $S = 1,01$ und $S = 1,03$ entspricht. Bei der zehnfach größeren Stromdichte von 50 mA/cm² liegt die metastabile Zonenweite zwischen $\Delta pH_{max} = 0,02$ und 0,08 pH-Einheiten und dem dazugehörigen Übersättigungsverhältnis von $S = 1,03$ und $S = 1,05$. Die Keimbildung findet in beiden Fällen ausschließlich in der Nähe der Elektrode und auf der Anodenoberfläche statt (Abbildungen 4.2, 8.6 und 8.7). Zwei Faktoren beschleunigen die Keimbildung in der Nähe der Anode. Zum einen ist hier die Konzentration der Protonen, die durch die Wasserspaltung an der Anode produziert werden (Gleichung 2.2), höher als in der Bulkphase und somit der pH-Wert an der Anode auch niedriger als in der Bulkphase. Dadurch ist die Triebkraft für die Keimbildung, die Übersättigung, höher in der Nähe der Anode [89]. Zum anderen steht hier durch die Produktion von Sauerstoffblasen und durch die Anode selber deutlich mehr Fremdoberfläche für heterogene Keimbildung zu Verfügung [9, 95, 103]. Diese beiden Faktoren führen dazu, dass die Wahrscheinlichkeit für Keimbildung in der Nähe der Anode größer ist als in der Bulkphase.

Abbildung 4.3 zeigt die MSZW in Abhängigkeit der Sättigungskonzentration und die dazugehörige relative Übersättigung bei den untersuchten Stromstärken. Wie erwartet wird die MSZW breiter bei einer höheren Stromdichte. Ähnlich wie zum Beispiel bei Kühlungskristallisation wird die MSZW geweitet, wenn die Übersättigung schneller aufgebaut wird. Dem System wird durch den schnelleren Übersättigungsaufbau weniger Zeit gelassen, um stabile Keime zu bilden [9, 20, 99]. Dieses Phänomen wird üblicherweise durch die Induktionsperiode, die Zeitspanne zwischen dem Aufbau der Übersättigung und der Bildung von detektierbaren Kristallen, erklärt [4]. Der Phasenübergang und das Wachstum der Keime bis zu dem Punkt, an dem sie detektiert werden, führt bei einem schnellen Aufbau der Übersättigung dazu, dass eine höhere Übersättigung gemessen wird und daher auch eine größere MSZW. Deshalb wird bei langsamem Übersättigungsaufbau die Keimbildung üblicherweise bei geringeren Übersättigungen detektiert [92, 104]. Diesen Effekt sieht man ganz deutlich in Abbildung 4.3. Die höhere Stromstärke führt zu höheren gemessenen Übersättigungen zum Zeitpunkt der Kristalldetektion.

Allerdings führt eine höhere Stromdichte zu einer höheren Gasentwicklung (Gleichung

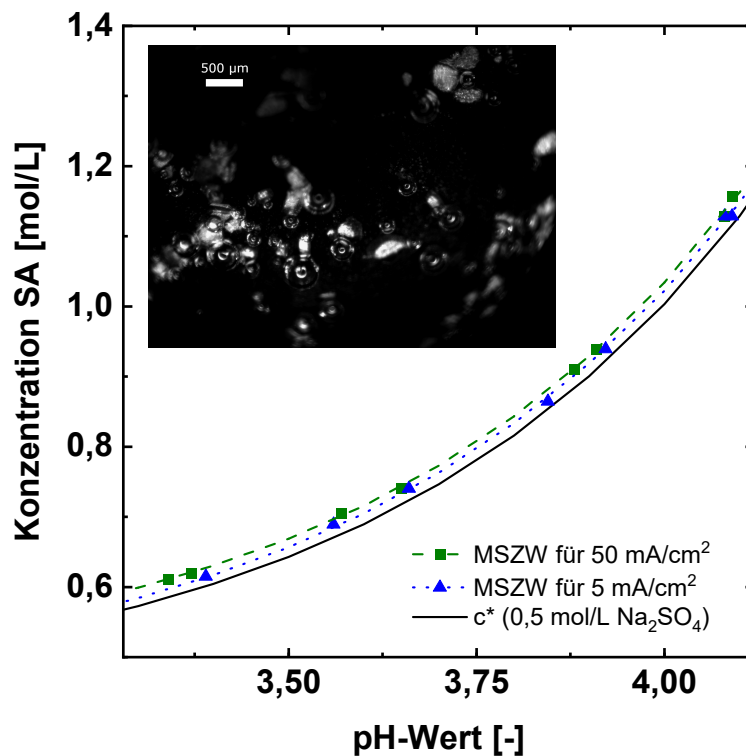


Abbildung 4.2: MSZW von Bernsteinsäure bei unterschiedlichen Stromdichten zusammen mit der Löslichkeitskurve. Beispielbild für eine Keimbildungsdetektion mit der Endoskopsonde.

2.2), was durch zusätzliche Oberfläche Keimbildungsevents begünstigt. Trotzdem wurde keine frühere Keimbildung durch höhere Stromdichten in den Experimenten beobachtet. Die höhere Stromdichte und die daraus resultierend größerer Gasblasenoberfläche führen nicht zu einer Verringerung der MSZW (Abbildung 4.3). Für den untersuchten Bereich der Stromdichten hat die Menge an Gasblasen keinen signifikanten Einfluss auf die MSZW. Der eingebrachte Volumenstrom an Sauerstoff durch die Wasserspaltungsreaktion an der Anode, kann durch Gleichung 2.2 zu $2,32 \cdot 10^{-5}$ L/s und $2,32 \cdot 10^{-4}$ L/s berechnet werden. Bezogen auf das Volumen der Anodenkammer (0,3 L) ist der Gasvolumenstrom gering. Allerdings kann der Gasphasenanteil in der Nähe der Anode nicht berechnet werden und ist unter Umständen deutlich höher. Dies legt die Vermutung nahe, dass für die kleinen MSZW bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation nicht die Menge der Gasblasen, sondern die Anwesenheit von Gasblasen in der Nähe der Anode, wo die höchste Übersättigung vorliegt, ausschlaggebend ist. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei begasten Kühlungskristallisationen gemacht [95, 96, 103]. Die Menge und die Art und Weise wie die Kühlungskristallisationen begast wurden, hatten nur einen sehr geringen Einfluss auf die Induktionszeit. Allerdings wurde im Vergleich zu nicht begasten Kühlungskristallisationen eine starke Reduktion der Induktionszeit gemessen, sobald

Gasblasen während der Kühlungskristallisation eingesetzt wurden [14, 95, 96, 103].

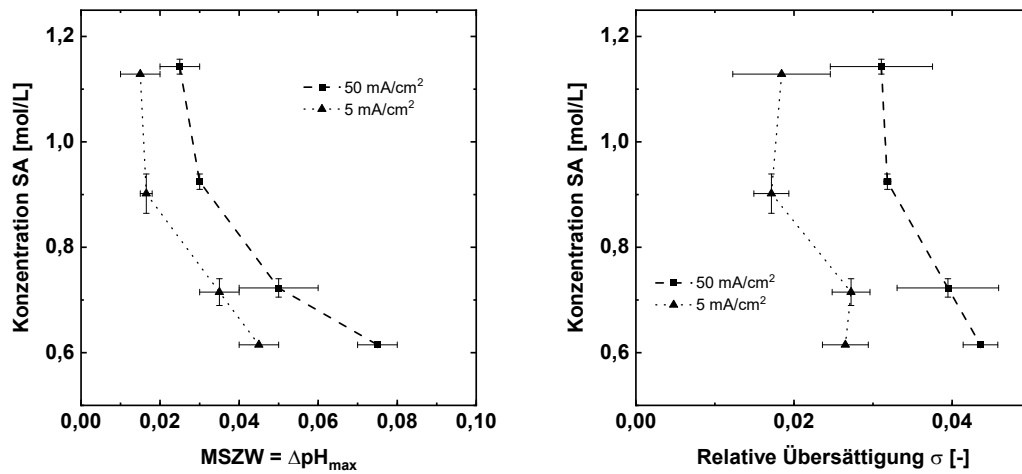


Abbildung 4.3: Einfluss der Stromstärke und der Sättigungskonzentration auf die MSZW von Bernsteinsäure und die erreichbaren Übersättigungen. Die Punkte sind die gemessenen pH-Werte und die daraus berechneten Übersättigungen.

Zusätzlich zeigt Abbildung 4.3, dass die MSZW bei steigender Sättigungskonzentration und entsprechend bei steigendem pH-Wert kleiner wird. Höhere Sättigungskonzentrationen erhöhen statistisch die Chance, dass sich durch die höhere Konzentration von Monomeren für den Kristall ein stabiler Keim bilden kann (Kapitel 2.2.1), wodurch sich die MSZW verringert [4, 9]. Folglich ist die frühere Keimbildung bei höheren Sättigungskonzentrationen ein kinetischer Effekt, begünstigt durch die höhere Konzentration der verfügbaren Monomere, die den stabilen Keim bilden können und nicht auf eine höhere Übersättigung zurückzuführen. Abbildung 4.3 unterstreicht diese Annahmen: die relative Übersättigung ändert sich nur schwach bei unterschiedlichen Sättigungskonzentrationen bei gleicher Stromstärke. Für 5 mA/cm² liegt die durchschnittliche relative Übersättigung bei $\sigma = 0,022$, und für 50 mA/cm² liegt sie bei $\sigma = 0,036$.

Gleichung 4.7 erlaubt die Abschätzung von kinetischen Keimbildungsparametern durch Auftragung der Änderungsrate des pH-Werts R über die MSZW (Abbildung 4.4). Die Keimbildungsordnung m ist die Steigung der in Abbildung 4.4 abgebildeten Geraden und die Keimbildungsratenkonstante k wird aus dem Y-Achsenabschnitt und der Steigung der Löslichkeitskurve $R = \frac{dc^*}{dpH}$ an dem jeweiligen Sättigungs-pH-Wert berechnet (Tabelle 4.2).

Die Keimbildungsordnung m bleibt für alle Sättigungs-pH-Werte in derselben Größenordnung und ist vergleichbar mit gemessenen Keimbildungsordnungen für Bernsteinsäure bei begasten Kühlungskristallisationen [95]. Die Keimbildungsordnung liegt üblicherweise zwischen 1 und 10 [19]. Dies unterstreicht, dass der Keimbildungsmechanismus der

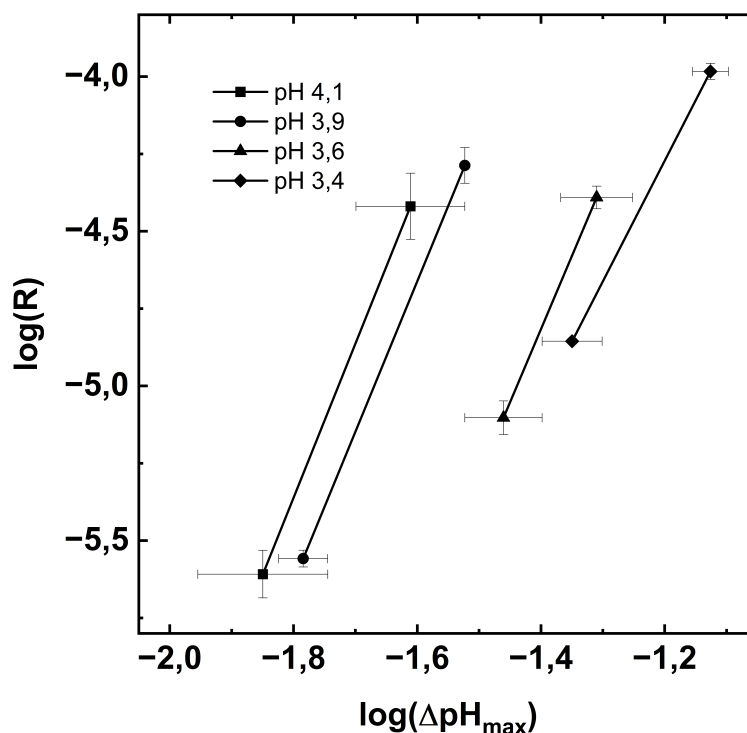


Abbildung 4.4: Logarithmische Auftragung der MSZW und dem gemessenen pH-Shift während der Versuchsdauer $R = \frac{\Delta pH}{\Delta t}$ bei unterschiedlichen pH-Werten der gesättigten Lösung. Die Punkte sind aus der mittleren MSZW = $\Delta pH_{\max}$ berechnet und R von jeweils zwei Experimenten. Die abgebildeten Geraden werden für die Abschätzung der Keimbildungsparameter genutzt.

elektrochemischen pH-Shift Kristallisation ähnlich zu dem der begasten Kühlungskristallisation ist. Allerdings ändert sich die Keimbildungsratenkonstante k hin zu niedrigen pH-Werten stark. Dies könnte darauf hinweisen, dass sich der Keimbildungsmechanismus bei niedrigen Sättigungs-pH-Werten ändert [95]. Die unterschiedlichen Kristallisationsverfahren und die unterschiedliche Zusammensetzung der Mutterlösung (Na_2SO_4) lassen einen Vergleich der Keimbildungsratenkonstante k nicht zu [25, 105]. Die Keimbildungsparameter wurden für jede Sättigungskonzentration bei zwei Stromstärken vermessen, welche die betrieblichen Grenzen der Stromquelle in Kombination mit der H-Zelle darstellen (Kapitel 4.1.1). Für die Untersuchung größerer Betriebsbereiche müsste die H-Zelle und die dazugehörige Stromquelle angepasst werden.

Durch die Anpassung des klassischen Ansatzes zu Bestimmung von Keimbildungskinetiken von Nývlt [25] auf die elektrochemische pH-Shift Kristallisation konnten Parameter für Bernsteinsäure vermessen werden. Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass die MSZW für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation der Bernsteinsäure sehr klein sind. Folglich ist davon auszugehen, dass die Fremdoberfläche der Gasblasen und der

Tabelle 4.2: Aus Gleichung 4.7 bestimmte Keimbildungsparameter der Bernsteinsäure für die elektrochemisch pH-Shift Kristallisation.

Sättigungs-pH-Wert	m	Y-Achsenabschnitt	$\frac{dc^*}{dpH}$	k
4,1	4,984	3,610	2,247	161,953
3,9	4,861	2,867	1,315	267,308
3,6	4,731	1,806	0,558	563,780
3,4	3,901	0,409	0,303	44,659

Elektrode Keimbildung begünstigen und, dass die Bildung von neuen Kristallen während elektrochemischen pH-Shift Kristallisationsprozessen sehr wahrscheinlich ist. Diese zu erwartende kontinuierliche Keimbildung wird im diskontinuierlichen Betrieb zu breiten Kristallgrößenverteilungen führen. Allerdings ist die kontinuierliche Bildung neuer Kristalloberflächen durch Keimbildung vorteilhaft für kontinuierliche Prozesskonzepte [9, 106].

4.2.2 Kristallwachstum von Bernsteinsäure bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation

Um das Kristallwachstum möglichst isoliert zu untersuchen, werden geimpfte Kristallisationsexperimente durchgeführt. Hierzu werden Bernsteinsäurekristalle gesiebt und die Siebfraction zwischen 200 μm und 500 μm als Impfkristalle gewählt. Abbildung 4.5 zeigt, dass die volumenbasierte Kristallgrößenverteilung (p_3 und Q_3) in dem erwarteten Größenbereich zwischen 200 μm und 500 μm liegt. Allerdings zeigt die anzahlbasierte Kristallgrößenverteilung (p_0 und Q_0) eine bimodale Verteilung, bei der mehr als 20 % der gezählten Kristalle kleiner als 50 μm sind. Diese kleine Größenfraktion konnte durch die Siebung nicht abgetrennt werden. Wahrscheinlich haften die kleineren Kristalle aufgrund von elektrostatischer Aufladung bei der Siebung an größeren Kristallen. Da sich kleine Kristalle besser mit der anzahlbasierten Verteilung detektieren lassen, werden bei der Auswertung der Wachstumsversuche die anzahlbasierten Histogramme p_0 und die kumulativen Größenverteilung Q_0 betrachtet, um auch mögliche Keimbildung während der Versuche nachweisen zu können.

Im Folgenden werden ausgewählte Experimente isoliert dargestellt, um eine bessere Übersichtlichkeit in den Abbildungen zu erreichen und die dazugehörigen Kristallgrößenverteilungen diskutieren zu können. Die Fehlerbetrachtung der Wiederholungsversuche ist im Anhang gezeigt und diskutiert (Abbildung 8.8). In Abbildungen 4.6 ist ein Experiment mit 2,5 % Impfkristallmenge und einer Stromdichte von $j = 37,5 \text{ mA/cm}^2$ dargestellt. Die dazugehörigen Kristallgrößenverteilungen der Impfkristalle und des finalen Kristallisats sind auf der rechten Seite gezeigt. Die Bernsteinsäurekonzentration und

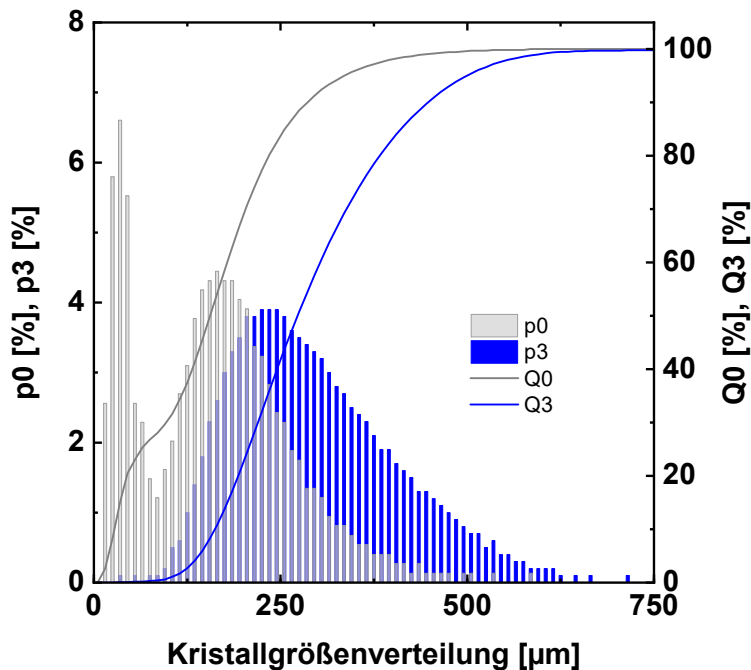


Abbildung 4.5: Vergleich der Anzahlgrößenverteilung (p_0 und Q_0) und die volumenbasierte Größenverteilung (p_3 und Q_3) der gesiebte Impfkristalle, aufgetragen als Histogramme (p) und kummulativ (Q).

der pH-Wert sinken während der gesamten Versuchsdauer stetig. Am Ende des Versuchs beträgt die auskristallisierte Masse Bernsteinsäure 11,65 g. Nach der Hälfte des Versuchs beginnt der pH-Wert schneller zu sinken. Hier endet der Pufferbereich der Bernsteinsäure und die generierten H^+ Ionen senken den pH-Wert direkt. Die Übersättigung während des Versuch bleibt sehr gering und steigt langsam bis auf einen Wert von knapp über $S = 1,05$. Die Elektrolyse baut also schneller Übersättigung auf als Kristallwachstum sie mit der vorhandenen Kristalloberfläche und bei der Übersättigung abbauen kann. Allerdings ist in der Kristallgrößenverteilung (Abbildung 4.6 rechts) kein Wachstum der Kristalle zu erkennen. Die finale Kristallgrößenverteilung liegt zwischen der bimodalen Verteilung der Impfkristalle. Der 50 % Schwellenwert der Impfkristalle liegt bei einer Größe von $X_{50} = 163 \mu m$ und der des Kristallisats bei $X_{50} = 111 \mu m$. Aus der Kristallgrößenverteilung lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob Keimbildung stattgefunden hat, da fast 50 % der Kristalle kleiner als $100 \mu m$ sind. Außerdem erreicht die Übersättigung Werte von über $S = 1,05$. Damit wird die metastabile Zone überschritten, sodass davon auszugehen ist, dass Keimbildung stattgefunden hat. Die Verschiebung der Verteilung hin zu kleineren Kristallen deutet darauf hin, dass es zusätzlich zu Bruch durch den Magnetrührer gekommen ist und die Kristalle trotz des Konzentrationsabbaus im Versuch nicht wachsen konnten.

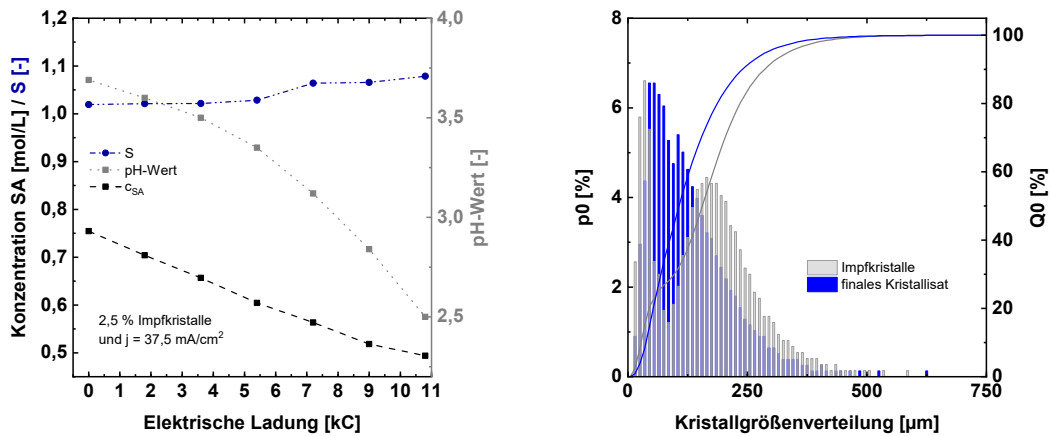


Abbildung 4.6: Der Verlauf der Bernsteinsäurekonzentration in schwarz, des pH-Werts in grau und die daraus berechnete Übersättigung in blau für zwei beispielhafte Wachstumsversuche mit 2,5 % Impfkristalle bei $37,5 \text{ mA/cm}^2$ links und rechts die Größenverteilungen der Impfkristalle und der finalen Kristalle. Die Punkte zeigen gemessene Werte und die Linien dienen der Übersichtlichkeit.

Um die Übersättigung noch geringer zu halten und damit Keimbildung zu unterdrücken, wird die Masse der Impfkristalle auf 5 % erhöht. In Abbildungen 4.7 ist ein Experiment mit 5 % Impfkristallmenge, einer Stromdichte von $j = 37,5 \text{ mA/cm}^2$ und den dazugehörigen Kristallgrößenverteilungen der Impfkristalle und des finalen Kristallinats, dargestellt. Der pH-Wert sinkt von Anfang an ab und durch das stärkere Absinken zum Ende des Versuchs lässt sich erkennen, dass die Pufferwirkung der Bernsteinsäure nachlässt. Die Konzentrationsabnahme der Bernsteinsäure besitzt nach dem zweiten Messpunkt einen linearen Charakter und resultiert in 11,88 g auskristallisierter Bernsteinsäure. In diesem Bereich bewegt sich die Übersättigung zwischen $S = 1$ und $S = 1,05$. Damit liegt die Übersättigung im Bereich der zuvor vermessenen metastabilen Zonenweite für eine Stromdichte von $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ (Kapitel 4.2.1). Das bedeutet, dass hier die Keimbildung wahrscheinlich unterdrückt werden konnte. Allerdings erreicht der zweite Messpunkt eine Übersättigung von deutlich über 1,1. Daher ist davon auszugehen, dass auch in diesem Versuch Keimbildung zu Beginn des Experiments stattgefunden hat. Nichtsdestotrotz ist die Übersättigung im späteren Versuchsverlauf sehr gering, was dafür spricht, dass Wachstum über weite Strecken des Experiments der dominierende Kristallisationsmechanismus ist.

Abbildungen 4.7 zeigt, dass die Kristallgrößenverteilung des finalen Kristallinats im Vergleich zu der Verteilung der Impfkristalle deutlich zu kleineren Kristallgrößen verschoben ist. Die Größenverteilung des finalen Kristallinats, mit einem Schwellenwert $X_{50} = 90 \mu\text{m}$, ist sehr ähnlich zu der Verteilung aus dem Experiment mit 2,5 % Impfkristalle (Abbildung 4.6). Mehr als 50 % der Kristalle sind kleiner als $100 \mu\text{m}$. Diese Kristalle entstehen

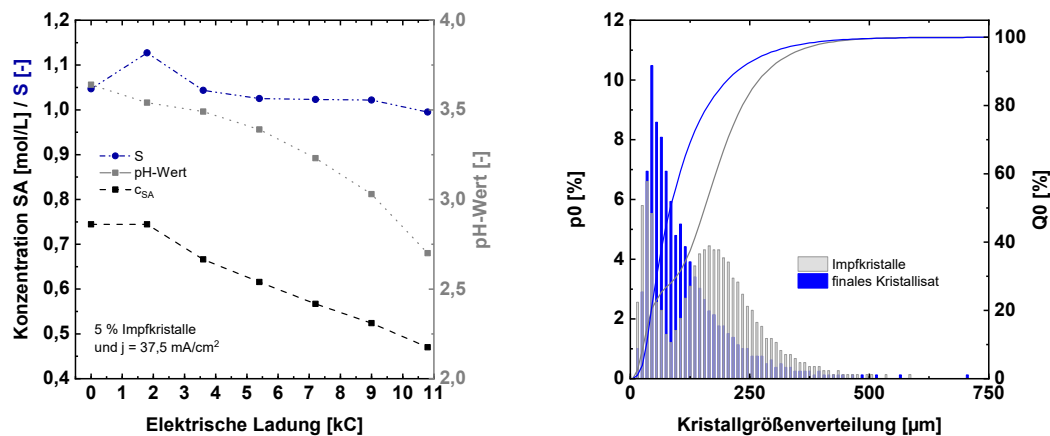


Abbildung 4.7: Der Verlauf der Bernsteinsäurekonzentration in schwarz, des pH-Werts in grau und die daraus berechnete Übersättigung in blau für zwei beispielhafte Wachstumsversuche mit 5 % Impfkristalle bei 37,5 mA/cm² links und rechts die Größenverteilungen der Impfkristalle und der finalen Kristalle. Die Punkte zeigen gemessene Werte und die Linien dienen der Übersichtlichkeit.

entweder durch Bruch oder Keimbildung während des Versuchs.

In Abbildung 4.8 sind dieselben Betriebsparameter gewählt worden, allerdings bei einer höheren Stromdichte von 45 mA/cm². Die Verläufe der Bernsteinsäurekonzentration und des pH-Werts über der ins System eingetragene Ladung sind sehr ähnlich zu der geringeren Stromdichte auf der linken Seite von Abbildung 4.7. Allerdings war der Versuch mit 45 mA/cm² knapp eine Stunde schneller. Durch die größere Stromstärke ist der Aufbau der Übersättigung durch Wasserelektrolyse größer als der Abbau der Übersättigung durch Kristallwachstum, was durch den Anstieg der Übersättigung bis zum Ende des Versuchs zu erkennen ist. Die Übersättigung ist von Anfang an sehr klein und steigt mit fortschreitender Versuchsdauer bis auf einen Wert von ca. 1,05 an. Aus dem Verlauf der Übersättigung lässt sich schließen, dass in diesem Versuch keine primäre Keimbildung stattgefunden hat. Allerdings zeigt die bimodale Kristallgrößenverteilung in Abbildung 4.8, dass 45 % der Kristalle kleiner als 100 µm sind, sodass sich Keimbildung nicht mit Sicherheit ausschließen lässt.

Bei den Versuchen mit 2,5 % Impfkristallmasse ist schon bei einer Stromstärke von 37,5 mA/cm² zu sehen, dass die Übersättigung über die Versuchsdauer langsam ansteigt (Abbildung 4.6). Dies deutet auch darauf hin, dass das Kristallwachstum bei so geringen Übersättigungen sehr viel Kristalloberfläche benötigt, um die Übersättigung abzubauen. Höhere Übersättigungen führen dann allerdings zu Keimbildung. Schlussendlich bedeutet das für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure, dass höhere Stromdichten, die industriell interessant sind (0,05 bis 0,5 A/cm² [39]), da der Prozess insgesamt beschleunigt wird, zu Keimbildung führen werden.

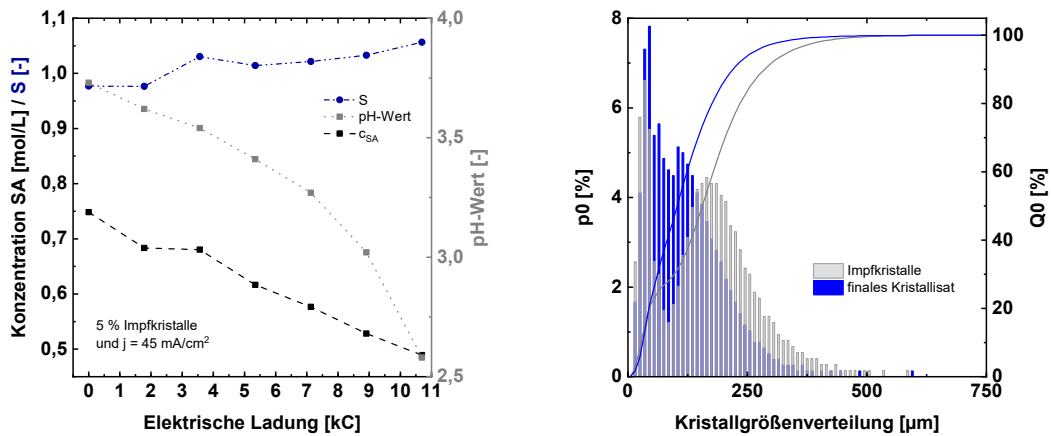


Abbildung 4.8: Der Verlauf der Bernsteinsäurekonzentration in schwarz, des pH-Werts in grau und die daraus berechnete Übersättigung in blau für zwei beispielhafte Wachstumsversuche mit 5 % Impfkristalle bei 45 mA/cm² links und rechts die Größenverteilungen der Impfkristalle und der finalen Kristalle. Die Punkte zeigen gemessene Werte und die Linien dienen der Übersichtlichkeit.

Um die Parameter A_{BCF} und B_{BCF} zu bestimmen, werden die Konzentrationsverläufe von insgesamt sieben der acht Wachstumsexperimenten benutzt, bei denen die Kristallisation zu einem Großteil der Versuchsdauer innerhalb der MSZW bleibt. Das letzte Experiment soll zur Validierung der kinetischen Parameter im folgenden Unterkapitel genutzt werden. Aus dem Parameterfitting ergeben sich die Wachstumsparameter A_{BCF} und B_{BCF} für die elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure zu folgenden Werten:

$$A_{BCF} = 2,126 \cdot 10^{-6} \text{ m/s} \quad \text{und} \quad B_{BCF} = 0,139.$$

Die Werte der Wachstumsparameter liegen in typischen Größenordnungen für BCF-Wachstum von Carbonsäuren [100, 102].

4.2.3 Modellierung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure

Mit den bestimmten kinetischen Parametern wird ein Experiment simuliert, um die Güte der ermittelten Kinetiken zu evaluieren. Bei der Simulation werden die oben ermittelten Wachstums- und Keimbildungskinetiken verwendet. Zusätzlich wird das Animpfen der Kristallisation berücksichtigt, indem Kristalle initiiert werden, wenn das System zum ersten mal übersättigt ist. Die partikuläre Phase wird über ihre jeweiligen Radien und die dazugehörigen Flächen abgebildet, die durch die Wachstums- oder Keimbildungskinetiken wachsen oder entstehen. Bruch und Agglomeration werden in dem Modell nicht

berücksichtigt, da dieses Modell zur Dimensionierung des Prototyps für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation genutzt werden soll. Dies soll durch das Abbilden der Konzentrationen in der flüssigen Phase, auf die Bruch und Agglomeration nur indirekt durch Veränderung der Kristalloberfläche Einfluss nehmen, sowie die Identifizierung von limitierenden Kinetiken, zum Beispiel Wachstum oder Elektrolyse, geschehen.

In Abbildung 4.9 ist ein Wachstumsversuch mit 2,5 % Impfkristallmenge und einer Stromdichte von $37,5 \text{ mA/cm}^2$ gezeigt. Dieses Experiment wurde nicht für das Parameterfitting benutzt. Die gemessenen Verläufe sind durch die Messpunkte gekennzeichnet. Ähnlich wie bei den zuvor gezeigten Wachstumsversuchen (Abbildungen 4.6, 4.7 und 4.8) sinkt der pH-Wert, und die Konzentration der Bernsteinsäure nimmt von Beginn an ab. Die Übersättigung steigt langsam an und liegt während des gesamten Versuchs bei Werten unterhalb von $S = 1,04$.

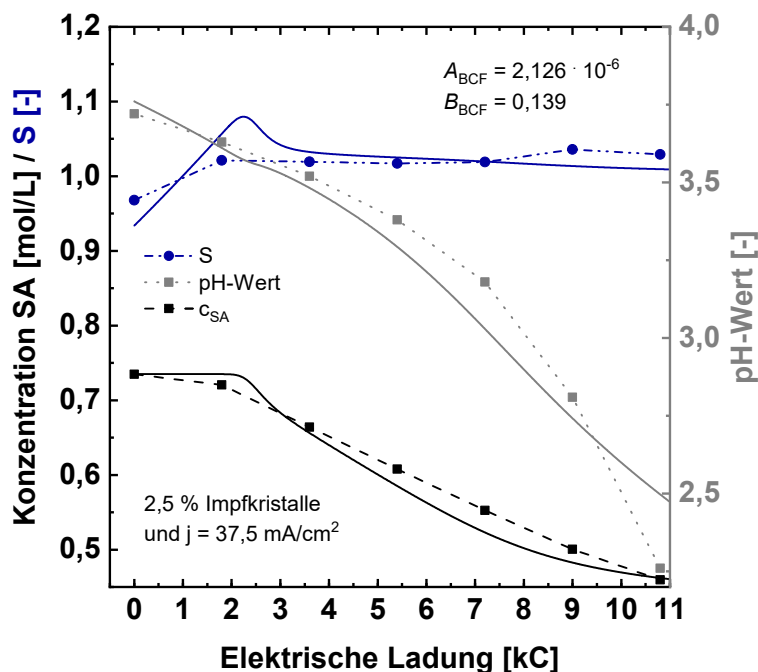


Abbildung 4.9: Der Validierungsversuch mit 2,5 % Impfkristalle bei $37,5 \text{ mA/cm}^2$ zeigt die Bernsteinsäurekonzentration in schwarz, der pH-Werts grau und die Übersättigung in blau. Die Punkte zeigen gemessene Werte, die gestrichelten Linien dienen der Übersichtlichkeit und die durchgezogenen Linien zeigen die simulierten Verläufe.

Die durchgezogenen Linien zeigen die dazugehörige Simulation. Die Bernsteinsäurekonzentration sinkt anfänglich zu langsam ab, anschließend dann sehr schnell und nähert sich dann der Änderung der gemessenen Konzentration an. Dies spiegelt sich auch in der Übersättigung wieder, die anfangs zu schnell steigt. Die hohen Übersättigungen führen zur Keimbildung. Anschließend kommt es durch die erhöhte Kristalloberfläche und die ho-

hen Übersättigungen zu beschleunigtem Wachstum und die Übersättigung wird schließlich wieder abgebaut. Gegen Ende der Simulation treffen die simulierten Übersättigungen die gemessenen Werte gut. Der simulierte pH-Wert Verlauf sinkt anfangs schneller ab als der gemessene. Bei einer eingetragenen elektrischen Ladung von 2,5 kC erkennt man eine Änderung der Steigung. An dieser Stelle kommt es in der Simulation zu beschleunigtem Kristallwachstum durch höhere Übersättigungen. Dadurch wird der pH-Wert entsprechend erhöht, da die Kristallisation die Konzentration der H^+ -Ionen in der wässrigen Phase verringert. Gegen Ende der Simulation sinkt der pH-Wert langsamer als die Messwerte. Daraus lässt sich schließen, dass der Pufferbereich der Schwefelsäure (H_2SO_4), definiert durch die Dissoziationskonstanten $pK_{H_2SO_4,1} = 2$ und $pK_{H_2SO_4,2} = -3$, im Modell das verwendete Stoffsystem nicht gut abgebildet. Die modellierte Dissoziation der Schwefelsäure schwächt das Absinken des pH-Werts zu stark ab.

Mit den bestimmten Wachstumsparametern können die wesentlichen Trends der Wachstumsversuche für die elektrochemische Kristallisation abgebildet werden. Außerdem weisen die simulierten Verläufe darauf hin, dass Kristallwachstum nicht alleine für die Reduktion der Konzentration zuständig ist. Das ist ein Indiz dafür, dass im Experiment mehr Oberfläche durch Keimbildung oder Bruch vorliegt als in der Simulation und die Konzentration trotz geringer Kristalloberfläche von Beginn abgebaut wird. Somit tritt wahrscheinlich Keimbildung in den Wachstumsexperimenten auf. Hierdurch wird zusätzlich Kristalloberfläche für Wachstum bereitgestellt und deshalb nur sehr geringe Übersättigungen zum Abbau der Konzentration benötigt. Bei der Simulation hingegen sind größere Übersättigungen dafür nötig. Alternativ kann die Oberfläche der Kristalle auch durch Bruch vergrößert werden. Die eingesetzten magnetischen Rührer in der H-Zelle (Abbildung 4.1) zerkleinern wahrscheinlich die Impfkristalle über die gesamte Versuchsdauer. In der Simulation kommt es durch die hohe simulierte Übersättigung zu Keimbildung, wodurch die Kristalloberfläche erhöht wird. Allerdings ist anzunehmen, dass der Einfluss von Kristallbruch auf die Oberfläche im Experiment signifikanter ist, da die entstehenden Kristalle sehr klein sind ($r^* = 1 \cdot 10^{-9} \text{m}$)[102].

Um den Einfluss der Kristalloberfläche auf das Kristallwachstum abzuschätzen, werden aus der bestimmten Wachstumskinetik mit der Oberfläche der Impfkristalle die Wachstumsrate W in Abhängigkeit der Übersättigung berechnet. In Abbildung 4.10 ist die berechnete Wachstumsrate für 2,5 % und 5 % Impfkristalle aufgetragen. Man erkennt einen starken Anstieg der Wachstumsrate bei kleinen Übersättigungen und anschließend nähern sich die Kurven einem Wert an. Mit steigender Kristalloberfläche steigt die Wachstumsrate, die angenähert wird. Zusätzlich ist die H^+ -Produktionsrate von verschiedenen Stromdichten aufgetragen. Wenn die H^+ -Produktionsrate gleich der Wachstumsrate ist, wird die Übersättigung konstant bleiben. Dies gilt unter der Annahme,

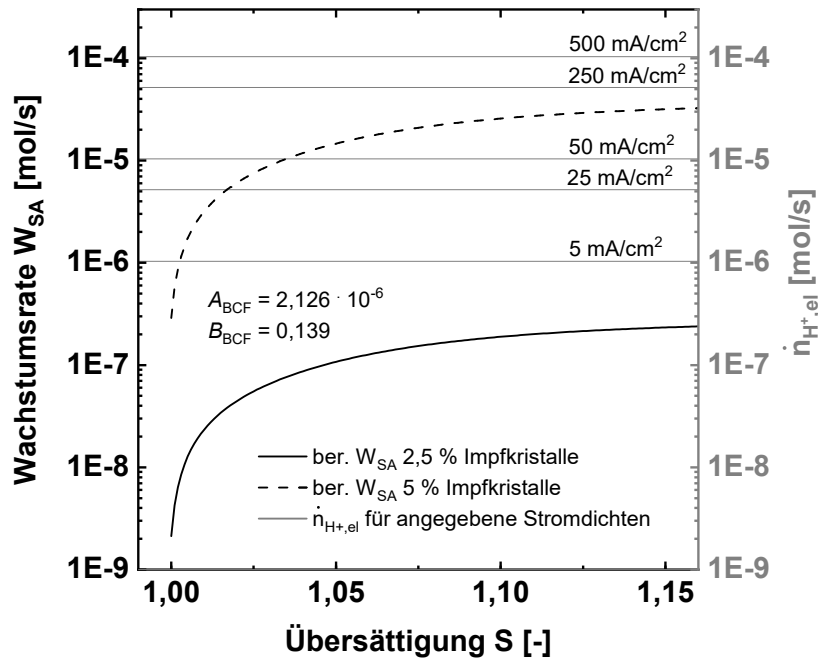


Abbildung 4.10: Vergleich der Wachstumsrate von Bernsteinsäure W_{SA} mit 2,5 % und 5 % Impfkristallmengen mit der Produktionsrate von H^+ Ionen durch die Elektrolyse bei verschiedenen Stromdichten.

dass jedes H^+ Ion ein Bernsteinsäuremolekül protoniert. Bei pH-Werten unterhalb von des $pK_{H_2SA,1} = 3,78$ bis pH 3 ist diese Abschätzung valide. Abbildung 4.10 zeigt, dass die berechnete Wachstumskinetik, mit 2,5 % Impfkristallen, bei den Übersättigungen unterhalb von $S = 1,05$ langsamer ist als die Produktionsrate von H^+ Ionen bei Stromdichten größer als 5 mA/cm^2 . Das bedeutet, dass die vorhandene Oberfläche, die für Wachstum zu Verfügung steht, nicht ausreicht, um die Übersättigung konstant zu halten oder abzubauen. Das ist ein Anzeichen dafür, dass es in den Wachstumsversuchen zu Keimbildung oder Bruch gekommen ist, wodurch die Oberfläche für Kristallwachstum vergrößert wurde, oder die bestimmte Wachstumskinetik zu langsam ist. Die Wachstumsrate mit 5 % Impfkristallen ist deutlich schneller als die H^+ -Produktionsrate bei den untersuchten Stromdichten $j < 50 \text{ mA/cm}^2$ und hier sollte die Übersättigung nur knapp über eins liegen, wie in den Abbildungen 4.7. Allerdings sehen wir in Abbildung 4.8 einen Anstieg der Übersättigung. Dies würde darauf hindeuten, dass die bestimmte Wachstumskinetik langsamer ist als die H^+ -Produktionsrate. Da die Übersättigung zu Beginn von dem in Abbildung 4.8 gezeigten Versuch kleiner als eins ist, könnte sich hier ein Teil der Impfkristalle aufgelöst haben, sodass schlussendlich die Oberfläche geringer ist als angenommen.

Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass die bestimmten Keimbildungs- und Wachs-

tumskinetiken zum Abschätzen der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure genutzt werden können. Allerdings sind die Wachstumsparameter mit Unsicherheiten belegt, da es während der Experimente nicht möglich ist, Keimbildung zu unterdrücken. Die lokal generierte Übersättigung an der Anode zusammen mit der sehr kleinen metastabilen Zonenweite für elektrochemische pH-Shift Kristallisation der Bernsteinsäure lässt vermuten, dass Keimbildung nie ganz zu unterdrücken ist. Des Weiteren führt der eingesetzte Magnetrührer sehr wahrscheinlich zu Kristallbruch, der die Produktion von großen Kristallen verhindert.

Maximale Änderungsrate der abs. Übersättigung $d\Delta c/dt$ [mol/(Ls)]

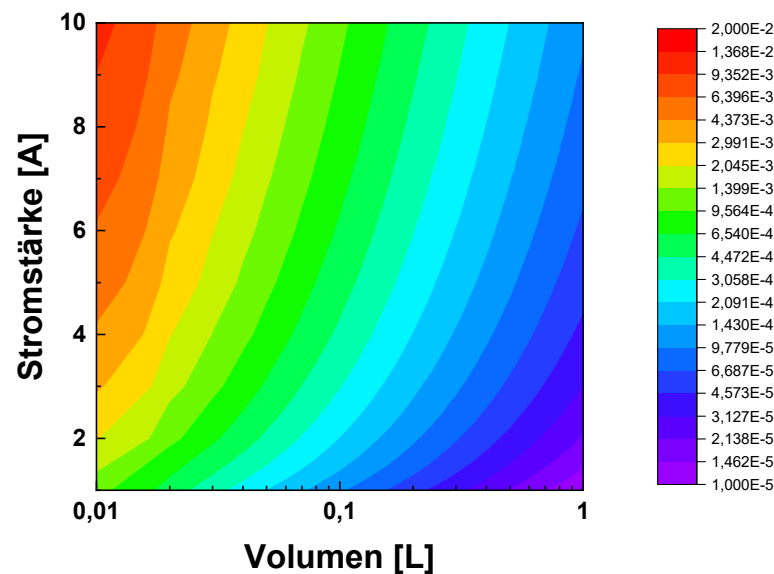


Abbildung 4.11: Aufbau der Übersättigung für eine 1 mol/L Bernsteinsäure Lösung in Abhängigkeit des Volumens und der Stromstärke.

Nichtsdestotrotz ist das entwickelte Modell zur Abschätzung der entstehenden Übersättigung in einem bestimmten Volumen oder der Dauer des Protonierungsvorgangs in dem Volumen während der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure gut geeignet. Hierdurch lässt sich der Prototyp dimensionieren und abschätzen welche Volumina mit diesem Prototyp sinnvoll im Labor verarbeitet werden können. Für eine Differenzierung der während der pH-Shift Kristallisation in Anodennähe ablaufenden Phänomene müssen allerdings räumlich aufgelöste Modelle verwendet werden [102]. Das entwickelte Modell erlaubt durch die Betrachtung der vermessenen Wachstumskinetik und die Elektrolyse die Dimensionierung von Reaktoren mit Hinblick auf die zu erwartende Übersättigung für die elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure. In Abbildung 4.11 ist die maximale Änderungsrate der absoluten Übersättigung Δc in Abhängigkeit des

Reaktorvolumens und der Stromstärke aufgetragen. Die maximale Änderung der Übersättigung lässt sich über den Eintrag der Protonen zu einem Zeitschritt in das verwendete Reaktorvolumen berechnen. Hierbei ist die maximale Änderungsrate im unteren Bereich der Pufferregion von Bernsteinsäure ($\text{pH} < 3,5$) zu beobachten, da hier jedes eingetragene H^+ -Ion direkt zur Übersättigung beiträgt. In diesem pH-Wert Bereich ist zu erkennen, dass die Übersättigung am schnellsten bei kleinen Volumina und hohen Stromstärken aufgebaut wird und im Gegensatz dazu langsam bei großen Volumen und geringen Stromstärken. Für ein Volumen von 0,01 L erreicht die maximale Aufbaugeschwindigkeit der Übersättigung Werte größer als 0,01 mol/(Ls). Verglichen mit der ermittelten Wachstumsgeschwindigkeit bei moderater Übersättigung, einem hohen Feststoffgehalt und einem Volumen von 0,01 L ergibt sich für W_{SA} ein Wert von 0,05 mol/(Ls) (Abbildung 4.10). Das bedeutet, dass selbst der schnelle Aufbau der Übersättigung bei einer Stromstärke von 10 A in kleinen Reaktorvolumen durch Kristallisation ausgeglichen werden kann, wenn genügend Feststoff während der Kristallisation vorliegt. Außerdem ergibt sich hieraus die Möglichkeit, kleine Reaktorvolumina, bzw. sehr dünne Anodenkammern, zu realisieren, die sich durch geringe elektrische Widerstände auszeichnen. Allerdings muss kristalliner Feststoff in dem Reaktor vorliegen, damit die Übersättigung abgebaut werden kann. Um gleichzeitig hohe Produktleistungen im Reaktor zu realisieren, muss es möglich sein, größeres Volumen der Mutterlösung zu verarbeiten. Aus diesen Gründen bietet sich für die elektrochemische Kristallisation eine Durchflusszelle mit geringen Elektrodenabständen an, bei der Mutterlösung inklusive Feststoffe aus einem Vorlagebehälter durch die Durchflusszelle gefördert wird.

4.3 Zwischenfazit: Charakterisierung der Kristallisation

In diesem Kapitel wurde die MSZW für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure experimentell mittels einer optischen Endoskop-Sonde vermessen. Hierbei wurde der Einfluss der initialen Bernsteinsäurekonzentration und der angelegte Stromdichte auf die Zonenweite untersucht. Die vermessene MSZW war für alle untersuchten Betriebsbedingungen sehr klein, was die Vermutung nahelegt, dass die Keimbildung durch die Anwesenheit von fremder Oberfläche in Form von Anode und Sauerstoffgasblasen induziert wird. Mit steigender Stromdichte wird die MSZW kleiner, sodass Keimbildung bei industriell relevanten Stromdichten ($0,05 - 0,5 \text{ A/cm}^2$) nicht zu verhindern ist. Hierdurch wird die Produktion einer einheitlichen Kristallgröße bei diskontinuierlicher Prozessführung deutlich erschwert. Allerdings ist die zu erwartende kontinuierliche Keimbildung bei höheren Stromdichten für den kontinuierlichen Betrieb der elektrochemischen pH-Shift

Kristallisation vorteilhaft, um einen stabilen Kristallisationsprozess zu gewährleisten, da kontinuierlich neue Kristalle erzeugt werden müssen, um die Übersättigung abzubauen.

Mit den vermessenen metastabilen Zonenweiten wurden kinetische Keimbildungsparameter abgeschätzt, indem die klassische Keimbildungstheorie auf die elektrochemischen pH-Shift Kristallisation angepasst wurde. Die resultierenden kinetischen Parameter deuten zusätzlich darauf hin, dass die Keimbildung an Fremdoberfläche stattfindet und können dazu genutzt werden, Keimbildung modellbasiert abzubilden.

Die Bestimmung der Wachstumskinetik ist mit Unsicherheiten belegt, da die metastabile Zone sehr klein ist und die Übersättigung lokal an der Anodenoberfläche aufgebaut wird. Zusätzlich ist das Brechen von größeren Kristallen durch die Nutzung von magnetischen Rührern sehr wahrscheinlich. Das bedeutet, dass während der recht langen Versuchsdauer selbst bei geringer Übersättigung zusätzliche Kristalloberfläche generiert wird, was die Abschätzung von Wachstumsparametern mit zusätzlicher Unsicherheit belegt. Für eine bessere Beschreibung der elektrochemischen Kristallisation in den H-Zellen Reaktoren ist dementsprechend noch großer experimenteller Aufwand nötig. Zusätzlich sollte perspektivisch ein Modell für die Abbildung der elektrochemischen Kristallisation genutzt werden, das dreidimensional aufgelöst ist, um lokale Effekte, wie Keimbildung in der Anodennähe abbilden zu können. Allerdings sind diese Reaktoren für die weitere Skalierung der elektrochemischen Kristallisation nicht relevant, da die elektrischen Widerstände zu groß sind und so die Produktion der Bernsteinsäure zu langsam und energieintensiv ist. Die Untersuchungen zu Kristallwachstum haben zu sehr geringen Produktmengen von nur ca. 12 g in 4 h geführt und das bei optimalen Startbedingungen mit teilweise bereits protonierter Bernsteinsäure. Dementsprechend wird im weiteren Verlauf der Arbeit die experimentelle Auslegung und Skalierung der elektrochemischen Kristallisation in den Fokus gerückt, um das Potential der Trenntechnik unter relevanten Betriebs- und Prozessparametern zu untersuchen. Die Simulationen zeigen, dass gerade bei kleinen Volumina und hohen Stromdichten große Übersättigungen aufgebaut werden. Um Übersättigungsspitzen gering zu halten und den Kristallisationsprozess zu kontrollieren muss der Prototyp in der Lage sein, Suspensionen mit viel Feststoffoberfläche zu verarbeiten.

5 Charakterisierung des Prototyps

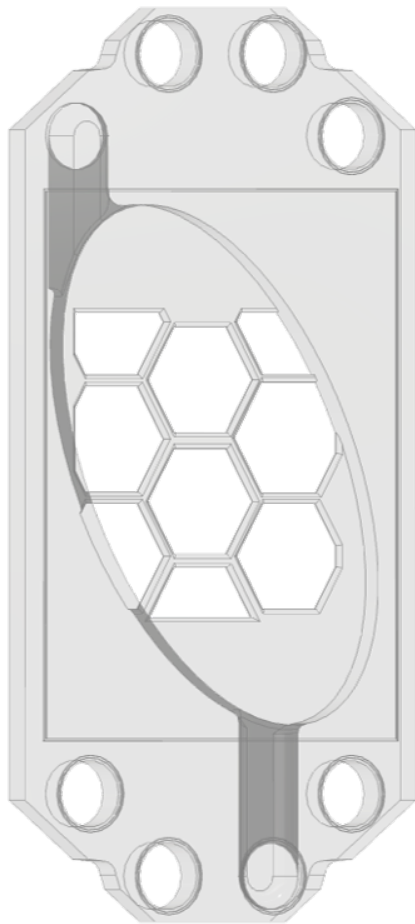
In diesem Kapitel wird der entwickelte Prototyp für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure vorgestellt und charakterisiert. Im Rahmen der Charakterisierung steht die Vermessung der Verweilzeit der flüssigen Phase im Vordergrund, da man davon ausgehen kann, dass bei kleinen Kristallen und bei niedrigen Feststoffgehalten die Verweilzeit der flüssigen Phase, die der partikulären Phase bestimmt [102, 107]. Darauf aufbauend wird der Einfluss der Gasphase auf die Verweilzeit der flüssigen Phase bestimmt, da es bei hohen Verweilzeiten und großen Stromdichten zu einem hohen Gasphasenanteil in der Elektrolysezelle kommen kann und damit ein großer Einfluss auf die Verweilzeitverteilung der flüssigen Phase zu erwarten ist. Gleichzeitig ermöglicht die experimentelle Untersuchung der Verweilzeit Aussagen über das Strömungsverhalten in dem Prototyp, die genutzt werden, um den Betriebsbereich der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation einzugrenzen und die Betriebsweise zu definieren. Entscheidend für die Betriebsweise, einmalige oder mehrfache Durchströmung der Kristalle durch den Prototyp, ist, ob die Einstellung einer sehr engen Verweilzeitverteilung bei hohen Volumenströmen möglich ist oder nicht. Zusätzlich kann die Güte der getroffenen Annahmen hinsichtlich Strömungsdynamik in dem 0D-Modell analysiert werden. Zusätzlich wird die Protonierung der Bernsteinsäure in dem Prototyp bei unterschiedlichen Temperaturen und Stromdichten untersucht, um Betriebsbedingungen zu identifizieren, die besonders effizientes protonieren der Bernsteinsäure und somit eine verlustfreie elektrochemische pH-Shift Kristallisation ermöglichen. Diese experimentellen Untersuchungen bilden die Grundlage für die Identifizierung geeigneter Betriebsbedingungen zur Durchführung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure.

5.1 Material und Methoden

Im Folgenden wird der entwickelte Prototyp vorgestellt. Anschließend werden die Grundlagen zur Bestimmung und Deutung von Verweilzeitverteilungen in typischen Reaktoren erläutert. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

5.1.1 Prototyp für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation

Aus den Machbarkeitsstudien und der Charakterisierung der elektrochemischer Kristallisation von Bernsteinsäure in Kapitel 3 und 4 wurde ersichtlich, dass mit H-Zellen keine hohen Stromdichten erreicht werden können, da der elektrische Widerstand durch den Elektrodenabstand zu groß ist. Um das Verfahren in Richtung technische Stromdichten weiterzuentwickeln und größere Volumen der Anolytlösung verarbeiten zu können, werden Anodenkammern (Abbildung 5.1a) entworfen, die in ein konventionelles Elektrolysemodul von Electro MP Cell® integriert werden können (Abbildung 5.1b).



(a) Prototyp der Anodenkammer



(b) Elektrolysemodul

Abbildung 5.1: Auf der linken Seite ist die Zeichnung eines Prototyps der Anodenkammer zu sehen und auf der rechten Seite ist ein Foto von der Anodenkammer (blau), welche in das Elektrolysemodul von Electro MP Cell® mit 100 cm² Elektrodenfläche, eingebaut ist gezeigt. Die Prototypen sind 300 mm hoch, 150 mm breit und 6 – 10 mm tief.

Der Prototyp der Anodenkammer ist so entworfen, dass ein kleiner Elektrodenabstand realisiert wird, eine Suspension hindurch gefördert werden kann und die Membran sta-

bilisiert wird. Die Suspension fließt unten in die Anodenkammer hinein, an der Anode vorbei und tritt dann zusammen mit den entstehenden Gasblasen oben aus der Anodenkammer aus (Abbildung 5.1a). Die Wabenstruktur auf der Rückseite der Anodenkammer stabilisiert die Nafion 117 Kationenaustauschermembran, welche zwischen Anoden- und Kathodenkammer liegt. Es werden drei solcher Prototypen, mit einer Tiefe von 6 mm, 8 mm und 10 mm, näher untersucht. Zusammen mit der 8 mm tiefen Kathodenkammer, den Dichtungen und der Membran kommt man je nach Anodenkammer auf Elektrodenabstände zwischen 18 mm und 22 mm. Alle drei Anodenkammern werden aus PETG (Polyethylenterephthalat) mittels „Fused Deposition Modeling“ 3D-Druck hergestellt. Als Anode wird ein mit Iridiumoxid (IrOMM) beschichtetes Titanblech verwendet und die Kathode besteht aus Nickel. Der Anolyt sowie auch der Katholyt werden von unten nach oben durch das Elektrolysemodul gefördert.

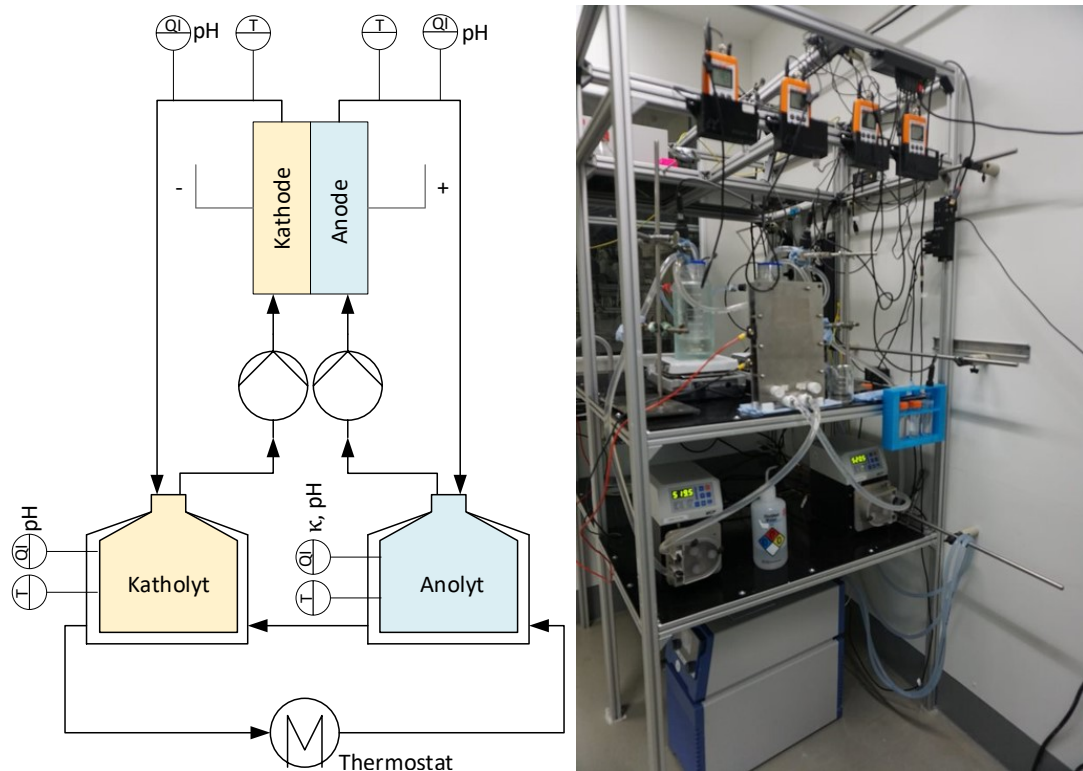


Abbildung 5.2: Versuchsstand mit temperierten Vorlagenbehältern, dem Thermostat, den Pumpen, den pH-Sonden, der Leitfähigkeitssonde (κ) und dem zusammengebauten Elektrolysemodul, links schematisch und rechts der Laboraufbau.

Abbildung 5.2 zeigt den gesamten Versuchsaufbau. Man sieht das zusammengebaute Elektrolysemodul aus Abbildung 5.1b verbunden mit den temperierten Vorlagenbehältern, in denen jeweils eine pH-Sonde und eine Leitfähigkeitssonde integriert sind. Zusätzlich wird am Ausgang der beiden Elektrolysekammern der pH-Wert und die Temperatur gemessen. Alle Sonden, die Stromquelle und die Pumpen, welche die Suspension

durch Schläuche mit einem Innendurchmesser von 9,6 mm fördern, sind durch eine in LabVIEW programmierten Anlagensteuerung verbunden. Hiermit werden die Messdaten aufgezeichnet und die Steuerung der experimentellen Untersuchungen ermöglicht.

5.1.2 Verweilzeitverteilung idealer Reaktoren

Um anschließend die experimentell vermessenen Verweilzeiten einordnen zu können, wird die Berechnung der Verweilzeit aus einem Stufensignal für den idealen Rührkessel, das ideale Strömungsröhr und die Verschaltung von idealen Rührkesseln vorgestellt.

$$c_{\text{in}}(t) = \begin{cases} c_0 & t \leq 0 \\ c_{\text{Stufe}} & t > 0 \end{cases} \quad (5.1)$$

Idealer Rührkessel

Die Massenbilanz für ein Stufensignal (Gleichung 5.1) eines Tracers im ideal durchmischten Rührkessel ohne Reaktion lässt sich wie folgt formulieren:

$$\frac{dc_{\text{Tracer}}(t)}{dt} = \frac{\dot{V}}{V}(c_{\text{Stufe}} - c_{\text{Tracer}}(t)) \quad \text{mit} \quad c_{\text{Tracer}}(t=0) = 0. \quad (5.2)$$

$\dot{V}$ ist der Volumenstrom der Tracerlösung, die in den Reaktor eingelassen wird und V ist das Volumen des Reaktors. Hieraus ergibt sich für den zeitlichen Verlauf der Tracerkonzentration am Reaktorablauf die Verweilzeitsummenverteilung $F(t)$:

$$F(t) = \frac{c_{\text{Tracer}}(t)}{c_{\text{Stufe}}} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (5.3)$$

τ ist die mittlere hydrodynamische Verweilzeit, welche sich aus dem Volumenstrom der Tracerlösung $\dot{V}$ und dem Volumen des Reaktors V berechnen lässt.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (5.4)$$

Üblicherweise werden alle relevanten Verteilungen und Kenngrößen in Abhängigkeit der dimensionslosen Zeit θ dargestellt, um den Vergleich zwischen unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten oder unterschiedlichen Reaktoren zu ermöglichen. θ beschreibt hierbei die Anzahl der Reaktorvolumina, welche durchströmt wurden in der Zeit t . Zu-

sätzlich gilt bei idealen Reaktoren, dass die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ gleich der die mittlere hydrodynamische Verweilzeit τ ist.

$$\theta = \frac{t}{\tau} = \frac{t}{\bar{t}} \quad (5.5)$$

Dimensionslos wird die Verweilzeitsummenverteilung $F(\theta)$ entsprechend zu:

$$F(\theta) = 1 - \exp(-\theta) \quad (5.6)$$

Abbildung 5.3 zeigt, dass die Verweilzeitverteilung für einen idealen Rührkessel $K = 1$ (K ist die Anzahl idealer Rührkessel) sehr breit ist und dass die Wahrscheinlichkeit am größten ist, dass ein Fluidelement sofort wieder aus dem Rührkessel austritt bei $\theta = 0$. Hier ist die Durchmischung innerhalb des Reaktors sehr gut. Das ist in einem realen Reaktor nicht möglich, da das Fluidelement trotz perfekter Durchmischung eine gewisse Zeitspanne für die Strecke zwischen Zulauf und Ablauf des Reaktors benötigt [108].

Ideales Strömungsrohr

Für den Fall des idealen Strömungsrohrs ($K = \infty$) ohne Wandhaftung und radial gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit wird das Eingangssignal $c_{\text{in}}(t)$ um die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ verschoben am Ausgang austreten (Abbildung 5.3). Normiert ergibt sich $F(\theta)$ zu:

$$F(\theta) = c_{\text{in}}(\theta - 1) \quad (5.7)$$

Dies bedeutet für diesen idealen Grenzfall ist der Rohrquerschnitt ideal durchmischt, aber es gibt keine Rückvermischung entlang der Rohrachse. In realen Strömungsrohren kommt es zum Beispiel durch die Wandhaftung oder Wirbelbildung zu Abweichungen von dem idealen Grenzfall.

Ideale Rührkesselkaskade

Die Abbildung des Strömungsverhaltens von realen Reaktoren kann durch die Verschaltung von idealen Rührkesseln abgebildet werden. Mathematisch ist die Modellierung durch das Rührkesselkaskadenmodell vergleichsweise einfach und erlaubt so eine leichte Berechnung realer Reaktoren [108].

Als Ersatzschaltung für den realen Reaktor wird das Volumen des Reaktors in K gleich große Teilvolumina, die sich alle wie ideale Rührkessel verhalten, aufgeteilt.

$$\tau = K \cdot \tau_K = \frac{V}{\dot{V}} \quad (5.8)$$

τ_K ist die mittlere hydrodynamische Verweilzeit des einzelnen Kessels. Die Massenbilanz für den Tracer in einem Kessel K lässt sich analog zu Gleichung 5.2 formulieren:

$$\frac{dc_{\text{Tracer},k}}{dt} = \frac{1}{\tau_K} (c_{\text{Tracer},k-1} - c_{\text{Tracer},k}) \quad \text{mit } c_{\text{Tracer},k}(t=0) = 0 \text{ und } k = 1, \dots, K. \quad (5.9)$$

Diese Massenbilanz wird für K Rührkesselreaktoren aufgestellt und ineinander eingesetzt, um sie für den letzten Kessel lösen zu können:

$$c_{\text{Tracer},K}(t) = c_{\text{Stufe}} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_K}\right) \sum_{k=1}^K \frac{\left(\frac{-t}{\tau_K}\right)^{k-1}}{(k-1)!} \right]. \quad (5.10)$$

Woraus sich direkt die Verweilzeitsummenverteilung für eine Rührkesselkaskade mit K Kesseln ergibt (Abbildung 5.3):

$$F(\theta) = 1 - \exp(-K\theta) \sum_{k=1}^K \frac{(K\theta)^{k-1}}{(k-1)!} \quad \text{mit} \quad \theta = \frac{t}{\tau_K}. \quad (5.11)$$

Gleichzeitig ist die dimensionslose Varianz für eine Verweilzeitsummenverteilung $F(\theta)$ nur von der Anzahl der Rührkessel K abhängig:

$$\bar{\sigma}_\theta^2 = \frac{1}{K}. \quad (5.12)$$

Bei Rührkesselkaskaden mit mehr als 50 Reaktoren kann man von einem Rohrreaktor ausgehen [108]. Das Kaskadenmodell eignet sich im gesamten Bereich der Modellparameter von $K = 1$ bis $K = \infty$ zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens von Reaktoren. Allerdings kann es bei geringen Werten von K zu Ungenauigkeiten oder Abweichungen führen, da nur ganzzahlige Werte von K zulässig sind [108].

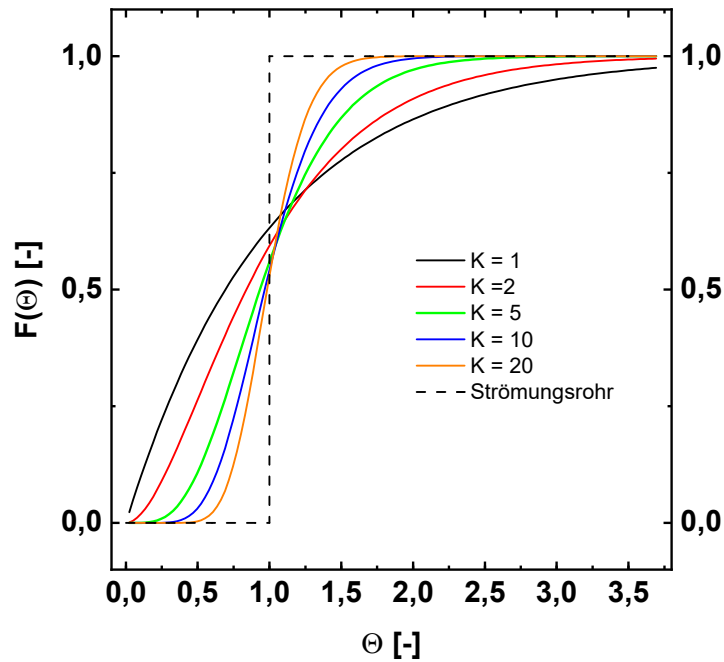


Abbildung 5.3: Verweilzeitsummenverteilung $F(\theta)$ für einen idealen Rührkessel ($K=1$), für ein ideales Strömungsrohr und ideale Rührkesselnkaskaden mit K Rührkesseln.

5.1.3 Experimentelle Bestimmung der Verweilzeit

In dieser Arbeit werden alle Verweilzeiten mit Hilfe eines Stufensignals als Eingangssignal vermessen. Hierfür wird zwischen einer niedrig konzentrierten $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,0}$ und einer hoch konzentrierten $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,1}$ Natriumsulfatlösung zu Beginn des Experiments umgeschaltet.

$$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,\text{in}}(t) = \begin{cases} c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,0} & t \leq 0 \\ c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,1} & t > 0 \end{cases} \quad (5.13)$$

Um die Verweilzeit in den Prototypen zu bestimmen, wird das Stufensignal in die Anodenkammer eingeleitet und das Antwortsignal am Ausgang der Anodenkammer gemessen (Gleichung 5.13). Als physikalische Messgröße wird die Leitfähigkeit gewählt, die durch unterschiedliche Salzkonzentrationen (Na_2SO_4) eingestellt werden kann und über die Versuchslaufzeit kontinuierlich am Reaktorausgang gemessen wird. Die Leitfähigkeit der wässrigen Natriumsulfatlösung kann direkt mit der Konzentration Natriumsulfat korreliert werden (Abbildung 8.9), sodass man den berechneten normierten Konzentrationsverlauf des Natriumsulfats über die Versuchsdauer zur Bestimmung der Verweilzeitsummenverteilung nutzen kann. Als niedrig konzentrierte Lösung wird eine Konzentration von $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,0} = 0,05 \text{ mol/L}$ gewählt und als hoch konzentrierte Lösung

die zehnfache Konzentration von $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,1} = 0,5 \text{ mol/L}$ (Abbildung 5.4).

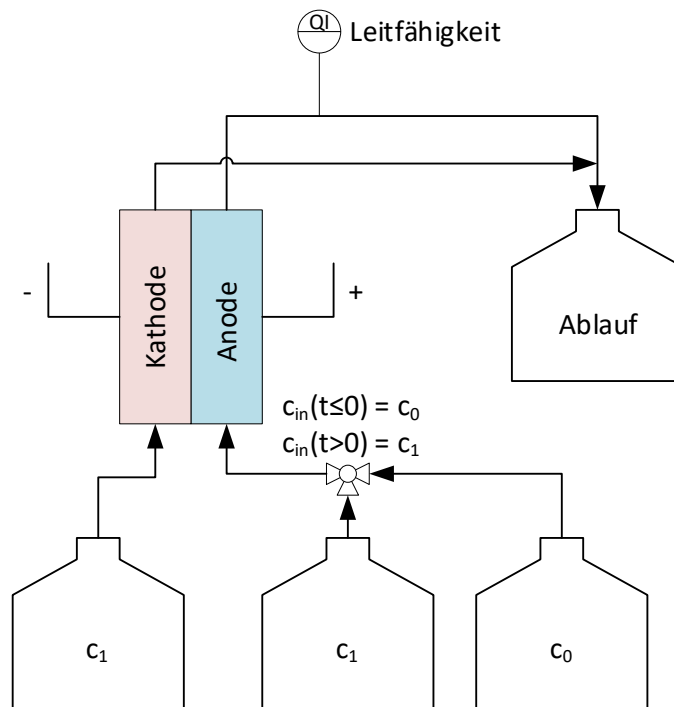


Abbildung 5.4: Experimenteller Aufbau zur Vermessung der Verweilzeit in den entwickelten Anodenkammern für die elektrochemische Kristallisation.

Zu Beginn jedes Versuchs wird zwischen den Tracerlösungen umgeschaltet (Gleichung 5.13) und das Antwortsignal vermessen. Zusätzlich wird vor der Vermessung der Verweilzeit in den Prototypen die Totzeit des Systems bestimmt. Hierzu wird auch ein Stufensignal aufgegeben, aber die Prototypen kurzgeschlossen, sodass die Verweilzeit der Peripherie bestimmt werden kann. Vom gemessenen Ausgangssignal $c(t)$ wird die vermessene Totzeit der Peripherie abgezogen, damit nur die Verweilzeit der zu vermessenden Anodenkammer in die weitere Berechnung einfließt. Alle Verweilzeiten werden mindestens doppelt vermessen. Das gemessene Antwortsignal entspricht, nach Normierung, direkt der Verweilzeitsummenverteilung $F(t)$:

$$F(t) = \frac{c(t) - c_0}{c_1 - c_0} = \frac{c_{\text{Tracer}}(t)}{c_{\text{Stufe}}} . \quad (5.14)$$

Anschließend lässt sich aus der Verweilzeitsummenverteilung $F(t)$ die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ berechnen, die für die Charakterisierung der Strömungsverhältnisse benötigt wird [108, 109]:

$$F(t) = \int_0^t E(t') dt' \quad \text{oder} \quad E(t) = \frac{dF}{dt} . \quad (5.15)$$

Aus der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ lässt sich wiederum die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ berechnen:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty E(t') t' dt'}{\int_0^\infty E(t') dt'} . \quad (5.16)$$

Die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ ist die Ableitung der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$. Für den Fall, dass es keine Totzonen oder Kurzschlussströmungen gibt, ist die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ gleich der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit τ . Dementsprechend gibt der Vergleich zwischen der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit τ und der mittleren Verweilzeit $\bar{t}$ Aufschluss über die reale Strömung in dem Reaktor.

Für diskrete Messwerte lassen sich die Integrale mittels Differenzen approximieren, was für die Berechnung der mittleren Verweilzeit $\bar{t}$ folgend Zusammenhang ergibt:

$$\bar{t} = \frac{\sum t \cdot \Delta c \cdot \Delta t}{\sum \Delta c \cdot \Delta t} . \quad (5.17)$$

Eine zusätzliche Größe zur Beurteilung der Strömung innerhalb des realen Reaktors ist die Varianz $\bar{\sigma}_t$ [108, 109]:

$$\bar{\sigma}_t^2 = \int_0^\infty (t - \bar{t})^2 E(t) dt \quad \text{oder} \quad \bar{\sigma}_t^2 = \frac{\sum t^2 \cdot \Delta c \cdot \Delta t}{\sum \Delta c \cdot \Delta t} - \bar{t}^2 . \quad (5.18)$$

Die Varianz $\bar{\sigma}_t$ gibt die Breite bzw. die Spreizung der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ an. Um die vermessenen Verweilzeitsummenverteilungen $F(t)$, die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ und die Varianz $\bar{\sigma}_t$ dimensionslos in Abhängigkeit von θ ausdrücken zu können, wird die Zeit t mit der vermessenen mittleren Verweilzeit $\bar{t}$ normiert:

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} . \quad (5.19)$$

Für die Verweilzeitsummenverteilungen $F(\theta)$ und die Varianz gilt dann:

$$F(\theta) = \frac{c_{\text{Tracer}}(\theta)}{c_{\text{Stufe}}} \quad \text{und} \quad \bar{\sigma}_\theta^2 = \frac{\bar{\sigma}_t^2}{t^2}. \quad (5.20)$$

Die gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen $F(\theta)$ werden anschließend mit Gleichung 5.11 mit variabler Anzahl Rührkessel K modelliert. Die Fehlerquadrate zwischen der modellierten und gemessenen $F(\theta)$ werden minimiert und die ganzzahlige Anzahl Rührkessel K , die am besten die gemessene Strömungsdynamik beschreibt, wird ermittelt. Für die nicht lineare Fehlerquadrat Minimierung wird MATLAB® benutzt. Zusätzlich werden die charakteristischen dimensionslosen Zeitpunkte θ_5 , θ_{50} und θ_{95} von $F(\theta)$ betrachtet, bei welchen jeweils die 5 %, 50 % und 95 % Schwelle der Verweilzeitsummenverteilungen erreicht worden sind. Diese Schwellenwerte geben Rückschlüsse auf die Symmetrie der Verteilung.

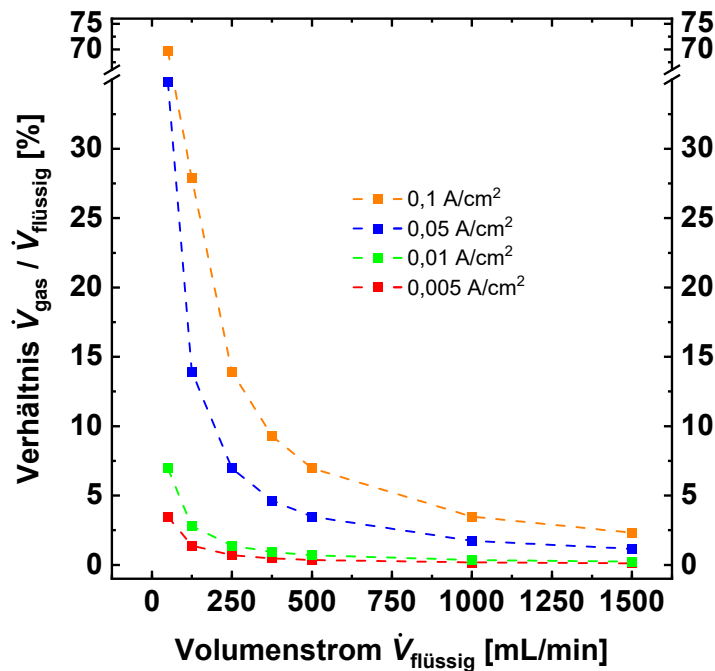


Abbildung 5.5: Berechnetes Verhältnis des durch die Wasserelektrolyse entstehenden Sauerstoffs $\dot{V}_{\text{gas}}$ bezogen auf den Eingangsvolumenstrom der Tracerlösung $\dot{V}_{\text{flüssig}}$ in der Anodenkammer.

Mit Hilfe dieser Methodik wird der Einfluss der Stromdichte, die den Volumenstrom des durch die Wasserelektrolyse produzierten Sauerstoffs in der Anodenkammer vorgibt, und des vorgegeben Volumenstroms Tracerlösung $\dot{V}$ auf die Strömungsdynamik untersucht. Die Stromdichte wird zwischen 0 A/cm² und 0,1 A/cm² variiert und der Volumenstrom der eingehenden Tracerlösung $\dot{V}$ zwischen 50 mL/min und 1,5 L/min eingestellt. Diese

Bereiche der Stromdichte und des Volumenstroms werden untersucht, weil sie sich für industrielle Anwendungen als bevorzugte Betriebsbereiche herausgestellt haben [39]. Der Volumenstrom wird hierbei aus typischen Eingangsgeschwindigkeiten in Elektrodialysemodule berechnet. Diese liegen zwischen 0,05 - 0,2 m/s und ergeben mit den verwendeten Schläuchen (Durchmesser 9,6 mm) den untersuchten Bereich der Volumenströme [39]. Zusätzlich wird der Abstand zwischen Membran und Anode durch die drei verschiedenen Prototypen auf 6 mm, 8 mm und 10 mm eingestellt und somit das Volumen der Anodenkammer entsprechend verändert. Diese Abstände sind untypisch für Elektrodialyseanwendungen, die deutlich geringere Kammertiefen aufweisen [39, 44], aber für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation notwendig sind, um die Bildung und das Wachstum von Kristallen in der Anodenkammer zu ermöglichen. Aus den verwendeten Volumenströmen und Prototypen ergeben sich Reynoldszahlen für einen durchströmten Spalt (Gleichung 5.21), die alle kleiner als 600 und damit im Bereich laminarer Strömungen liegen. Hierbei ist D_h der hydraulische Durchmesser und h die Spalthöhe, die bei den Prototypen 6 – 10 mm entspricht.

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot D_h}{\eta} \quad \text{mit} \quad D_h = 2 \cdot h \quad (5.21)$$

Um einen Eindruck dieser Parameter zu gewinnen ist in Abbildung 5.5 das berechnete Verhältnis aus Volumenstrom Sauerstoff zum Tracervolumenstrom abgebildet. Der Volumenstrom des entstehenden Sauerstoffs wird mit Hilfe des Faraday Gesetzes (Gleichung 2.34) berechnet. Bei hohen Stromstärken und niedrigen Tracervolumenströmen steigt das Verhältnis über 50 %. Hieraus wird ersichtlich, dass ein starker Einfluss der Betriebsbedingungen Stromdichte j und Eingangsvolumenstrom $\dot{V}$ auf die Strömungsdynamik in der Anodenkammer zu erwarten ist, und deshalb die Kenntnis der Strömungsverhältnisse essenziell zur Kontrolle der elektrochemischen Kristallisation ist.

5.1.4 Vermessung der Protonierungseffizienz

Zur Bewertung von elektrochemischen Stoffumwandlungen wird üblicherweise das Faraday Gesetz benutzt, mit dem der ideale Stoffumsatz einer elektrochemischen Reaktion in Abhängigkeit der eingetragenen Ladung berechnet wird (Gleichung 2.34). Für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation wird die benötigte Menge H^+ -Ionen zur Änderung der Dissoziation der Bernsteinsäure mit der idealen nach Faraday berechneten Menge durch Wasserspaltung produzierter H^+ -Ionen ins Verhältnis gesetzt (Gleichung 2.35). Dieser Quotient wird als Protonierungseffizienz definiert und zeigt an, ob unerwünschte Nebenreaktionen ablaufen und somit H^+ -Ionen nicht zur Protonierung der Bernsteinsäure

genutzt werden.

Nebenreaktionen können bei der Wasserelektrolyse durch Änderung der Betriebsbedingung, wie zum Beispiel Durchmischung oder Änderungen im pH-Wert und damit einhergehenden Änderungen in den Überpotentialen auftreten. Daher ist die Untersuchung der Protonierung der Bernsteinsäure mittels Wasserspaltung notwendig, um anschließend die optimalen Betriebsbedingungen für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation zu identifizieren. Zusätzlich können durch Untersuchungen zur Protonierungseffizienz auch Verluste von H^+ -Ionen aufgedeckt werden, wie zum Beispiel die Migration über die Kationenaustauschermembran.

Hierzu wird ein halber Liter Anolyt mit 0,3 mol/L Dinatriumsuccinat und 0,5 mol/L Natriumsulfat angesetzt. Dieser wird so lange bei einer definierten Stromdichte durch die jeweils eingesetzten Prototypen gepumpt, bis ein finaler pH-Wert von unter zwei erreicht ist. Dabei wird die Absenkung des pH-Werts im Vorlagebehälter des Anolyten und am Ausgang des Prototyps gemessen. Gleichzeitig werden kontinuierlich die eingetragene Ladung und Spannung ausgelesen. Anschließend wird die Protonierungseffizienz mittels Gleichung 2.35 berechnet.

5.2 Ergebnisse

Zu Beginn des folgenden Abschnitts wird die Verweilzeitverteilung in Abhängigkeit der Betriebsparameter Volumenstrom, Stromdichte sowie dem Designparameter Tiefe des Prototyps untersucht und evaluiert. Ziel ist die Identifizierung der geeigneter Betriebsbedingungen für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure. Um eine einheitliche Kristallgrößenverteilung zu erzielen ist eine möglichst enge Verweilzeitverteilung nötig, die man zum Beispiel in Strömungsrohrreaktoren erzielen kann. Alle Kristalle brauchen dieselbe Zeit durch den Reaktor und wachsen deshalb gleichmäßig an. Allerdings darf es während dieser Zeit nicht zu Keimbildungsevents kommen. Um Keimbildung bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation zu verhindern muss der pH-Gradienten an der Anode sehr klein gehalten werden (Kapitel 4). Dies ließe sich durch eine gute Durchmischung realisieren, welche man üblicherweise in idealen Rührkesselreaktoren findet. Die Ergebnisse der folgenden Untersuchungen sind ausschlaggebend dafür, wie die elektrochemische pH-Shift Kristallisation betrieben werden kann. Lassen sich die Strömungsbedingungen so einstellen, dass die Kristalle genau einmal in den Prototypen geführt werden und gleichzeitig genug Zeit für den Abbau der Übersättigung haben oder müssen die Kristalle mehrfach durch den Prototyp geleitet werden. Abschließend wird die Vermessung der Protonierungseffizienz vorgestellt und diskutiert, um geeignete Betriebsbedingungen für die effiziente Protonierung der Bernsteinsäure zu identifizieren.

5.2.1 Verweilzeitverteilung

Ausgewählte Ergebnisse der experimentellen Verweilzeitverteilungsuntersuchungen für die drei Anodenkammern mit einer Tiefe von 6 mm, 8 mm und 10 mm sind im Folgenden dargestellt. Ziel der Untersuchungen ist es, den Einfluss der Betriebsbedingungen Stromdichte j und Eingangsvolumenstrom $\dot{V}$ auf die Verweilzeitverteilung in den drei Prototypen zu ermitteln und hierdurch geeignete Betriebsbedingungen für die elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure zu identifizieren.

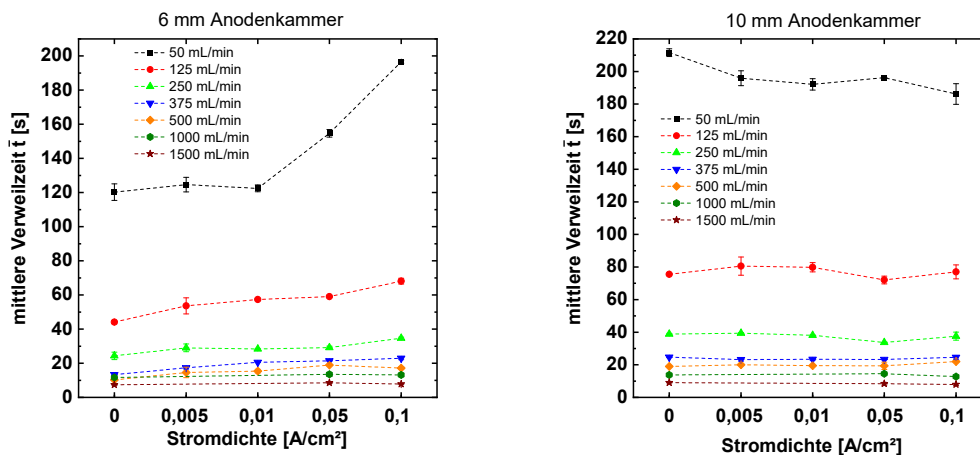


Abbildung 5.6: Einfluss der Stromdichte und des Eingangsvolumenstroms auf die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ in der 6 mm (links) und der 10 mm tiefen Anodenkammer (rechts).

In den Abbildungen 5.6 und 8.15 sind die mittleren Verweilzeiten abzüglich der Totzeiten (Tabelle 8.4), die zur Nominierung der Verweilzeitsummenverteilungen benötigt werden, aufgetragen. Die mittlere Verweilzeit in allen Anodenkammern sinkt mit zunehmendem Volumenstrom. Außerdem ist die mittlere Verweilzeit, wenn es keine Gasblasen im System gibt, für die Kammer mit dem kleinsten Volumen (6 mm) am geringsten und steigt mit dem Volumen der Kammern an. Auffällig ist bei der 6 mm tiefen Anodenkammer, dass die mittlere Verweilzeit mit steigender Stromdichte ansteigt. Dies deutet darauf hin, dass durch die an der Anode entstehenden Gasblasen eine der Hauptströmungsrichtung entgegengesetzter Flüssigkeitsstrom oder Wirbel an der gegenüberliegenden Membran entsteht, der die flüssige Phase insgesamt abbremst [110, 111]. Das Auftreten dieser Verwirbelung lässt sich laut Alexiadis et al. [110] durch die Stromdichte beeinflussen. Eine geringe Stromdichte mit der einhergehenden niedrigen Gasblasenproduktion führt zu einem Gasblasenvorhang unmittelbar vor der Anode. Dieser Vorhang führt zu einer vertikalen Beschleunigung in Anodennähe und einem Abbremsen der Lösung auf der gegenüberliegenden Seite der Kammer (in der Nähe der Membran). Bei hohen Stromdichten bildet sich dieser Gasblasenvorhang nicht mehr aus. Stattdessen kommt es zur Ausbildung von Wirbeln, die an der Anode aufsteigen und auf der gegenüberliegenden

Seite entgegen der Hauptströmungsrichtung wieder absinken [110]. Diese Verwirbelungen könnten ein Grund für die steigende mittlere Verweilzeit sein. Bei tieferen Anodenkammer von 8 mm (Abbildung 8.15) und 10 mm (Abbildung 5.6) tritt die Erhöhung der mittlerer Verweilzeit durch die Stromdichte nicht auf. Grund hierfür könnte sein, dass die Kammer entsprechenden größere Volumina haben und somit dieselbe Stromdichte zu einem geringeren Volumenstromverhältnis Gas zu flüssig führt. Bei den tieferen Anodenkammern ist die mittlere Verweilzeit annähernd konstant für den jeweiligen Volumenstrom der flüssigen Phase.

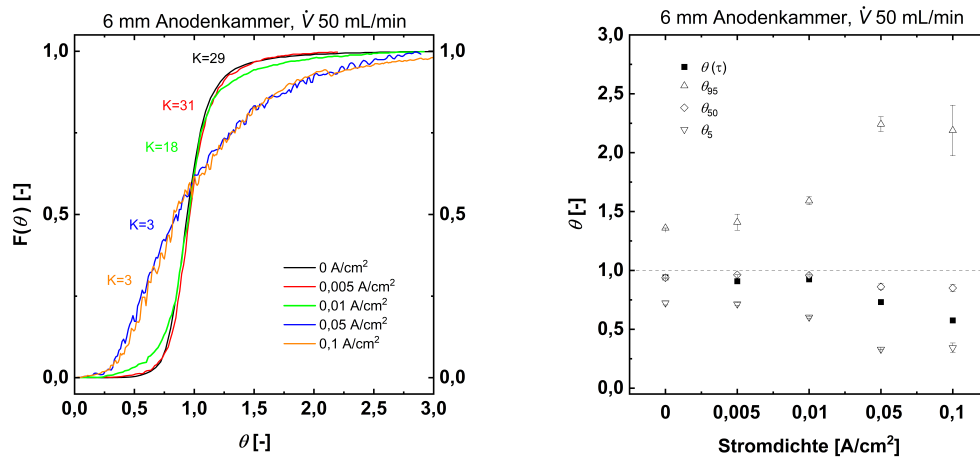


Abbildung 5.7: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 50$ mL/min. Links sind repräsentative Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

Die Abbildungen 5.7, 5.8 und 8.14 zeigen links die Verweilzeitsummenverteilungen für Stromdichten zwischen 0 A/cm² und 0,1 A/cm² sowie rechts die dazugehörige normierte hydrodynamische Verweilzeit $\theta(\tau)$ (Gleichung 5.22) und die charakteristischen dimensionslosen Zeiten, an welchen die Schwellenwerte 5 %, 50 % und 95 % der Verweilzeitsummenfunktion $F(\theta)$, für die 6 mm tiefe Anodenkammer erreicht werden.

$$\theta(\tau) = \frac{\tau}{t} \quad (5.22)$$

Bei langsamer Durchströmung der Anodenkammer mit 50 mL/min zeigt sich (Abbildung 5.7), dass die Durchmischung innerhalb der 6 mm tiefen Anodenkammer mit steigender Stromdichte zunimmt. Ohne Stromfluss und bei geringen Stromdichten bis zu 0,01 A/cm² lässt sich die Strömung durch eine Rührkesselskaskade mit mehr als 18 idealen Rührkesseln approximieren. Bei höheren Stromdichten von 0,05 A/cm² und 0,1 A/cm²

nähert sich die Strömung innerhalb der Anodenkammer einem idealen Rührkessel an. Die Leitfähigkeit steigt deutlich früher an als bei den Versuchen mit niedriger Stromdichte. Außerdem lässt sich an den größeren Schwankungen im normierten Ausgangssignal erkennen, dass das große Volumenstromverhältnis ($> 30\%$ - Abbildung 5.5), das durch die Wasserelektrolyse entsteht, die Messungen der Leitfähigkeitssonde beeinflusst. Zusätzlich erkennt man eine deutliche Aufweitung der Verweilzeitverteilung und der charakteristischen Schwellenwerte mit zunehmender Stromdichte, was auf eine stärkere Durchmischung hinweist. Dies deutet zusätzlich auf die Entstehung von Verwirbelungen hin [110]. Auffällig ist, dass bei allen Verteilungen mehr Zeit zwischen dem θ_{50} und θ_{95} als zwischen θ_5 und θ_{50} vergeht. Zusätzliche weist dies auf Nichtidealitäten, wie zum Beispiel Wirbel oder Totzonen, hin [108, 112]. Der 50 % Schwellenwert θ_{50} liegt bei niedrigen Stromdichten knapp unterhalb der normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit und bei hohen Stromdichten wird der Schwellenwert früher erreicht, was zusätzlich auf stärkere eine Durchmischung hindeutet.

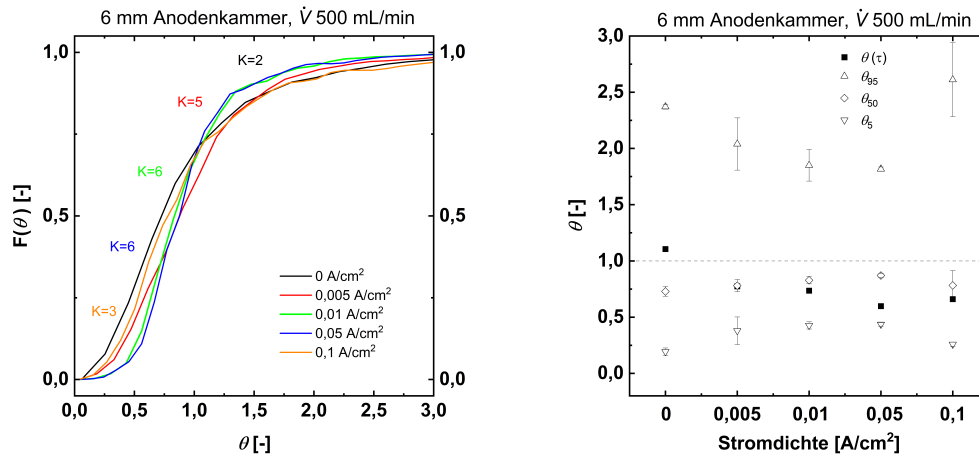


Abbildung 5.8: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 500$ mL/min. Links sind repräsentative Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit gefitteten Kesseln einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

Insgesamt ist die vermessene normierte mittlere Verweilzeit, gestrichelte Linie bei $\theta = 1$, größer als die normierte mittlere hydrodynamische Verweilzeit $\theta(\tau)$. Dies zeigt, dass die Lösung langsamer durch die Anodenkammer fließt, als man durch die ideale Abschätzung von τ erwarten würde. Die größeren Stromdichten von 0,05 A/cm² und 0,1 A/cm² verstärken diesen Effekt. Dies ist ein zusätzliches Indiz dafür, dass es durch die zunehmende Gasproduktion zu Verwirbelungen kommt, welche die flüssige Phase insgesamt abbremst [110].

In den Abbildungen 5.8 sind die Ergebnisse für die 6 mm Anodenkammer bei einem

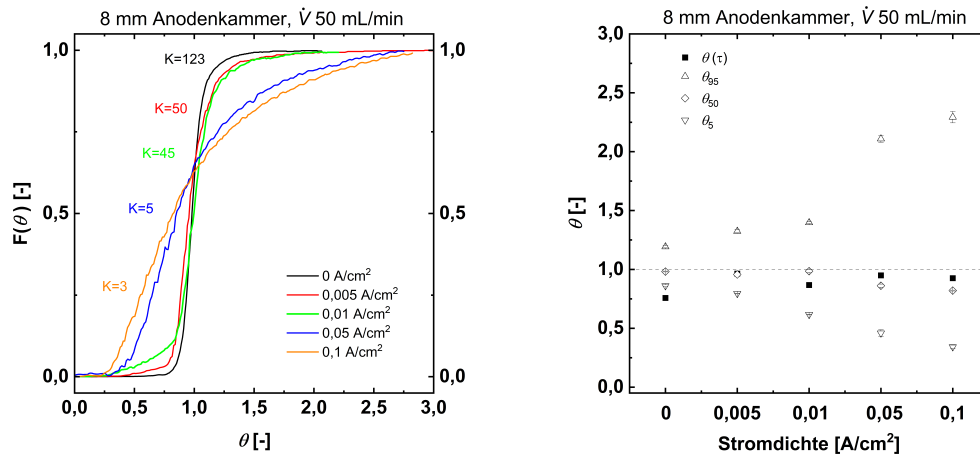


Abbildung 5.9: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 50 \text{ mL/min}$. Links sind repräsentative Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

Tracervolumenstrom von 500 mL/min dargestellt. Der erhöhte Volumenstrom führt dazu, dass die Durchmischung über den gesamten Bereich der untersuchten Stromdichten deutlich stärker ist als bei 50 mL/min (Abbildung 5.7). Die Strömungsbedingungen in der Anodenkammer ändern sich nicht mehr stark mit der aufgegebenen Stromdichte. Die vermessenen Verweilzeiten ohne Strom bilden hier die Ausnahme. Die Verweilzeitsummenverteilung steigt mit Versuchsbeginn an und führt so zu einer Rührkesselanzahl von zwei. Daraus lässt sich schließen, dass es auch ohne Gasblasen zu einer guten Durchmischung in der Anodenkammer kommt. Dies lässt sich durch den zehnfach größeren Volumenstrom der flüssigen Phase erklären, der zu einer Verringerung des Gasphasenanteils führt, da die Menge des entstehenden Sauerstoffs konstant bleibt, aber der Tracervolumenstrom verzehnfacht wird (Abbildung 5.5). Das maximale Volumenstromverhältnis wird bei 0,1 A/cm^2 erreicht und beträgt ca. 7 %. Somit ist der Einfluss der Gasblasen auf die Strömungsbedingungen entsprechend reduziert. Die sehr geringe Anzahl an Rührkesseln zur Approximation der Tracerversuche ohne Strom lässt sich durch den sehr frühen Anstieg in der Leitfähigkeit erklären. In diesem Fall fließt die Lösung schneller als erwartet durch die Anodenkammer ($\theta(\tau) > 1$). Sobald der Strom angeschaltet wird, ist die mittlere hydrodynamische Verweilzeit kleiner als die vermessene mittlere Verweilzeit, genau wie bei dem geringeren Volumenstrom von 50 mL/min. Bemerkenswert ist, dass sich die Durchmischung in dem 6 mm Prototyp bei einem Volumenstromverhältnis zwischen ein und drei %, entspricht in bei 500 mL/min den Stromdichten zwischen 0,01 A/cm^2 und 0,05 A/cm^2 , verschlechtert. In diesem Bereich des Gasphasenanteils werden enge Verweilzeitverteilungen für alle Volumenströme gemessen (Abbildungen 8.10, 8.11 und 5.8),

was darauf hindeutet, dass die Gasblasenentwicklung nicht generell die Durchmischung verstärkt. Dies deckt sich mit dem in der Literatur beschriebenen Übergangsbereich, in dem es keinen Gasblasenvorhang an der Anode gibt, sich aber auch noch keine Wirbel in der Elektrolysekammer ausgebildet haben [110, 111]. Allerdings sieht man keinen Einfluss der Gasblasen auf die vermessenen Verweilzeitsummenverteilungen für die Volumenströme 1 L/min und 1,5 L/min (Abbildungen 8.13 und 8.14).

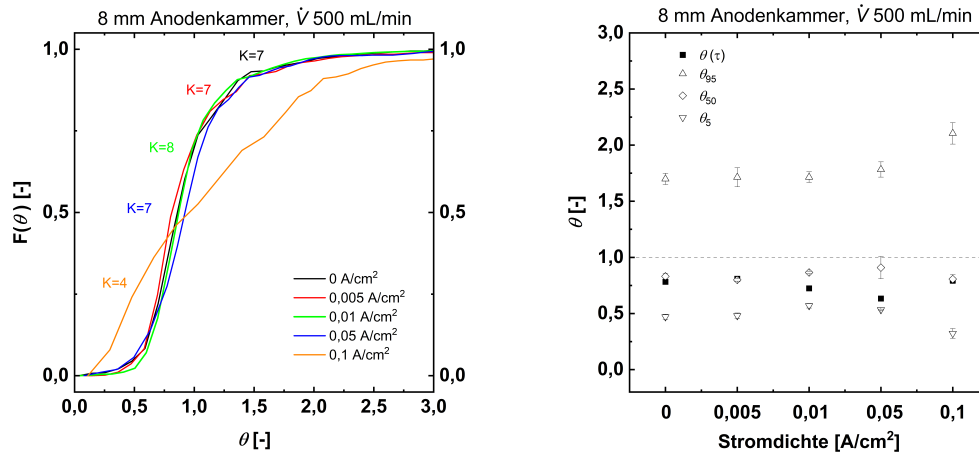


Abbildung 5.10: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 500$ mL/min. Links sind repräsentative Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

Die 8 mm tiefe Anodenkammer verhält sich bei niedrigen Tracervolumenströmen von 50 mL/min und kleinen Stromdichten wie ein ideales Strömungsrohr, $K > 50$ (Abbildung 5.9). Erst bei größeren Stromstärken von 0,05 A/cm² und 0,1 A/cm² zeigen die vermessenen Verweilzeitverteilungen eine stärkere Durchmischung, die durch die Aufweitung der Verteilung und den frühen Anstieg von $F(\theta)$ mit steigender Stromdichte deutlich zu erkennen ist. Also führt die Gasphase erst ab einem bestimmten Volumenstromverhältnis zu einer stärkeren Durchmischung, wie von Alexiadis et al. [110] simulativ vorhergesagt. Die vermessene mittlere Verweilzeit liegt bei allen Versuchen, bei denen Strom geflossen ist, sehr nah an der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit, genau wie auch der 50 % Schwellenwert θ_{50} . Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Strömungsbedingungen in der 8 mm tiefe Anodenkammer stark verändern und durch die Stromstärke einstellen lassen. Der Vergleich zwischen vermessener $\theta = 1$ und normierter hydrodynamischer Verweilzeit $\theta(\tau)$ zeigt, dass die Tracerlösung in der Zelle langsamer ist als ideal berechnet. Allerdings nimmt der Unterschied zwischen diesen zwei Verweilzeiten mit der Stromdichte ab, und bei hohen Stromdichten ist die gemessene Verweilzeit der idealen sehr nah. Dies zeigt, dass in der 8 mm tiefen Anodenkammer die Lösung durch höhere

Gasphasenanteile beschleunigt wird.

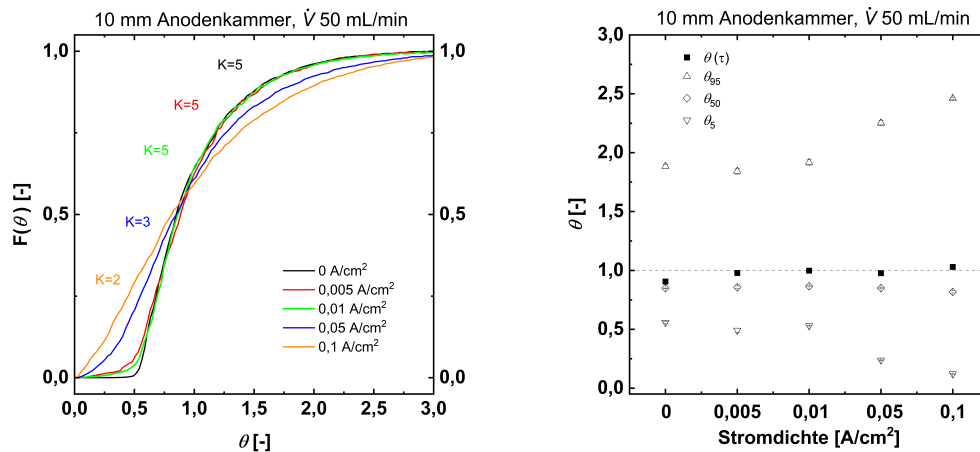


Abbildung 5.11: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitverteilung in der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 50$ mL/min. Links sind repräsentative Verweilzeitverteilungen zusammen mit gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

Bei einem höheren Tracervolumenstrom von 500 mL/min zeigen die Strömungsbedingungen in der 8 mm tiefen Anodenkammer keine große Abhängigkeit von der Stromdichten (Abbildung 5.10). Ähnlich wie bei der dünneren Anodenkammer (Abbildung 5.8) dominiert die durch den höheren Volumenstrom aufgeprägte Strömung, und der relativ geringe Gasphasenanteil erhöht die Durchmischung nicht mehr so deutlich. Trotzdem sieht man durch die Aufweitung der Verweilzeitverteilung und der geringeren Anzahl idealer Rührkessel, dass die Durchmischung bei einer Stromdichte von 0,1 A/cm² erhöht wird (Abbildungen 5.10).

In Abbildung 5.11 sind die Ergebnisse der Verweilzeituntersuchungen für die 10 mm Anodenkammer dargestellt. Es lässt sich ein geringer Einfluss der Stromdichte auf die Breite der Verweilzeitverteilung erkennen. Insgesamt ist die Durchmischung selbst ohne Gasblasen hoch, und die Verweilzeitverteilungen zeigen eine große Aufweitung. Die Strömungsbedingungen in der 10 mm tiefen Anodenkammer, mit einem Abstand zwischen Membran und Elektrode von 10 mm, weist bei einem Volumenstrom von 50 mL/min und niedrigen Stromdichten gute Durchmischung auf und unterscheidet sich dadurch von den beiden zuvor untersuchten Anodenkammern (Abbildungen 5.7 und 5.9), die typische Charakteristika eines idealen Strömungsrohr zeigen. Der größere Abstand zwischen Membran und Anode scheint die Durchmischung in der Anodenkammer zu fördern. Die berechnete hydrodynamische Verweilzeit τ stimmt für die 10 mm Anodenkammer sehr gut mit den vermessenen mittleren Verweilzeiten überein. Der höhere Gasphasenanteil beschleunigt die Tracerlösung, sodass bei hohen Stromdichten und entsprechend hohen

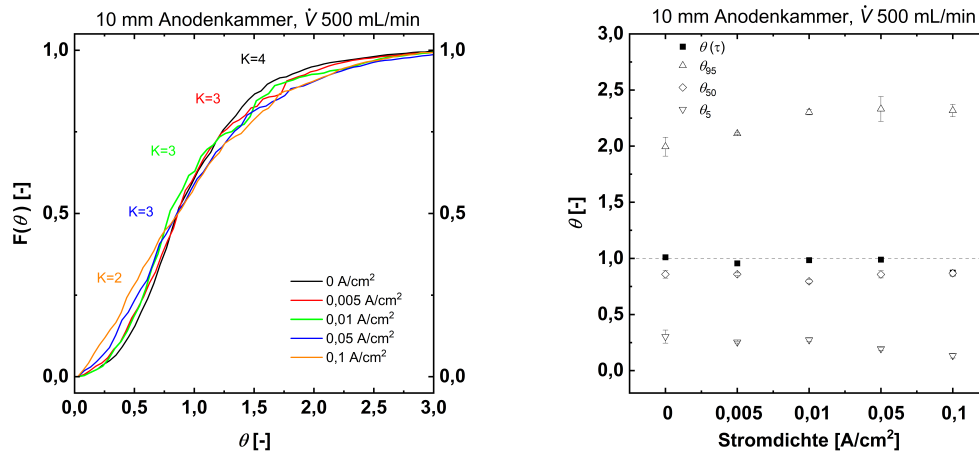


Abbildung 5.12: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 500$ mL/min. Links sind repräsentative Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

Gasphasenanteilen $\theta(\tau)$ größer als eins ist und zeigt, dass die Lösung schneller aus der Anodenkammer austritt als ideal berechnet.

Die Abbildung 5.12 zeigt die Verweilzeitsummenverteilungen und die charakteristischen Schwellenwerte für die 10 mm Anodenkammer bei einem Tracervolumenstrom von 500 mL/min. Die Erhöhung des Volumenstroms führt wie auch bei den dünneren Anodenkammern zu besserer Durchmischung. Der Einfluss der Gasblasen ist durch den geringeren Gasphasenanteil kaum noch zu erkennen. Die Verweilzeitsummenverteilungen unterscheiden sich für die verschiedenen Stromdichten nur wenig, genauso wie die charakteristischen Werte der Verteilungen. Insgesamt ist die tiefe Anodenkammer bei hohen Durchflussgeschwindigkeiten gut durchmischt.

Bei Volumenströmen größer als 500 mL/min sind alle drei Anodenkammern sehr gut durchmischt ($K \leq 2$), und es lässt sich keine Abhängigkeit der Durchmischung von der Stromstärke mehr erkennen (Abbildungen 8.14, 8.20 und 8.25). Diese Volumenströme sind nötig, um sicher zu stellen, dass die Kristalle wieder aus dem Prototyp ausgetragen werden. Um die elektrochemische Kristallisation gut kontrollieren zu können, sind große Übersättigungen, die Keimbildungsevents hervorrufen, unerwünscht. Daher sollte die Lösung in der Anodenkammer möglichst gut durchmischt sein. Die Untersuchungen der Verweilzeit in den drei Anodenkammern haben ergeben, dass die Durchmischung bei hohen Eingangsvolumenströmen $\dot{V} > 500$ mL/min gut ist. Das bedeutet: für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure sind große Volumenströme erwünscht, um die Übersättigung möglichst schnell in der Anodenkammer zu verteilen.

Bei den hohen Volumenströmen ist der Einfluss der Gasphase auf die Strömung gering, da das Volumenstromverhältnis Gas zu Flüssig bei den angelegten Stromdichten klein wird. Das heißt, die Durchmischung durch die Gasphase wird verringert aber die Durchmischung wird durch den hohen Volumenstrom der flüssigen Phase realisiert. Gleichzeitig bedeuten diese hohen Volumenströme, dass nur kurze Verweilzeiten in dem Prototyp realisiert werden können. Daher muss die Suspension mehrfach an der Anode vorbeigeführt werden, um den pH-Wert bis ins saure zu verringern und die maximale Ausbeute in der Kristallisation zu ermöglichen.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die mittlere Verweilzeit der Kristalle, wenn keine Wasserelektrolyse stattfindet, sehr ähnlich der Verweilzeit der flüssigen Phase ist (Anhang - Kapitel 8.6). Üblicherweise wird für kleine Kristalle angenommen, dass sie keinen Einfluss auf die Strömung in Kristallisationsapparaten haben [102, 107]. Da bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation durch starke Keimbildung zu erwarten ist, dass der Anteil an Feinkorn immer relativ groß ist, wird die Strömung sehr wahrscheinlich nur gering von der kristallinen Phase beeinflusst. Hinzu kommt, dass der Feststoffanteil aufgrund der biotechnologischen Produktion der Startlösung und der Restlöslichkeit von Bernsteinsäure für Kristallisationsprozesse insgesamt relativ gering sein wird (Kapitel 4). Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass hohe Stromdichten und entsprechend hohe Sauerstoffblasenproduktion den Kristallaustrag aus der Anodenkammer beschleunigen, weil sich die Kristalle an der Gasblasenoberfläche anlagern und mit den Gasblasen beschleunigt werden (Abbildung 8.28).

5.2.2 Protonierungseffizienz

In Abbildung 5.13 ist der pH-Wert Verlauf, gemessen im Vorlagebehälter des Anolyten und direkt am Ausgang der Anodenkammer, für die elektrochemische Ansäuerung in dem 10 mm tiefen Prototyp bei 30 °C und einem Volumenstrom von 500 mL/min dargestellt. Der pH-Wert am Anodenausgang liegt während des Versuchs knapp unterhalb des pH-Werts des Anolyten im Vorlagebehälter. Das war zu erwarten, da der Anolyt angesäuert wird, während er durch die Anodenkammer geführt wird. Je kürzer also die Verweilzeit in der Anodekammer, desto geringer auch die Differenz des pH-Werts zwischen Vorlagenbehälter und Anodekammer-Ausgang (Abbildungen 8.29 und 8.29). Außerdem lässt sich in den pH-Wert Verläufen sehr gut der Pufferbereich der Bernsteinsäure zwischen pH = fünf und pH = drei erkennen. Die maximale pH-Wert Differenz im Pufferbereich liegt bei weniger als 0,1 pH-Wert Einheiten. Für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation bedeutet dies, dass bei hohen Volumenströmen keine großen pH-Wert Differenzen zwischen Ein- und Auslass der Anodenkammer aufgebaut werden. Durch höhere Konzentration der Bernsteinsäure bei der Kristallisation wird die pH-Wert Differenz nochmals

geringer ausfallen.

Für die Berechnung der Effizienz wird, der im Vorlagebehälter gemessene pH-Wert benutzt. Die η_{el} (Gleichung 2.35) beträgt für den in Abbildung 5.13 gezeigten Versuch 88,52 %. Also gehen mehr als 10 % der produzierten H^+ -Ionen in Nebenreaktionen oder anderen Senken, z.B. Migration über die Membran, verloren.

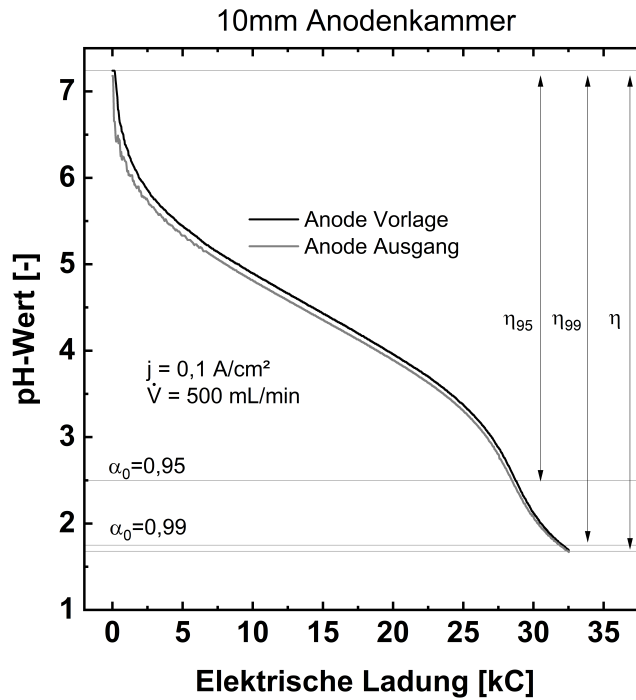


Abbildung 5.13: Elektrochemische Ansäuerung von einem halben Liter Bernsteinsäurelösung mit 0,3 mol/L Bernsteinsäure bei 10 °C und einem Volumenstrom von 500 mL/min in der 10 mm tiefen Anodenkammer. Die horizontalen Linien markieren die pH-Werte, bei welchen der Dissoziationsgrad α_0 95 % und 99 % erreicht, sowie Start und End pH-Wert.

Zur genaueren Untersuchung dieser Verluste lassen sich Teileffizienzen für bestimmte pH-Wert Bereiche des Experiments definieren. Die Protonierungseffizienz der elektrochemischen Ansäuerung bis zum unteren Ende des Pufferbereichs der Bernsteinsäure, wenn 99 % protoniert sind, lässt sich durch (Abbildung 5.13)

$$\eta_{el,99} = \frac{n_{H^+,Diss,99}}{n_{H^+,el}} = \frac{n_{SA} \cdot (2\Delta\alpha_0 + \Delta\alpha_1)}{n_{H^+,el}} \quad (5.23)$$

beschreiben. Hierbei wird der Dissoziationsgrad am unteren Ende des Pufferbereichs $\alpha_{0,1} = f(\alpha_0 = 0,99)$ an dem $pH = pK_{SA,1} - 2 = 1,78$ berechnet. Die Teileffizienz $\eta_{el,99}$ beträgt für den in Abbildung 5.13 gezeigten Versuch 89,74 %. Dies zeigt, dass H^+ -Ionen im Pufferbereich der Bernsteinsäure an Nebenreaktionen verloren gehen. Eine naheliegen-

de Senke für freie H^+ -Ionen ist der pH-Wert (Gleichung 2.4). Durch die logarithmische Natur des pH-Werts beträgt die benötigte Stoffmenge H^+ -Ionen für die Änderung des pH-Werts von 7,23 auf 1,78 für einen halben Liter Lösung nur $8,3 \cdot 10^{-3}$ mol, was weniger als 3 % der elektrochemisch produzierten H^+ -Ionen sind. Hierbei beträgt die benötigte H^+ -Ionen für die halbe pH-Stufe von $pH = 2,28$ auf 1,78 zu schon $5,7 \cdot 10^{-3}$ mol. Dies soll zeigen, dass die Änderung des pH-Werts erst unterhalb von ca. $pH = 2,5$ eine signifikante H^+ -Ionen Senke wird.

Zusätzlich können H^+ -Ionen aufgrund des Konzentrationsunterschieds zwischen Anoden und Kathodenkammer über die Kationenaustauschermembran migrieren. Allerdings ist die Migration über die Membran sehr viel langsamer als die Produktionsrate der H^+ -Ionen und die Dissoziationsreaktionen (Anhang Abbildung 8.29).

Eine weitere mögliche Senke für H^+ -Ionen ist der Hintergrundelektrolyt Natriumsulfat, der im sauren Bereich zu Schwefelsäure protonieren kann. Die Dissoziationskonstante für Na_2SO_4 und $NaHSO_4$ liegt bei $25^\circ C$ und moderaten Ionenstärken bei $pK = 0,72$ [113], was bedeutet, dass unterhalb von $pH = 2,5$ signifikante Menge H^+ -Ionen von Natriumsulfat aufgenommen werden können [113]. Die Teileffizienz für die Protonierung von 95 % der Bernsteinsäure ($pH = 2,5$) $\eta_{el,95}$ beträgt 97,75 %. Dies zeigt, dass die Verluste erst auftreten, sobald man in die Nähe von $pH = 2,5$ gelangt. Um also möglichst effizient die Bernsteinsäure zu protonieren darf der pH-Wert nicht unterhalb von 2,5 abgesenkt werden.

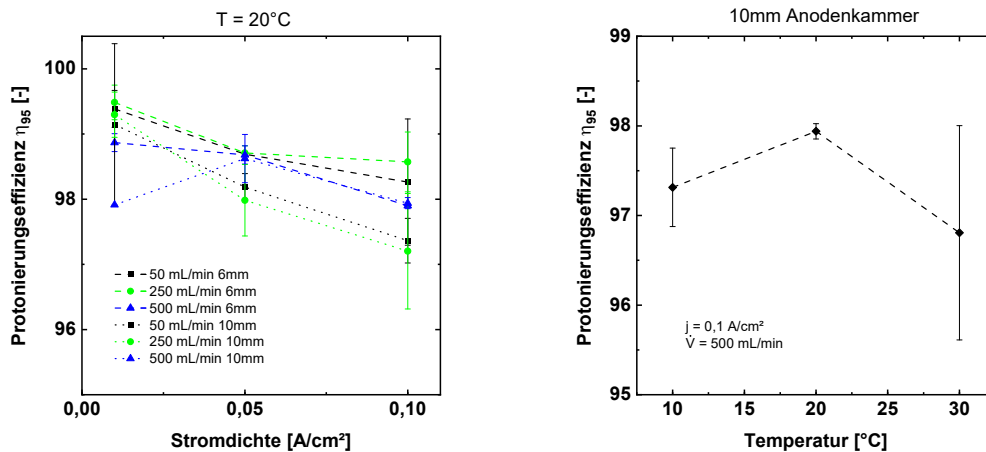


Abbildung 5.14: Einfluss der Temperatur, Stromdichte, Volumenstrom und Anodenkammertiefe auf die Protonierungseffizienz von Bernsteinsäure.

Darauf aufbauend ist der Einfluss der Stromdichte, des Volumenstroms und der Tiefe der Anodenkammer auf $\eta_{el,95}$ in der linken Abbildung 5.14 dargestellt. Mit steigender Stromstärke sinkt $\eta_{el,95}$ leicht ab. Die höhere Stromdichte von $j = 0,1 A/cm^2$ führt entsprechend zu einer höheren Spannung, was eventuell zu Nebenreaktionen führen kann

und die kleinen Verluste erklären könnte. Gleichzeitig nimmt mit der Tiefe der Anodenkammer die Teileffizienz ab. Auch durch die Vergrößerung des Elektrolytspalts kommt es zu höheren Spannungen, wodurch Nebenreaktionen hervorgerufen werden können. In der rechten Abbildung 5.14 ist der Einfluss der Temperatur auf $\eta_{el,95}$ dargestellt. Durch die Erhöhung der Betriebstemperatur steigt die Leitfähigkeit im Elektrolyten, sodass die Spannung sinkt, wodurch evtl. auftretende Nebenreaktionen unterdrückt werden und eine Steigung der Effizienz zu erwarten ist. Allerdings zeigen die Messungen keinen klaren Trend der Effizienz mit der Temperatur. Dies könnte an einer Verschiebung der Dissoziationskonstanten mit der Temperatur liegen [33, 34], was den Nenner in Gleichung 5.23 beeinflusst. Insgesamt haben alle untersuchten, für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation wichtigen Betriebsparameter keinen großen Einfluss auf die Protonierungseffizienz. Diese ($\eta_{el,95}$) liegt für den untersuchten Bereich der Betriebs- und Designparameter immer oberhalb von 95 % und ist damit sehr zufriedenstellend.

5.3 Zwischenfazit: Charakterisierung des Prototyps

Die drei untersuchten Tiefen der Anodenkammer unterscheiden sich teilweise stark in den vermessenen Verweilzeitverteilungen. Je tiefer der Prototyp und das damit steigende Volumen der Anodenkammer, desto höher muss die Stromstärke gewählt werden, um durch die Gasblasen eine Durchmischung zu erreichen. Alle drei Prototypentiefen zeigen, dass sich bei hohen Stromdichten eine gute Durchmischung in der Anodenkammer einstellt. Allerdings hat der Eingangsvolumenstrom den größten Einfluss auf die Durchmischung. Wenn der Volumenstrom größer als 500 mL/min ist, lässt sich die Verweilzeitverteilung durch wenige ideale Rührkessel abbilden, was auf eine gute Durchmischung in den Prototypen hindeutet. Das bedeutet für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation zum einen, dass Konzentrationsgradienten klein gehalten werden und so potenziell Keimbildung verringert werden kann und zum anderen, dass die Suspension aufgrund der kurzen Verweilzeiten mehrfach an der Anode vorbeigeführt werden muss, um den finalen pH-Wert der Kristallisation zu erreichen.

Zusätzlich wurde die Protonierung des Bernsteinsäure in den Prototypen untersucht, wodurch während der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation die Triebkraft für den Prozess aufgebaut wird. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Parameter Temperatur, Volumenstrom und Tiefe des Prototyps keinen signifikanten Einfluss auf die Effizienz der Protonierung haben. Allerdings kommt es zu Verlusten in der Effizienz kommt, sobald der pH-Wert des Anolyts den Pufferbereich der Bernsteinsäure verlässt. Wird der Anolyt pH-Werte kleiner als zwei, kommt es zu Effizienzverlusten aufgrund

der Pufferwirkung von Schwefelsäure und Natriumsulfat. Zusätzlich benötigt das weitere Absenken des pH-Werts aufgrund seiner logarithmischen Natur deutlich mehr H^+ -Ionen, wodurch weiter Verluste auftreten.

Insgesamt konnte durch die Charakterisierung des Prototyps ein Betriebsfenster für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure identifiziert werden. Hohe Volumenströme sind günstig, um starke Gradienten sowie die Sedimentation der erzeugten Kristalle zu verhindern. Gleichzeitig sollte der pH-Wert nicht unter 2,5 absinken, um eine möglichst hohe Elektroneneffizienz zu erreichen.

6 Elektrochemische pH-Shift Kristallisation im Prototyp

Im Folgenden wird der in Kapitel 5 charakterisierte Prototyp für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation bei relevanten Betriebsbedingungen (Stromdichte, Temperatur und Volumenstrom) mittels statistischer Versuchsplanung untersucht und die Kristallisation in dem gesamtheitlichen Prozesskonzept zur Produktion von biotechnologisch hergestellter Bernsteinsäure in Richtung kontinuierliche Betriebsweise weiterentwickelt. Ziel der Untersuchungen ist es, optimale Betriebsbedingungen für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure in den gewählten Grenzen der Betriebsparameter zu identifizieren und das Potential der Trenntechnik unter diesen Bedingungen zu diskutieren. Darauf aufbauend wird eine Handreichung zum Betrieb der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure gegeben.

Teile der gezeigten experimentellen Daten aus dem statistischen Versuchsplan sind in der Veröffentlichung [66] „Evaluation of a Prototype for Electrochemical pH-Shift Crystallization of Succinic Acid“ in Materials von Kocks C., Wall D., und Jupke A. bereits vorgestellt worden.

6.1 Material und Methoden

Zu Beginn des Kapitels werden die unterschiedlichen untersuchten Betriebsmodi der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation vorgestellt. Anschließend wird die Wahl des verwendeten statistische Versuchsplan erläutert und dieser präsentiert. Dazu werden relevante Grundlagen zur Erstellung und Auswertung eines statistischen Versuchsplans eingeführt.

6.1.1 Elektrochemischer pH-Shift Kristallisationsprozess

Abbildung 6.1 zeigt die elektrochemische pH-Shift Kristallisation eingebettet in den elektrifizierten Aufarbeitungsprozess für Bernsteinsäure [64, 66]. Nach der Zellabtrennung (1) wird die Fermentationsbrühe in den Vorlagebehälter für den Anolyten (3) eingeleitet.

Gleichzeitig wird der Anolyt aus der Anodenkammer in den Vorlagebehälter rückgeführt. Durch Zugabe der pH-neutralen Fermentationsbrühe und des Anolyts, die durch Wasserspaltung (Gleichung 2.2) in der Anodenkammer angesäuert wird, kann der pH-Wert innerhalb des optimalen pH-Bereichs für die pH-Shift Kristallisation gehalten werden. Die Suspension aus dem Vorlagebehälter wird mehrfach durch die Anodenkammer geleitet, um durch hohe Durchflussgeschwindigkeiten die Sedimentation der entstehenden und wachsenden Kristalle zu verhindern. Die erzeugten Kristalle werden abgetrennt (5) und die Mutterlösung wird in den Katholyt-Vorlagenbehälter geführt (6). Der pH-Wert des Katholyten wird durch die Mutterlösung und der Wasserspaltung in der Kathodenkammer (7) eingestellt (Gleichung 2.3) und anschließend zur Pufferung der Fermentation genutzt.

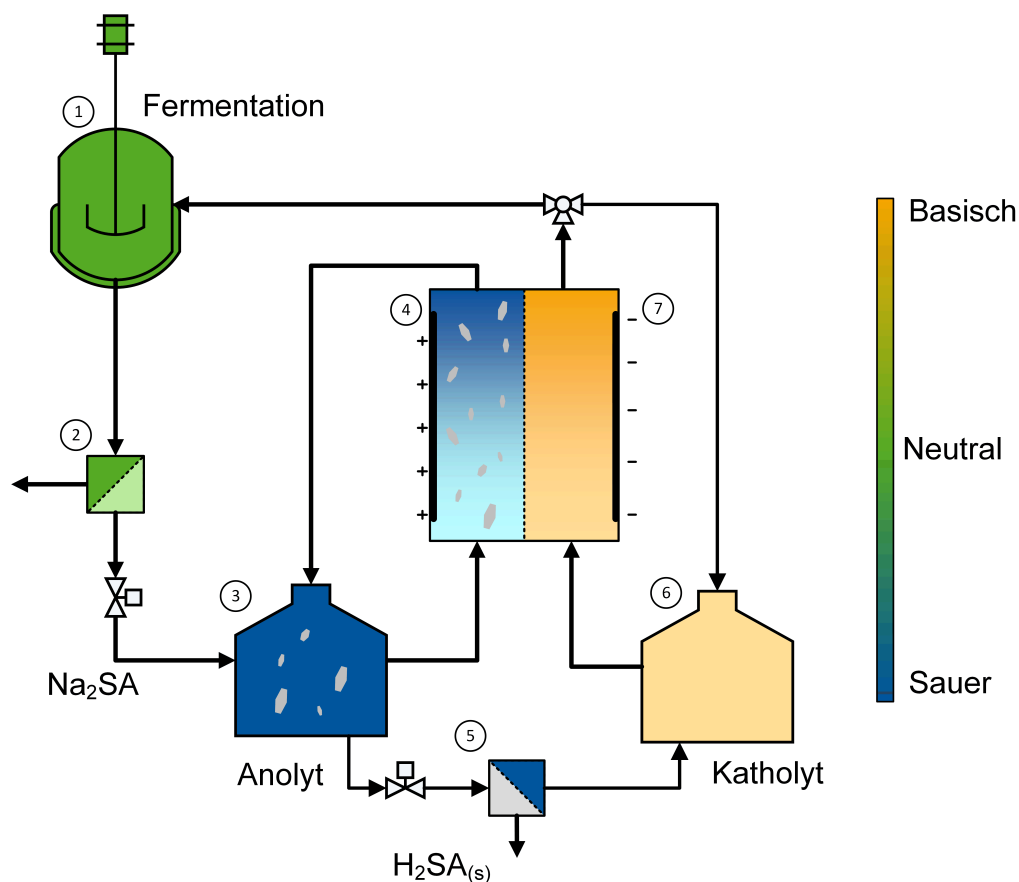


Abbildung 6.1: Elektrifizierter pH-Shift Aufreinigungsprozess für biotechnologisch hergestellten Bernsteinsäure nach Kocks et al. [64, 66] bestehend aus: (1) pH-neutrale Fermentation, (2) Entfernung der Mikroorganismen, (3) Anolyt Vorlagebehälter, (4) Elektrochemische Ansäuerung und pH-Shift Kristallisation, (5) Filtration der Bernsteinsäurekristalle, (6) Katholyt Vorlagebehälter und (7) Elektrochemische Neutralisation für pH-Wert Management in der Fermentation.

Um den Prozess im Labor zu untersuchen, wird der Gesamtprozess in verschiedenen Modi untersucht. Screeningexperimente und Voruntersuchungen werden im 'Batch'-

Modus durchgeführt. Hierbei werden auf der Anodenseite die Prozessschritte drei und vier sowie auf Kathodenseite die Schritte sechs und sieben durchgeführt. In diesem Modus findet nach Versuchsstart keine Zugaben in den Anolyt- oder Katholyt-Vorlagebehälter statt, sodass nur die initialen Anolyt- und Katholytlösungen verarbeitet werden. Die Versuche, die Teil des statistischen Versuchsplans sind, werden im 'Fed-Batch'-Modus durchgeführt. Dieser Modus untersucht die Prozessschritte drei bis sieben (Abbildung 6.1) im Labor. Die Zugabe von Fermentationsbrühe in den Vorlagebehälter des Anolyts wird durch die schrittweise Dosierung von pH-neutraler Dinatriumsuccinat Lösung simuliert. Die Rückführung der sauren Mutterlösung nach der Kristallisation in den Katholyt-Vorlagebehälter wird durch die Zugabe von fester Bernsteinsäurelösung nachgestellt. Als letzter Modus wird der kontinuierliche Modus untersucht, bei dem die Dosierung von pH-neutraler Dinatriumsuccinat oder realer Fermentationsbrühe kontinuierlich in den Anolyt Vorlagebehälter erfolgt. Diese Fahrweise ermöglicht die *in-situ*-Abtrennung der Bernsteinsäure aus Fermentationsbrühen.

6.1.2 Statistische Versuchsplanung zu Charakterisierung des Kristallisationsprozesses

Um einen möglichst großen Erkenntnisgewinn über den elektrochemischen pH-Shift Kristallisationsprozess im Prototyp der Anodenkammer zu generieren und gleichzeitig den experimentellen Aufwand gering zu halten, wird der Versuchsplan für die Analyse des elektrochemischen pH-Shift Prozesses (Abbildung 6.1) mittels statistischer Versuchsplanung erstellt und anschließend ausgewertet.

Für die erfolgreiche Durchführung und Analyse des Versuchsplans sind zuerst die Qualitätsmerkmale und die Faktoren zu definieren (Abbildung 6.2). Die Qualitätsmerkmale müssen kontinuierliche Messgrößen sein, mit denen sich gute Systeme eindeutig von schlechten Systemen unterscheiden lassen. Im Falle der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure sind die Qualitätsmerkmale:

- elektrischer Energiebedarf E_{el} [kW h]
- produzierte Menge Bernsteinsäure [mol]
- spezifischer elektrischer Energiebedarf w_{el} [kW h/mol]
- Protonierungseffizienz (Gleichung 2.35) [%]
- Dauer des Versuchs [h]
- Restübersättigung [-]

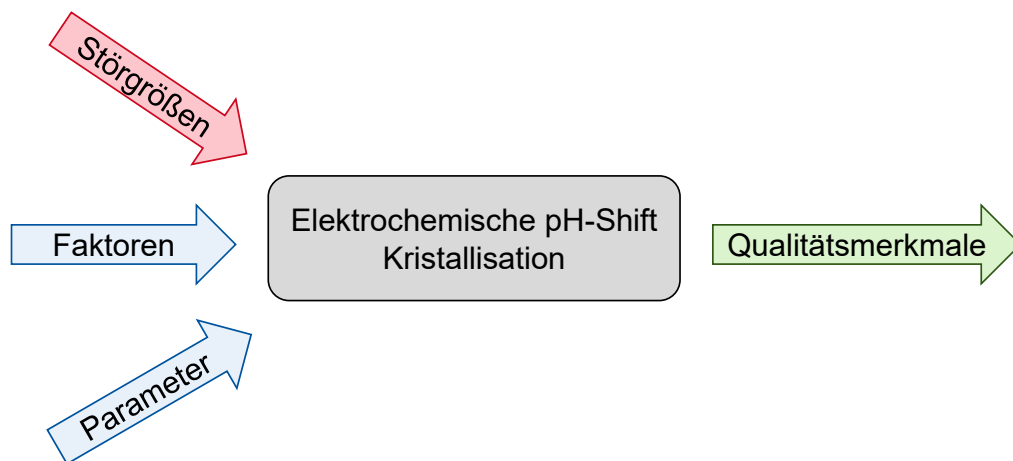


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des Systems, die elektrochemische pH-Shift Kristallisation. Die untersuchten Einflussgrößen sind als Faktoren gekennzeichnet, nicht untersuchte Einflussgrößen werden konstant gehalten und als Parameter dargestellt und unbekannte oder störende Einflüsse sind unter Störgrößen zusammengefasst. Alle drei Gruppen führen zu den vom System erzeugten Qualitätsmerkmalen, welche es zu untersuchen oder optimieren gilt.

- Produktivität [mol/(Lh)]

Faktoren sind die Teilgruppe der bekannten Einflussgrößen, die im Versuchsplan untersucht und variiert werden. Hierbei sollten vor allem Einflussgrößen zu Faktoren gemacht werden, die einen großen Einfluss auf das System haben. Sie müssen für die Durchführung des Versuchsplan gezielt und reproduzierbar eingestellt werden. Außerdem dürfen sich Einstellungen unter den Faktoren nicht gegenseitig ausschließen [114]. Alle anderen Einflussgrößen werden für die Untersuchung konstant gehalten. Die Faktoren für das System der elektrochemische pH-Shift Kristallisation sind die Stromdichte (j [A/cm²]), die Temperatur (T [°C]) und die hydrodynamische Verweilzeit (τ [s]). Die Voruntersuchungen zur elektrochemischen pH-Shift Kristallisation haben gezeigt, dass die Stromdichte maßgeblich für den Aufbau der Übersättigung und für die Geschwindigkeit des Übersättigungsaufbaus zuständig ist. Somit bietet sich die Stromdichte als Faktor für den statistischen Versuchsplan an. Die Temperatur hat einen großen Einfluss auf das Fest-Flüssig-Gleichgewicht der Bernsteinsäure und somit auf die Ausbeute des Kristallisationsprozesses. Gleichzeitig verändert die Temperatur die Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen, sodass auch die Wasserelektrolyse von der Betriebstemperatur beeinflusst wird. Als letzter Faktor wurde die hydrodynamische Verweilzeit gewählt, durch die sich die Strömungsverhältnisse in der Anodenkammer einstellen lassen. Die hydrodynamische Verweilzeit lässt sich durch die Wahl des Prototyps, Abstand zwischen Membran und Anode, und den Volumenstrom der Pumpe einstellen:

Tabelle 6.1: Stufen der ausgewählten Faktoren für den Box-Behnken Versuchsplan.

Stufen	Stromdichte	Temperatur	hydrodynamische Verweilzeit
[–]	[A/cm ²]	[°C]	[s]
(+1)	0,1	30	15
(0)	0,075	20	10
(-1)	0,05	10	5

$$\tau = \frac{V_{\text{Anodenkammer}}}{\dot{V}_{\text{flüssig}}} = \frac{b_{\text{Anodenkammer}} \cdot A_{\text{Anodenkammer}}}{\dot{V}}. \quad (6.1)$$

Die Einstellungen der Faktoren nennt man Stufen. Jeder Faktor muss mindestens auf zwei unterschiedlichen Stufen, meist mit (+) / (-) oder (1) / (-1) gekennzeichnet, getestet werden. Der Effekt eines Faktors auf die Qualitätsmerkmale hängt von der Wahl der Stufen, vor allem vom Stufenabstand, ab. Kleine Stufenabstände haben üblicherweise kleinere Effekte. Zusätzlich ist die zuverlässige Messung kleinerer Änderungen schwieriger [114]. Deshalb werden basierend auf den Voruntersuchungen zu der elektrochemischen Kristallisation und zu den Strömungsverhältnissen in den Prototypen relativ große Stufenabstände realisiert, die sich im Labor umsetzen lassen. Um auch quadratische Wechselwirkungen aufdecken zu können, sind mindesten drei Stufen in den Faktoren nötig. In dieser Arbeit bekommt jeder Faktor die Stufen (1) / (0) / (-1), welche in Tabelle 6.1 aufgelistet sind.

Ein vollfaktorisierter Versuchsplan für drei Faktoren und drei Stufen führt zu $3^3 = 27$ Versuchen, welche mindesten zweifach durchgeführt werden sollten. Das heißt, die Untersuchung der ausgewählten Faktoren mittels eines vollfaktorierten Versuchsplan für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure resultiert in insgesamt 54 Experimenten, mit einer Versuchsdauer zwischen 4 h und 8 h. Durch teilfaktorierte Versuchspläne kann der Ressourcenverbrauch deutlich reduziert werden. Deshalb bietet sich das Box-Behnken-Design für den Versuchsplan mit drei Faktoren und drei Stufen an (Abbildung 6.3). Dieses Design verringert die Anzahl der notwendigen Versuche auf 13, mit den Duplikaten auf 26. Um zusätzlich den Einfluss von Störgrößen zu minimieren, werden die Duplikate in zufälliger Reihenfolge nach Abschluss aller Erstversuche durchgeführt [114]. Diese zufällige Auswahl der Experimente sowie die Zusammenfassung der Erst- und Zweitversuche in sogenannte Blocks können systematische Verzerrungen, zum Beispiel durch nicht kontrollierbare Umwelteinflüsse, verhindern (Tabelle 6.2).

Der Box-Behnken-Versuchsplan erlaubt jeweils die Variation von zwei Faktoren auf zwei Stufen, wobei der dritte Faktor auf der mittleren Stufe bleibt. Dies ermöglicht eine

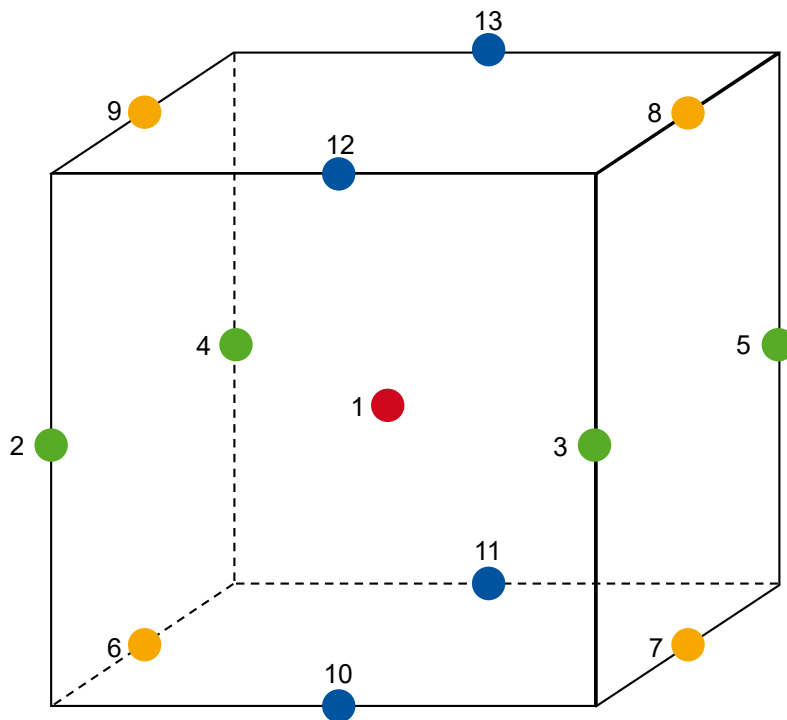


Abbildung 6.3: Design des Box-Behnken-Versuchsplan für drei Faktoren (farblich gekennzeichnet) mit 13 Versuchen. Die Mittelpunkte der Würfelkanten und der Zentralpunkt stellen die Stufen der Faktoren dar. Die Kombinationen von zwei Faktoren auf den Stufen (1) und (-1) bilden einen Ring dabei bleibt der dritte Faktor auf seiner mittleren Stufe (0) [114].

saubere Auflösung der Wechselwirkungen und der quadratischen Effekte [114]. Das Box-Behnken-Design wird für die Konstruktion von Versuchsplänen mit drei bis fünf Faktoren empfohlen und gilt als praxistauglich und effizient [114].

Für die Auswertung und Bewertung des Box-Behnken-Versuchsplans wird ein quadratisches Beschreibungsmodell gewählt, das für jede Kombination der Eingangsgrößen x_i mit den Modellkonstanten β eine Näherung des Qualitätsmerkmals QM liefert (Gleichung 6.2). In diesem Fall sind die Stufen der Stromdichte durch x_1 , die Stufen der Temperatur durch x_2 und die Stufen der hydrodynamischen Verweilzeit durch x_3 beschrieben. Die Abweichung ϵ sollte für ein gut gewähltes Modell im Vergleich zur Variation des Qualitätsmerkmals klein sein [114, 115]. Dieses Modell kann die Haupteffekte und Wechselwirkungen der drei Faktoren auf ein ausgewähltes Qualitätsmerkmal quantifizieren, lässt aber keinerlei Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden physikalischen Phänomene zu. Zusätzlich wird das Modell für jedes Qualitätsmerkmal mit Hilfe des Akaike Informationskriteriums geprüft und alle nicht signifikanten Terme gekürzt, um das bestmögliche Modell für das jeweilige Qualitätsmerkmal zu identifizieren.

Tabelle 6.2: Versuchsplan nach Box-Behnken aufgeteilt in zwei Blöcke.

Versuch	i	T	τ	Versuch	i	T	τ
A1	1	-1	0	B1	-1	0	-1
A2	-1	1	0	B2	1	-1	0
A3	1	1	0	B3	0	-1	-1
A4	0	-1	1	B4	1	0	-1
A5	1	0	1	B5	1	0	1
A6	0	-1	-1	B6	0	-1	1
A7	1	0	-1	B7	-1	1	0
A8	-1	0	1	B8	0	1	-1
A9	-1	-1	0	B9	0	0	0
A10	0	1	1	B10	-1	-1	0
A11	0	0	0	B11	0	1	1
A12	0	1	-1	B12	1	1	0
A13	-1	0	-1	B13	-1	0	1

$$QM = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \epsilon \quad (6.2)$$

Zusätzlich wird zur Bewertung der Messdaten des gewählten Modells und der damit berechneten Einflüsse der Faktoren auf die Qualitätsmerkmale eine Regressions- und Varianzanalyse (ANOVA) durchgeführt. Mit Hilfe der Regressionsanalyse wird untersucht, ob einzelne Experimente einen sehr starken Einfluss auf das Modell haben [114–116]. Wenn das der Fall ist, muss in Erwägung gezogen werden, dieses Experiment aus der Betrachtung zu streichen. Die anschließende Varianzanalyse lässt Aussagen über die Signifikanz der Einflüsse der Faktoren auf die Qualitätsmerkmale zu. Hier wird überprüft, ob es sich bei den berechneten Einflüssen der jeweiligen Faktoren nicht um zufällige Ergebnisse handelt, die zum Beispiel durch Messfehler oder Messunsicherheiten entstanden sind. Dazu wird üblicherweise für jede Modellkonstante und auch für alle Faktoren die Nullhypothese aufgestellt, die annimmt, dass diese keinen signifikanten Einfluss auf das Qualitätsmerkmal bzw. Modell hat. Für das Eintreffen dieser Hypothese wird anschließend die Wahrscheinlichkeit berechnet, der p-Wert. Ist die Wahrscheinlichkeit kleiner als 5 % (p-Wert < 0,05) kann die Hypothese verworfen werden und der Einfluss ist signifikant. Liegt sie zwischen 5 % und 10 % hat die Modellkonstante einen schwachen Einfluss auf das Qualitätsmerkmal und für Werte von über 10 % gibt es keinen signifikanten Einfluss. Zusätzlich werden für jedes Modell Kennzahlen berechnet, welche die Güte des verwendeten Modells bewerten, unter anderem das Bestimmtheitsmaß R^2 (Gleichung

6.3).

$$R^2 = 1 - \frac{SQR}{SQT} \quad (6.3)$$

SQR steht für die Summe der Quadrate der Restabweichung und SQT die Summe der Quadrate der totalen Abweichung [114]. Hier gilt je näher R^2 an eins ist, desto besser ist das Modell geeignet.

6.1.3 Batch

Üblicherweise werden Voruntersuchungen für den statistischen Versuchsplan und die gewählten Stufen der Faktoren durchgeführt um im Vorfeld der experimentellen Durchführung des Versuchsplans mögliche Störfaktoren zu identifizieren und die Einstellungen der Faktoren und des Versuchsplans entsprechend anzupassen [114]. In dieser Arbeit werden deshalb Betriebsparameter am Rand des statistischen Versuchsplans für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation (Abbildung 6.1) vereinfacht im Batchmodus untersucht.

Abbildung 6.1 zeigt den anvisierten *in-situ* pH-Shift Aufarbeitungsprozess für Bernsteinsäure, welcher für die Voruntersuchungen auf die Prozessschritte drei, vier, sechs und sieben reduziert wird. Diese Reduktion vereinfacht die Prozessführung im Labor deutlich, da keinerlei Zugaben berücksichtigt werden, und wird im Folgenden 'Batch' Modus genannt.

Tabelle 6.3: Verwendete initiale Elektrolytlösungen für die Batch Untersuchungen und den statistischen Versuchsplan.

Lösung [—]	Bernsteinsäure [mol/L]	Dinatriumsuccinat [mol/L]	Natriumsulfat [mol/L]	Volumen [L]
Anolyt	0	0,68	0,5	0,5
Katholyt	0,42	0	0,5	1

Zu Beginn der Untersuchungen werden Anolyt und Katholyt (Tabelle 6.3) in die jeweiligen Vorlagebehälter gefüllt und temperiert. Die Vorlagebehälter sind mit Leitfähigkeits- und pH-Sonden ausgestattet. Zusätzlich ist der Einlauf der Elektrolysezelle mit pH-Sonden ausgerüstet, sodass es insgesamt vier kontinuierliche Messstellen für pH-Wert und Temperatur gibt. Nach Erreichen der Betriebstemperatur wird der Strom angestellt und jede halbe Stunde Proben aus Anolyt und Katholyt gezogen um anschließend die Konzentrationen über HPLC (Abschnitt 8.1) zu bestimmen. Die Versuche werden beendet, sobald der pH-Wert im Anolyten den Wert zwei erreicht, da anschließend keine Änderung der Konzentration mehr zu erwarten ist.

6.1.4 Fed-Batch

Bei den Experimenten im Fed-Batch Modus werden während der Durchführung Zugaben in den Anolyt und Katholyt vorgenommen. Zu Beginn enthält der Anolyt 0,78 mol/L Dinatriumsuccinat, was der Konzentration nach einer typischen biotechnologischen Produktion von Bernsteinsäure entspricht [70, 75], und 0,5 mol/L Natriumsulfat als Hintergrundelektrolyt (verwendete Chemikalien in Tabelle 8.1). Im Katholyt befindet sich 0,5 mol/L Natriumsulfat und 0,42 mol/L Bernsteinsäure (Tabelle 6.4). Diese Bernsteinsäurekonzentration wurde gewählt, da sie nah an der Löslichkeitskonzentration von Bernsteinsäure bei 20 °C bei niedrigen pH-Werten liegen und so eine vorgeschaltete Kristallisation simuliert wird. Ein initiales Volumen von 0,5 L des Anolyts, das über die Versuchsdauer durch die Dosierungen auf einen Liter erhöht wird, und 1 L des Katholyts liegt in den jeweiligen Vorlagebehältern vor. Als Vorlagebehälter dienen 1 L große temperierbare doppelwandige Glasbehälter, die mit pH-Sonden ausgestattet sind.

Sobald die Elektrolytlösungen die gewünschte Temperatur erreicht haben, wird das Experiment gestartet, indem die Stromquelle und die Pumpen angeschaltet werden (Details zum Equipment in Tabelle 8.2). Durch die einsetzende Wasserelektrolyse wird der pH-Wert im Anolyt herabgesetzt und im Katholyt erhöht. Sobald der pH-Wert im Katholyten den Pufferbereich der Bernsteinsäure verlässt, also über einen pH-Wert höher als sechs steigt, wird 40 g feste Bernsteinsäure als Puffer hinzugegeben. Hierdurch wird die Rückführung der Mutterlösung aus der Anodenkammer abgebildet. Auf der Anodenseite wird 125 mL frischer Anolyt (Tabelle 6.4) hinzugegeben, sobald der pH-Wert unterhalb von drei fällt. Diese Zugabe bildet den Zufluss frischer Fermentationsbrühe (Prozessschritt zwei und drei in Abbildung 6.1) im Labor ab. Die Zugabe wird viermal wiederholt, bis ein Liter Anolyt zugegeben wird. Der Versuch wird gestoppt, sobald nach der vierten Zugabe ein pH-Wert von zwei erreicht ist. Anschließend werden die Kristalle mittels Vakuumfiltration vom Anolyten getrennt. Zusätzlich wird der Prototyp geöffnet, um eventuell aufgetretene Ablagerungen an Membran oder Anode festzustellen und die verbleibenden Kristalle separat zu sammeln. Das gesamte Kristallisat wird unter Vakuum (100 mbar) bei 50 °C für mindestens 24 h getrocknet. Die Kristallgrößenverteilung der getrockneten Kristalle wird im Camsizer X2 von Retsch Technology bestimmt. Gleichzeitig wird die Reinheit der Kristalle mittels HPLC und Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD) bestimmt (Abschnitt 8.1). Um den pH-Wert im Katholyt unter $\text{pH} = 14$ zu halten wird feste Bernsteinsäure als zusätzlicher Puffer hinzugegeben.

Zusätzlich zu der statistischen Auswertung der Experimente sind alle 26 Experimente im Detail analysiert worden. Um die Ergebnisse der Einzelauswertungen vorzustellen, werden vier Versuche dargestellt, die mit dem 8 mm Prototypen durchgeführt worden sind (Tabelle 6.5). Diese Experimente zeigen den Einfluss der Betriebstemperatur und

Tabelle 6.4: Verwendete initiale Elektrolytlösungen für die Fed-Batch Untersuchungen und den statistischen Versuchsplan.

Lösung [—]	Bernsteinsäure [mol/L]	Dinatriumsuccinat [mol/L]	Natriumsulfat [mol/L]	Volumen [L]
Anolyt	0	0,78	0,5	0,5 + 0,5 ¹
Katholyt	0,42	0	0,5	1

¹ Zugabe von vier mal 125 mL.**Tabelle 6.5:** Betriebsbedingungen der ausgewählten Experimente.

Name [—]	Stromdichte [A/cm ²]	Temperatur [°C]	hydrodynamische Verweilzeit [s]
Exp1	0,1	10	10
Exp2	0,1	30	10
Exp3	0,05	10	10
Exp4	0,075	30–10	10

der Stromdichte auf die Performance der elektrochemische pH-Shift Kristallisation und erlauben so eine detaillierte Diskussion. Um die Ergebnisse aus der statistischen Versuchsplanung zu validieren, werden die Ergebnisse eines zusätzlichen Experiments (Exp4) vorgestellt. Für die Bewertung der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure wurden die Menge produzierten Kristallisats, die Protonierungseffizienz (Gleichung 2.35) und der Stromverbrauch während der Kristallisation analysiert, da diese Kennzahlen Verluste im Kristallisationsprozess als auch in den elektrochemischen Reaktionen aufdecken.

6.1.5 Konti

Abschließend wird die kontinuierliche elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure untersucht, da dieser Betriebsmodus für industrielle Anwendungen perspektivisch von großer Bedeutung ist. Kontinuierliche Kristallisationsprozesse zum Beispiel von Zucker, Salz (NaCl) oder Düngemittel ((NH₄)₂SO₄) mit Produktionsvolumina von mehr als 100 kg/h bis zu 100 t/h sind weit verbreitet [106]. Da es sich bei der Bernsteinsäure um eine potenzielle Plattformchemikalie handelt, sind große Produktmengen zu erwarten. Die kontinuierlich Betriebsweise ermöglicht die sehr genaue Einstellung eines Betriebspunkts, an dem die Kristallisation optimal durchgeführt werden kann. Bei diesen Kristallisationen handelt es sich in der Regel um eine Kombination aus Kühlungs-, Verdampfungs- und Vakuumkristallisationen, die in typischen Kristallisationsapparaten wie zum Beispiel dem 'draft tube baffle crystallizer' (DTB) oder 'forced-circulation crystallizer' (FC) durchgeführt werden [9, 24, 106]. Bei den Apparaten für die kontinuierliche Kristallisation gibt

Tabelle 6.6: Verwendete initiale Elektrolytlösungen für die Kontinuierlichen Untersuchungen und den statistischen Versuchsplan.

Lösung [—]	Bernsteinsäure [mol/L]	Dinatriumsuccinat [mol/L]	Natriumsulfat [mol/L]	Volumen [L]
Anolyt	0	1	0,5	0,5 + 0,5 ¹
Katholyt	0,42	0	0,5	1

¹ Zugabe erfolgt kontinuierlich über eine Dosierpumpe.

es typischerweise Regionen, in denen die Übersättigung aufgebaut wird, es kontinuierlich zu sekundärer Keimbildung kommt und die Kristalle anschließend in anderen Bereichen des Apparats wachsen können. Bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure werden die Keime in der Nähe der Anode gebildet, und wie die vorangegangenen Untersuchungen gezeigt haben, findet die Keimbildung kontinuierlich statt, sobald gesättigte Lösung an der Anode vorbeigeführt wird. Anschließend werden die entstandenen Kristalle in den Vorlagenbehälter geleitet, wo sie wachsen können.

Um die kontinuierliche elektrochemische pH-Shift Kristallisation zu untersuchen, werden die Prozessschritte zwei bis vier sowie sechs und sieben von Abbildung 6.1 durchgeführt. Hierbei wird die Dosierung der pH-neutralen Dinatriumsuccinat Lösung so eingestellt, dass in der Anodenkammer ein konstanter pH-Wert gehalten wird. Zuerst wird der pH-Wert von drei angefahren und nach Erreichen des pH-Werts die Zudosierung eingeschaltet. Der benötigte Volumenstrom wird im Vorfeld berechnet und so eingestellt, dass der Stoffmengenstrom Dinatriumsuccinat halb so groß ist wie die Stoffmenge H^+ -Ionen (Gleichung 6.4). So kann der pH-Wert im Anolyten konstant gehalten werden.

$$\dot{n}_{Na_2SA} = 2 \cdot \dot{n}_{H^+} \quad (6.4)$$

Für den kontinuierlichen Betrieb der Kristallisation wird Lösung mit derselben Zusammensetzung wie die initiale Anolytlösung verwendet (Tabelle 6.6). Zusätzlich wird die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure im kontinuierlichen Modus mit realer Fermentationsbrühe, die von Niklas Tenheaf, aus der Gruppe von Dr.-Ing. Stephan Noack, vom Institut für Bio- und Geowissenschaften IBG:1 aus dem Forschungszentrum Jülich, durchgeführt.

6.2 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Voruntersuchungen im entwickelten Prototyp für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation vorgestellt. Darauf aufbauend wird der statistische Versuchsplan ausgewertet und ausgewählte Versuche im Detail beleuchtet. Mit den Erkenntnissen aus der Auswertung wird die elektrochemische pH-Shift Kristallisation im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt und beurteilt. Hierauf aufbauend wird am Ende des Kapitels eine Handreichung zum Betrieb und zu Betriebsgrenzen der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure gegeben.

6.2.1 Elektrochemische pH-Shift Kristallisation - Batch

Im Folgenden werden die Experimente der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation vorgestellt, die zum einen die Machbarkeit in den entwickelten Prototypen zeigen und zum anderen zur Bestimmung sinnvoller Betriebsgrenzen für die Durchführung des statistischen Versuchsplans dienen. Hierfür wurde eine geringe Konzentration Bernsteinsäure gewählt, um die Feststoffkonzentration im Prototyp gering zu halten.

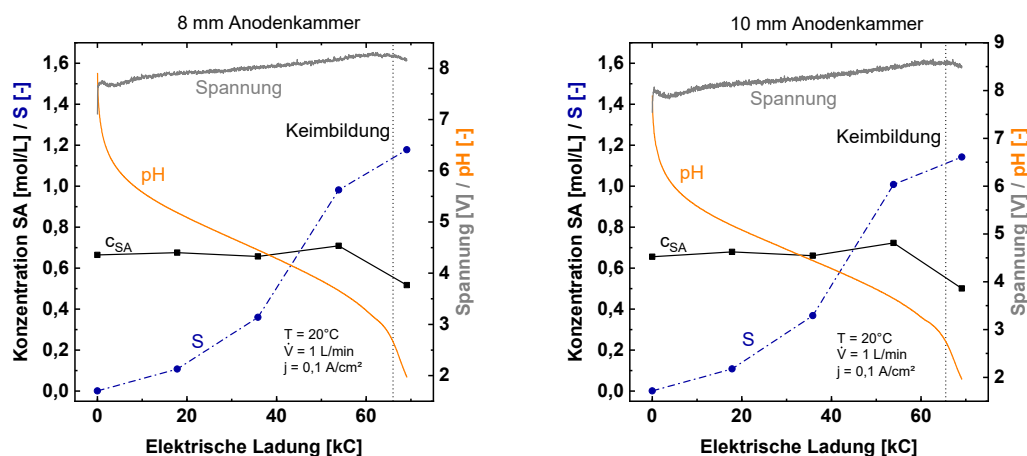


Abbildung 6.4: Voruntersuchungen zur elektrochemischen pH-Shift Kristallisation in den entwickelten Prototypen bei 20 °C, einer Stromdichte von 0,1 A/cm² und einem Volumenstrom von 1 L/min. Links der Verlauf der Spannung, des pH-Werts, der Bernsteinsäurekonzentration und des daraus berechneten Übersättigungsverhältnisses in dem 8 mm und rechts in dem 10 mm tiefen Prototypen in Abhängigkeit der elektrischen Ladung.

Abbildung 6.4 zeigt den Einfluss zweier unterschiedlich tiefer Prototypen der Anodenkammer, 8 mm und 10 mm, auf die elektrochemische Kristallisation. Im Anhang zeigt Abbildung 8.31 ein vergleichbares Kristallisationsexperiment mit dem 6 mm tiefen Prototypen. Der pH-Wert Verlauf ist bei allen Experimenten sehr ähnlich. Der Pufferbereich der Bernsteinsäure lässt sich gut an der flachen Steigung zwischen den pH-Werten von

sechs und drei erkennen. Die Kristallisation setzt erst kurz unterhalb von $\text{pH} = 3$ ein, was bedeutet, dass die Bernsteinsäure zu Beginn der Kristallisation schon fast vollständig protoniert ist. Grund dafür ist die geringe Startkonzentration der Bernsteinsäure, die nur knapp oberhalb der Löslichkeitskonzentration im niedrigen pH-Wert Bereich liegt und deshalb erst spät Übersättigung aufgebaut wird. Das Übersättigungsverhältnis S erreicht zum Schluss der Experimente den gemessenen Maximalwert von ca. 1,2. Die Konzentrationsverläufe zeigen einen leichten Anstieg in der Konzentration, bis es zur Kristallisation kommt. Diese Aufkonzentrierung der Bernsteinsäure lässt sich zum einen durch die Wasserspaltung und zum anderen, was wesentlich signifikanter ist, durch die Migration von Wasser über die Kationenaustauschermembran zwischen Anoden- und Kathodenkammer erklären [69]. Durch die Abnahme der Wassermenge in der Anodenkammer steigt die Konzentration aller gelösten Komponenten. Für jedes Kation, das über die Membran gezogen wird, migrieren 4 bis 6 Wassermoleküle über die Membran, was bei den gezeigten Experimenten über die gesamte Versuchsdauer in etwa 70 g Wasser entspricht, also mehr als 10 % der anfänglichen Wassermenge.

Die gezeigten Experimente in Abbildungen 6.4 und 8.31 unterscheiden sich in den Verläufen der benötigten Spannung um die Stromdichte von $0,1 \text{ A/cm}^2$ aufzubringen. Bei der 6 mm tiefen Anodenkammer liegt die benötigte Spannung zwischen 6,8 V und 7,8 V und bei der 10 mm tiefen Anodenkammer zwischen 7,5 V und 8,7 V. Man kann erkennen, dass die Spannung mit zunehmender Tiefe der Anodenkammer ansteigt. Es wird also mehr Energie benötigt, um dieselbe Menge an Bernsteinsäure zu protonieren, da der Elektrodenabstand größer ist und dadurch der elektrische Widerstand des Elektrolyten wächst. Aus energetischer Sicht ist also der kleinstmögliche Abstand bzw. der Prototyp mit der geringsten Tiefe am sinnvollsten. Allerdings kam es in Voruntersuchungen bei geringeren Temperaturen und dementsprechend hohen Feststoffanteilen zu Verblockungen der Anodenkammer. Der benutzte 6 mm Prototyp hat einen 3 mm tiefen Auslass, an dem es bei einem hohen Feststoffanteil zu Verblockungen kommt. Dies lässt sich sehr wahrscheinlich durch erneute Anpassung und Optimierung des Reaktors oder Änderung des Herstellungsverfahrens beheben. Um einen sicheren Betrieb der Reaktoren für die Durchführung des Box-Behnken-Versuchsplan zu gewährleisten, wird auf die Nutzung des 6 mm tiefen Prototypen der Anodenkammer verzichtet.

6.2.2 Box-Behnken-Versuchsplan - Fed-Batch

Die aus den einzelnen Versuchen ermittelten Rohdaten der Qualitätsmerkmale sind in Tabelle 8.6 aufgelistet. Auf Basis dieser Rohdaten wurden mit der 'Stat-Ease 360' Software die Regressions- und ANOVA-analyse durchgeführt und die Modelle für alle Qualitätsmerkmale bestimmt. Die im Folgenden nicht vorgestellten Modelle sind im Anhang ge-

Tabelle 6.7: Modelle der Qualitätsmerkmale und die p-Werte der einzelnen Faktoren und ihrer Wechselwirkungen (Gleichung 6.2). Eine detaillierte Auflistung und Bewertung der Modelle befindet sich in Tabelle 8.7 im Anhang.

QM [–]	Modell [–]	p-Wert [%]	R ² [%]	signifikante Faktoren [–]
E_{el}	linear	<0,01	93,3	$\beta_1 \beta_2$
Prod. SA	quadratisch	<0,01	97,5	$\beta_2 \beta_{22}$
w_{el}	quadratisch	<0,01	88,6	$\beta_1 \beta_2 \beta_{22}$
η_{el}	linear	0,35	47	β_2
Res. S	linear	<0,01	79,4	$\beta_1 \beta_2$
Dauer	quadratisch	<0,01	99,9	$\beta_1 \beta_2 \beta_{11}$
Produktivität	quadratisch	<0,01	96	$\beta_1 \beta_2 \beta_{12}$

nauer erläutert (Abschnitt 8.8.2). Zusätzlich werden die Konzentrationsverläufe inklusive Fehlerbetrachtung aller Versuche im Anhang gezeigt (Abbildung 8.32).

Tabelle 6.7 fasst die ermittelten Modelle für alle untersuchten Qualitätsmerkmale zusammen. Der elektrische Energiebedarf, die Protonierungseffizienz und das residuale Übersättigungsverhältnis am Ende der Kristallisation lassen sich durch lineare Modelle beschreiben. Die verbleibenden vier Qualitätsmerkmale werden besser durch quadratische Modelle beschrieben. Auffällig ist hierbei, dass die hydrodynamische Verweilzeit τ keinen signifikanten Einfluss auf die untersuchten Qualitätsmerkmale hat, da weder β_3 , β_{13} , β_{23} noch β_{33} einen signifikanten Einfluss auf die Modelle haben (Tabelle 6.7). Die Indizes der Vorfaktoren β in Gleichung 6.2 lassen sich den untersuchten Stufen der Faktoren Stromdichte x_1 , Temperatur x_2 und hydrodynamische Verweilzeit x_3 zuordnen. Der p-Wert aller Modelle liegt unterhalb von 5 %, was bedeutet, dass die Einflussfaktoren das jeweilige Qualitätsmerkmal beeinflussen. Das Bestimmtheitsmaß der Modelle liegt mit Ausnahme des Modells für die Protonierungseffizienz zwischen ca. 80 % und 100 %. Dies bedeutet, dass die Vorhersagen der Protonierungseffizienz mit dem ermittelten Modell (Abbildung 6.5) mit größerer Unsicherheit belegt ist.

In den drei Effekt-Diagrammen 6.5 sind die Modellvorhersagen inklusive der 95 %-Konfidenzintervalle für die Protonierungseffizienz in Abhängigkeit der Einflussfaktoren abgebildet. Jedes Effekt-Diagramm bildet den Einfluss des jeweiligen Faktors ab und setzt die anderen Faktoren in die Stufe 0, sodass bei linearen Modellen drei Geradengleichungen entstehen (Gleichung 6.2). Insgesamt zeigen die drei Effekt-Diagramme, dass immer mit einer Protonierungseffizienz von über 98 % zu rechnen ist, was sich mit den Untersuchungen zur Protonierung in Kapitel 5.2.2 deckt. Laut Tabelle 6.7 ist die Temperatur der einzige signifikante Einflussfaktor, was sich auch in den Effekt-Diagrammen widerspiegelt. Die Erhöhung der Temperaturstufen resultiert in einer höheren Protonierungs-

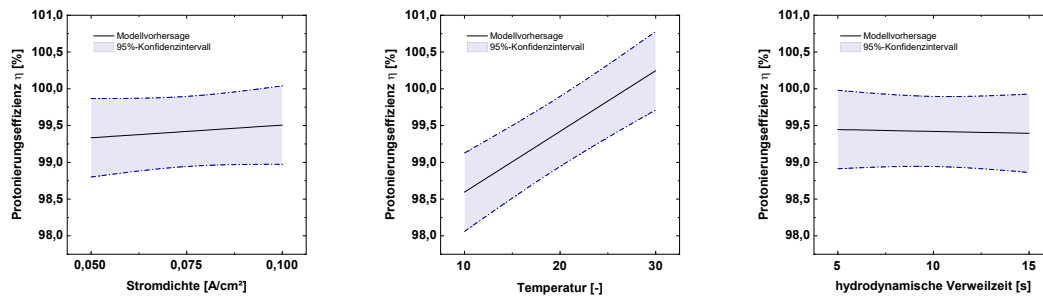


Abbildung 6.5: Effekt-Diagramme für das Qualitätsmerkmal Protonierungseffizienz in Abhängigkeit der Faktoren Stromdichte, Temperatur und hydrodynamischer Verweilzeit. Die Vorhersage des Modells ist in schwarz dargestellt und das 95 %-Konfidenzintervall in blau hinterlegt.

effizienz, wohingegen die Veränderungen der Stromdichte und der hydrodynamischen Verweilzeit nur eine sehr geringe Änderung in den Modellvorhersagen hervorrufen. Die erhöhte Temperatur (Tabelle 6.1) verringert die Dissoziationskonstanten (Gleichung 2.32) und verschiebt die vollständige Protonierung damit in Richtung niedrigerer pH-Werte. Folglich werden bei höheren Temperaturen weniger H^+ -Ionen zum Erreichen eines bestimmten pH-Wertes gebraucht und somit die Protonierungseffizienz erhöht (Gleichung 2.35).

Zur Beschreibung der am Versuche nicht abgebauten Übersättigung wurde ein lineares Modell ermittelt. Diese Restübersättigung lässt sich vor allem durch die Stromdichte und die Temperatur beeinflussen. In den dazugehörigen Effekt-Diagrammen (Abbildung 6.6) erkennt man, dass das Modell für höhere Stromdichten größere Übersättigungsverhältnisse am Versuchsende ausgibt. Dieses Verhalten lässt sich durch den schnelleren Aufbau der Übersättigung bei hohen Stromdichten erklären. Dementsprechend wird dem System bei niedrigen Stromdichten mehr Zeit gelassen, die vorherrschende Übersättigung wieder abzubauen. Zusätzlich erkennt man, dass niedrige Temperaturen hohe Übersättigungen am Ende des Versuchs begünstigen. Dies liegt an der schlechteren Löslichkeit der Bernsteinsäure bei sinkender Temperatur. Die Verringerung der Löslichkeitskonzentration führt dazu, dass kleine Änderungen in der Konzentration der Bernsteinsäure einen größeren Einfluss auf das Übersättigungsverhältnis haben (Gleichung 2.9). Die hydrodynamische Verweilzeit hat keinen signifikanten Einfluss auf die finale Übersättigung, was auf die insgesamt kurzen untersuchten Verweilzeiten zurückzuführen ist. Die vorhergesagten Werte für die residuale Übersättigung liegen unterhalb von 1,2. Insgesamt bedeutet das für die elektrochemische Kristallisation, dass ein geringes finales Übersättigungsverhältnis durch geringe Stromdichten und hohe Temperaturen ermöglicht wird. Allerdings führen geringe Stromdichten zu einer Erhöhung der Kristallisationsdauer und eine hohe Betriebstemperatur verringert, durch die steigende Löslichkeitskonzentration der Bernsteinsäure, die maximal mögliche Menge Kristallisat. Alternativ muss dem

System nach Erreichen des finalen pH-Werts Zeit für den Abbau der Übersättigung gelassen werden, damit die Ausbeute erhöht werden kann. Allerdings wird durch den Abbau der Restübersättigung der pH-Wert wieder steigen, sodass es auf Grund unvollständiger Protonierung zu kleinen Verlusten in der Ausbeute kommen kann.

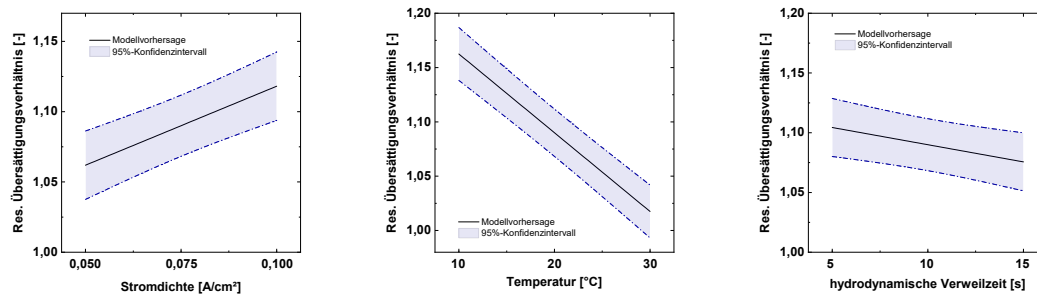


Abbildung 6.6: Effekt-Diagramme für das Qualitätsmerkmal Restübersättigung in Abhängigkeit der Faktoren Stromdichte, Temperatur und hydrodynamischer Verweilzeit. Die Vorhersage des Modells ist in schwarz dargestellt und das 95 %-Konfidenzintervall in blau hinterlegt.

Das lineare Modell für den Energiebedarf hat das höchste Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Modelle von 93,3 %. Es wird maßgeblich von der Stromdichte und der Temperatur beeinflusst. In diesem Fall lassen sich die Effekte beider Faktoren in einem Diagramm (Abbildung 6.7 links) darstellen, da die Einflüsse signifikant sind und die Konfidenzintervalle sich nicht überschneiden. Man erkennt, dass eine hohe Stromdichte zu einem hohen Energiebedarf führt, der mit steigender Temperatur abnimmt. Zum Erreichen hoher Stromdichten werden entsprechend größerer Spannungen benötigt, was sich im Energiebedarf niederschlägt. Allerdings ermöglichen hohe Stromdichten eine schnelle Protonierung der Bernsteinsäure. Gleichzeitig verringert eine Erhöhung der Temperatur die benötigte elektrische Energie, durch Verbesserung der Leitfähigkeit. Dies geschieht allerdings auf Kosten der Ausbeute, da die Löslichkeitskonzentration der Bernsteinsäure erhöht wird. Diesen Einfluss sieht man deutlich im Effekt-Diagramm für das quadratische Modell des spezifischen Energiebedarfs (rechte Abbildung 6.7). Es ist deutlich zu erkennen, dass der spezifische Energiebedarf schon bei geringen Stromdichten über 20 °C stark von ca. 0,35 kW h/mol auf 1,2 kW h/mol ansteigt. Bei einer Stromdichte von 0,1 A/cm² steigt der spezifische Energiebedarf bis knapp unterhalb von 2 kW h/mol an. Interessant ist, dass der spezifische Energiebedarf bei zwischen 10 °C und 20 °C nicht stark ansteigt. Grund hierfür ist, dass sich, durch den exponentiellen Verlauf des Fest-Flüssig-Gleichgewichts, die Löslichkeitskonzentration der Bernsteinsäure zwischen 10 °C und 20 °C nicht so stark erhöht wie zwischen 20 °C und 30 °C (Abbildung 2.3). Daher ist der Unterschied in der maximal gewonnen Menge Bernsteinsäure auch entsprechend kleiner. Nichtsdestotrotz kann bei 10 °C mehr Bernsteinsäure auskristallisieren, was eine Verringerung des spezifischen Energiebedarfs nach sich zieht. Dagegen wirkt, dass die

Leitfähigkeit der Elektrolyten mit der Temperatur absinkt, sodass das Modell eine optimalen Betriebstemperatur zwischen 10 °C und 20 °C bei $j = 0,05 \text{ A/cm}^2$ vorhersagt (Abbildung 6.7). Die geringe Stromdichte erhöht die Dauer der Kristallisation, wodurch die Produktivität beeinflusst wird.

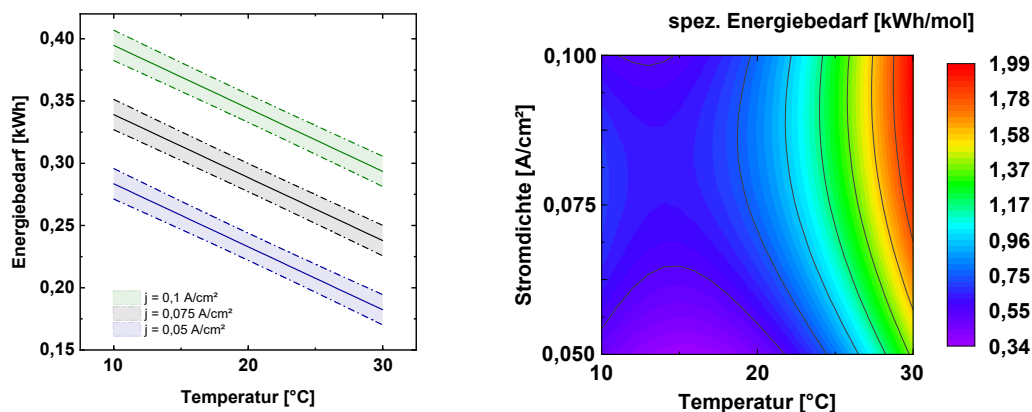


Abbildung 6.7: Auf der linken Seite das Effekt-Diagramm des Energiebedarfs in Abhängigkeit der signifikanten Einflussgrößen Stromdichte und Temperatur. Die Modellvorhersagen sind als durchgezogene mit den jeweiligen 95 %-Konfidenzintervall für die verschiedenen Level der Stromdichte dargestellt. Rechts das Effekt-Diagramm des quadratischen Modells für den spezifischen Energiebedarf in Abhängigkeit der signifikanten Einflussgrößen Stromdichte und Temperatur inklusive der Wechselwirkungen.

Das Effekt-Diagramm der Produktivität ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Das quadratische Modell für die Produktivität wird maßgeblich von der Stromdichte, der Temperatur und der Wechselwirkung dieser beiden Einflussgrößen beeinflusst (Tabelle 6.7). Die Produktivität nimmt mit steigender Stromdichte und sinkender Temperatur deutlich zu. Die produktivste elektrochemische pH-Shift Kristallisation kann dementsprechend bei einer hohen Stromdichte und einer niedrigen Temperatur erreicht werden. Grund hierfür ist, dass eine hohe Stromdichte die Kristallisation beschleunigt und die niedrigen Temperaturen die maximal mögliche Menge an Kristallisat erhöhen.

Zusammenfassend hat die statistische Auswertung des Box-Behnken-Versuchsplans gezeigt, dass die hydrodynamische Verweilzeit in dem untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die ausgewählten Qualitätsmerkmale der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation hat. Das liegt wahrscheinlich an den kurzen Verweilzeiten und den damit verbundenen hohen Eingangsvolumenströmen, die eine gute Durchmischung in den Anodenkammern hervorrufen und sich so keine starken Gradienten ausbilden können, die eventuell die Performance der elektrochemischen Kristallisation beeinflussen. Gleichzeitig hat die Auswertung gezeigt, dass es möglich ist, eine hohe Produktivität durch eine niedrige Temperatur und eine hohe Stromdichte zu erreichen. Zusätzlich ist der spezifische Energiebedarf bei niedrigen Temperaturen auch gering, sodass Temperaturen unterhalb von 20 °C für die

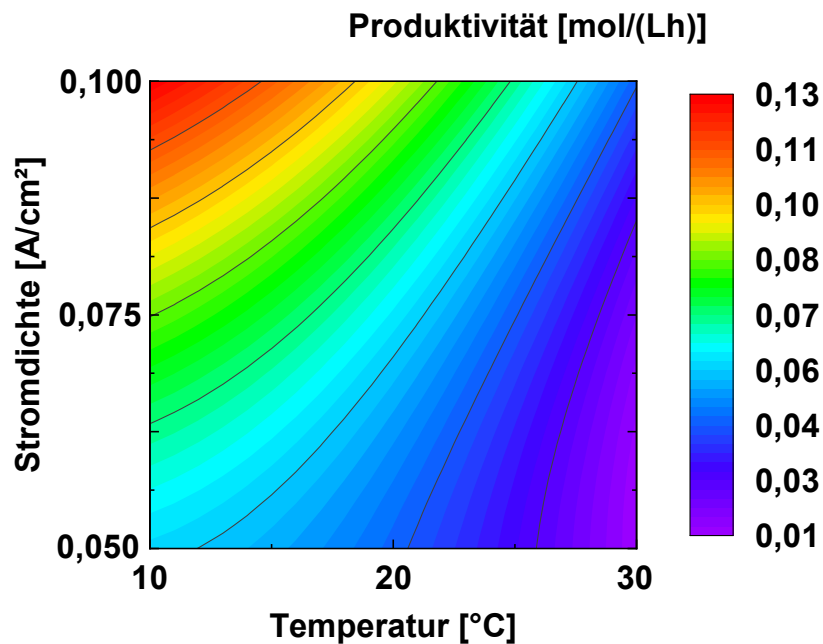


Abbildung 6.8: Effekt-Diagramm der Produktivität in Abhängigkeit der signifikanten Einflussgrößen Stromdichte und Temperatur.

elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure zu präferieren sind. Allerdings wird der geringste spezifische Energiebedarf bei geringen Stromdichten erreicht, sodass hier ein Kompromiss zwischen maximaler Produktivität und minimalem spezifischen Energiebedarf getroffen werden muss. Zur Untersuchung dieses Kompromisses und um die Aussagen der Modelle für die Qualitätsmerkmale zu untermauern, werden einzelne Experimente detailliert vorgestellt.

Analyse ausgewählter Fed-Batch Kristallisationen

In Abbildung 6.9 ist der Verlauf der summierten Bernsteinsäurekonzentration c_{SA} , die sich aus den Konzentrationen der drei Protonierungsformen von Bernsteinsäure zusammensetzt, der pH-Wert Verlauf, das berechnete Übersättigungsverhältnis und der Verlauf der Zellspannung über der ins System eingetragenen Ladung für Exp1 aufgetragen (Tabelle 6.5). Die Konzentrationsverläufe inklusive der Fehlerbetrachtung aller Wiederholungsversuche sind im Anhang gezeigt (Abbildung 8.32).

Die verwendete Stromdichte von $0,1 \text{ A}/\text{cm}^2$ führt zu einer Experimentdauer von 4,3 h bei 10°C . Der pH-Wert sinkt zu Beginn bis auf $\text{pH} = 3$ ab. Um die Zugabe frischer Fermentationsbrühe im Labor nachzustellen, erfolgt die Dosierung von pH-neutraler Dinatriumsuccinat Lösung in den Anolyt-Vorlagebehälter, sobald der pH-Wert von drei erreicht ist. Diese Zugabe führt zu einem schnellen Anstieg des pH-Werts auf über $\text{pH} = 4$. Die Zugabe wird vier Mal wiederholt, bis insgesamt 1 L Anolyt in den Vor-

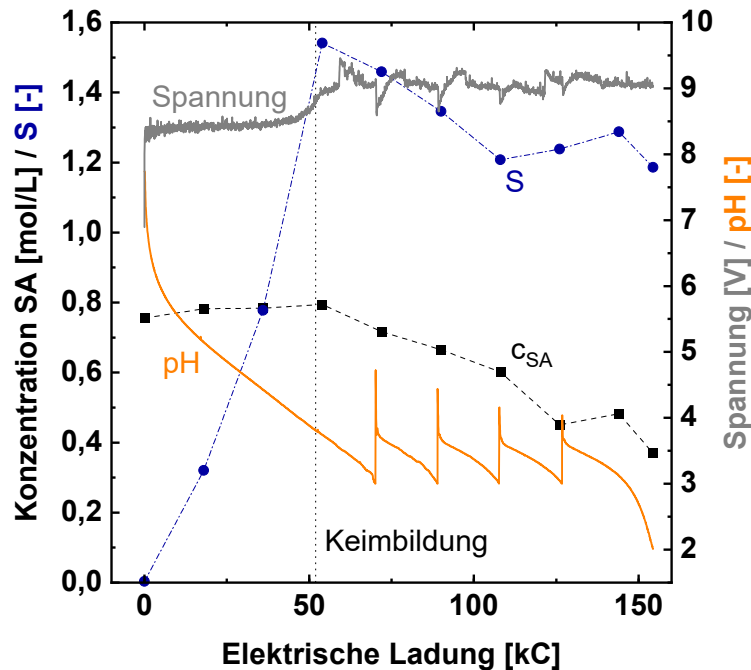


Abbildung 6.9: Elektrochemische pH-Shift Kristallisation in dem 8 mm Prototyp der Anodenkammer bei $T = 10^\circ\text{C}$, $j = 0,1\text{ A/cm}^2$ und $\tau = 10\text{ s}$. Die schwarzen Vierecke zeigen die gemessenen Bernsteinsäurekonzentrationen und die blauen Kreise sind das aus der Konzentration und dem pH-Wert berechnete Übersättigungsverhältnis in Exp1. Die Spannung und der pH-Wert wurden kontinuierlich über der Versuchsdauer aufgenommen.

lagebehälter gegeben wurden. Durch die Zugaben erhöht sich der pH-Wert jedes Mal sprunghaft. Die Bernsteinsäurekonzentration bleibt während des ersten Drittels des Versuchs konstant. Nach der Keimbildung bei etwa 52 kC sinkt die Konzentration bis auf einen finalen Wert von 0,4 mol/L ab, womit die Konzentration der Bernsteinsäure in der Lösung während des Versuch halbiert werden konnte. Das Übersättigungsverhältnis steigt zu Beginn schnell durch das Absinken des pH-Werts an, erreicht dann einen maximalen Wert von fast 1,6 bevor sie sich um $S = 1,2$ einpendelt.

Da die Stromdichte konstant gehalten wird, ändert sich die gemessene Spannung zum Beispiel durch Änderungen der Leitfähigkeit der Elektrolyten oder anderer zusätzlicher elektrischen Widerstände im System. Zu Beginn von Exp1 lag die Spannung bei ungefähr 8,5 V. Nach der Keimbildung steigt die Spannung an, was wahrscheinlich durch die Bildung der Kristalle in der Anodenkammer zu erklären ist, die einen zusätzlichen elektrischen Widerstand im Anolyten darstellen. Das selbe lässt sich bei den zwei Zugaben der festen Bernsteinsäure als Puffer in den Katholyt Vorlagebehälter bei 60 kC und 120 kC beobachten. Hier werden Kristalle in die Kathodenkammer geleitet und führen zu einer erhöhten Spannung, bevor sie sich auflösen. Im Gegensatz dazu verringert sich sie

Spannung bei der Zugabe von neutraler Dinatriumsuccinat Lösung. Dies könnte daran liegen, dass zum einen die Konzentration an Na^+ Ionen und so die Leitfähigkeit erhöht werden. Zum anderen lösen sich Bernsteinsäurekristalle durch Zugabe pH-neutraler Lösung wieder auf und so wird der Widerstand verringert. Das Übersättigungsverhältnis von $S = 1,2$ am Ende von Exp1 zeigt, dass das Gleichgewicht nicht erreicht wird (Abbildung 6.9). Es lässt sich also vermuten, dass die Kristallisationskinetiken, die zum Abbau der Übersättigung zuständig sind (Wachstum und Keimbildung) langsamer sind als der Übersättigungsaufbau bei $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$. Nichtsdestotrotz konnten nach Filtration und Trocknung $0,55 \text{ mol}$ Bernsteinsäure gewonnen werden. Hiermit lassen sich der spezifischen Energiebedarf von $0,69 \text{ kWh/mol}$ pro mol Bernsteinsäure und die Produktivität von $0,13 \text{ mol/L/h}$ berechnen. Zusätzlich liegt die berechnete Protonierungseffizienz bei 98% , was zeigt, dass die meisten der elektrochemisch produzierten H^+ Ionen für die Protonierung der Bernsteinsäure genutzt werden (Tabelle 6.5).

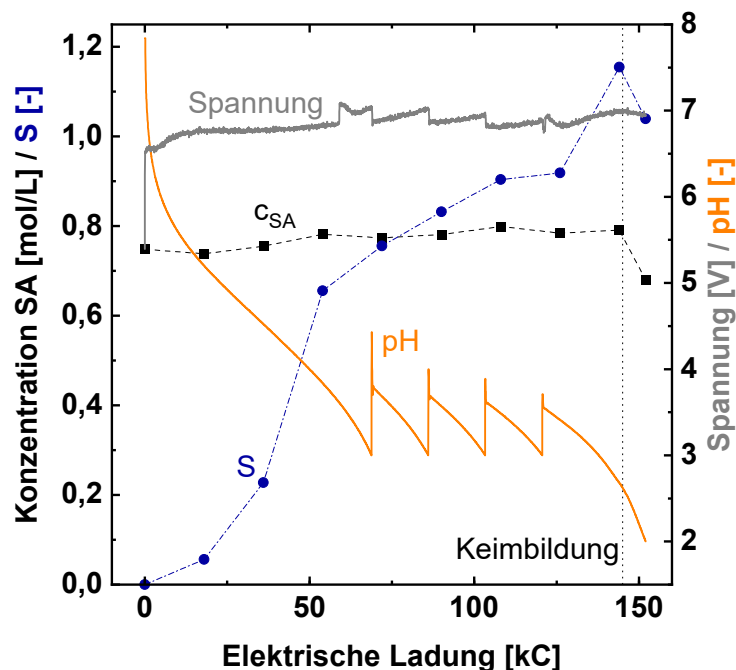


Abbildung 6.10: Elektrochemische pH-Shift Kristallisation in dem 8 mm Prototyp der Anodenkammer bei $T = 30^\circ\text{C}$, $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$ und $\tau = 10 \text{ s}$. Die schwarzen Vierecke zeigen die gemessenen Bernsteinsäurekonzentrationen und die blauen Kreise sind das aus der Konzentration und dem pH-Wert berechnete Übersättigungsverhältnis in Exp2. Die Spannung und der pH-Wert wurden kontinuierlich über der Versuchsdauer aufgenommen.

Um den Energiebedarf für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation zu reduzieren wurde in Exp2 die Temperatur auf 30°C erhöht (Abbildung 6.10). Hierdurch steigt auch die Leitfähigkeit der Elektrolyten an, und somit kann die Stromdichte bei einer niedrigeren

Spannung realisiert werden. Abgesehen von der Temperatur sind alle Betriebsbedingungen dieselben wie in Exp1 (Tabelle 6.5). In Abbildung 6.10 erkennt man, dass die erhöhte Betriebstemperatur die initiale Spannung um zwei Volt verringert. Die Veränderung der Zellspannung durch die Zugaben in Anolyt und Katholyt sind vergleichbar zu Exp1. Allerdings ist auffällig, dass die sehr viel später eintretende Keimbildung bei 140 kC keinen Anstieg in der Spannung nach sich zieht. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass der Keimschauer weniger stark ausfällt als bei 10 °C, was durch die geringere maximal erreichte Übersättigung erklärt werden kann. Insgesamt steigt die Übersättigung während des ganzen Versuchsverlaufs an, bis kurz vor Ende des Versuchs die Lösung übersättigt ist und die Übersättigung auf einen finalen Wert von $S = 1,04$ abfällt. Die initiale Konzentration der Bernsteinsäure bleibt konstant bei 0,78 mol/L bis sie gegen Ende des Versuchs auf ungefähr 0,7 mol/L abfällt. Grund für die spätere Kristallisation und den geringen Abbau in der Konzentration ist die höhere Löslichkeit der Bernsteinsäure bei 30 °C. Trotz der höheren Restlöslichkeit und der insgesamt niedrigeren maximalen Übersättigung kommt das System nicht ins Gleichgewicht, was unterstreicht, dass die Übersättigung bei $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$ schneller aufgebaut wird als sie von der Kristallisation abgebaut werden kann.

Durch die erhöhte Betriebstemperatur ist der Energiebedarf erfolgreich von 0,38 kW h in Exp1 auf 0,29 kW h reduziert worden. Gleichzeitig ist die Protonierungseffizienz vergleichbar (Tabelle 6.8), was darauf hindeutet, dass bei vollständiger Protonierung der Bernsteinsäure ($\text{pH} = 2$) der Einfluss der Temperatur auf Protonierungseffizienz vernachlässigbar ist. Allerdings wurde in Exp2 aufgrund der wesentlich höheren Restlöslichkeit bei 30 °C deutlich weniger Bernsteinsäure produziert. Die Einbuße im Kristallisat führt zu einem höheren spezifischen Energiebedarf von 1,89 kW h/mol und einer geringeren Produktivität von 0,04 mol/L/h. Um den Energieverbrauch zu reduzieren, bietet sich eine erhöhte Temperatur an, allerdings sollte die finale Temperatur für die Kristallisation so gering wie möglich sein, um die Ausbeute der kristallinen Bernsteinsäure zu maximieren.

Alternativ kann der Energiebedarf auch über die Verringerung der induzierten Stromdichte reduziert werden. Hierdurch sollte sich die Ausbeute nicht verringern, allerdings wird die Produktionsdauer entsprechend verlängert. Um dies genauer zu untersuchen wird in Exp3 die Stromdichte auf $0,05 \text{ A/cm}^2$ halbiert (Abbildung 6.11). Abbildung 6.11 zeigt die Verläufe von pH-Wert, Konzentration, Spannung und Übersättigung für das Experiment mit halbiertem Stromdichte bei 10 °C in dem 8 mm tiefen Prototyp der Anodenkammer. Die initiale Spannung beträgt nur 6 V und steigt dann im Laufe des Versuchs auf etwa 8,5 V an. Die Keimbildung findet bei einem vergleichbaren Ladungseintrag (50 kC) wie in Exp1 statt. Allerdings dauert es in Exp3 2,8 h bis zur Keimbildung statt 1,4 h in Exp1. Die Übersättigung bei der Keimbildung in Exp3 ist aber deutlich geringer bei ca.

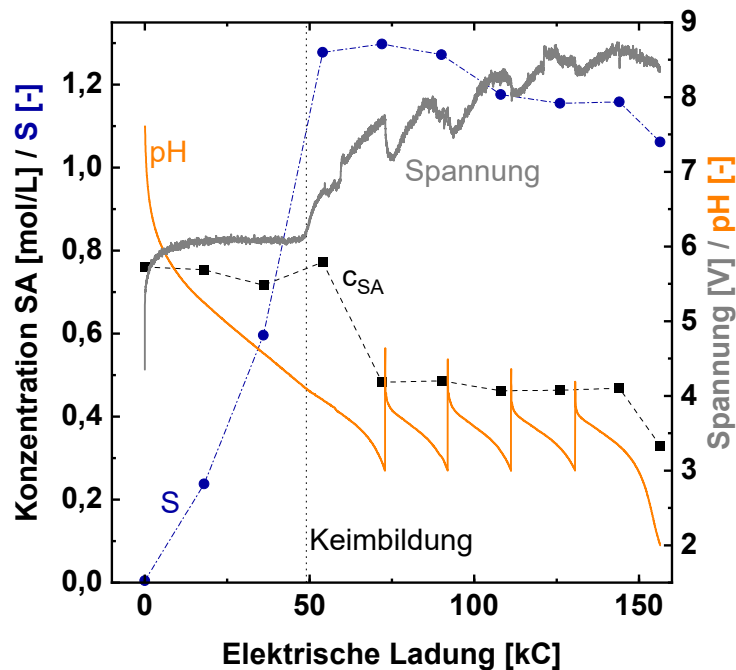


Abbildung 6.11: Elektrochemische pH-Shift Kristallisation in dem 8 mm Prototyp der Anodenkammer bei $T = 10^\circ\text{C}$, $j = 0,05\text{ A/cm}^2$ und $\tau = 10\text{ s}$. Die schwarzen Vierecke zeigen die gemessenen Bernsteinsäurekonzentrationen und die blauen Kreise sind das aus der Konzentration und dem pH-Wert berechnete Übersättigungsverhältnis in Exp3. Die Spannung und der pH-Wert wurden kontinuierlich über der Versuchsdauer aufgenommen.

$S = 1,2$. Durch die geringere Stromdichte wird die Übersättigung langsamer aufgebaut, was zum einen dazu führt, dass das System mehr Zeit hat die Übersättigung abzubauen und zum anderen die metastabile Zone kleiner ist (Abbildung 4.3). Die Keimbildung tritt deshalb bei geringeren Übersättigungen ein. Insgesamt bleibt die Übersättigung nach der Keimbildung zwischen 1,2 und 1,06 am Ende des Versuchs. Auch bei der geringer Stromdichte wird die Übersättigung nicht komplett abgebaut, was bedeutet, dass nach dem Abschalten des Stroms etwas Zeit nötig ist, um die Kristalle wachsen zu lassen und so die Ausbeute der Bernsteinsäure zu maximieren.

Durch die Halbierung der Stromdichte konnte der Energiebedarf um ca. 15 % auf 0,32 kWh im Vergleich zu Exp1 verringert werden. In Exp3 konnte 0,53 mol Bernsteinsäure gewonnen werden, was zu einem spezifischen Energieverbrauch von 0,6 kWh/mol führt. Allerdings kommt die Verbesserung des spezifischen Energieverbrauch mit einer deutlichen Reduktion der Produktivität (0,06 mol/L/h), da sich die Produktionsdauer der Bernsteinsäure auf 8,5 h erhöht. Daraus ergibt sich für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure ein Kompromiss zwischen dem spezifischen Energiebedarf und der Produktivität.

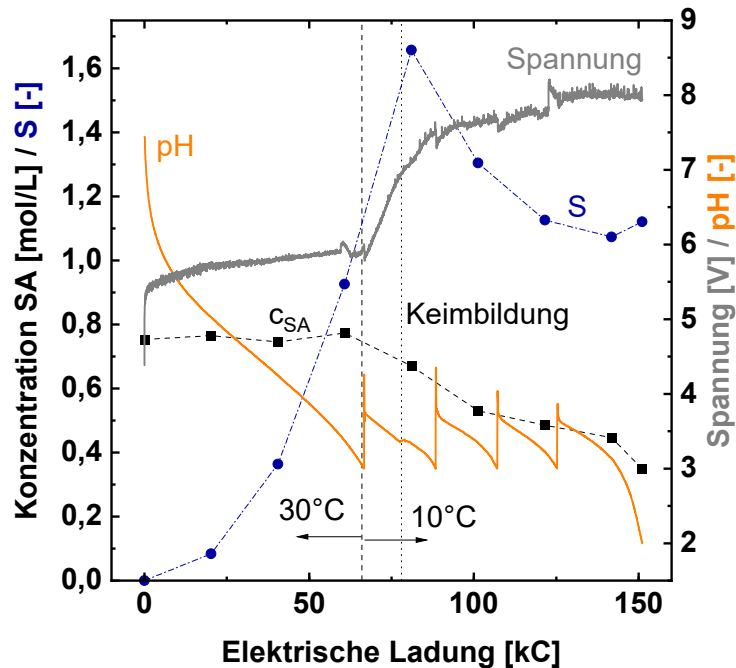


Abbildung 6.12: Elektrochemische pH-Shift Kristallisation in dem 8 mm Prototyp der Anodenkammer bei anfänglich $T = 30^\circ\text{C}$ und abschließend $T = 10^\circ\text{C}$, $j = 0,075\text{ A/cm}^2$ und $\tau = 10\text{ s}$. Die schwarzen Vierecke zeigen die gemessenen Bernsteinsäurekonzentrationen und die blauen Kreise sind das aus der Konzentration und dem pH-Wert berechnete Übersättigungsverhältnis in Exp4. Die Spannung und der pH-Wert wurden kontinuierlich über der Versuchsdauer aufgenommen.

Um den spezifischen Energiebedarf gering zu halten und gleichzeitig eine angemessen kurze Produktionsdauer zu erreichen, wurden Erkenntnisse aus Exp1-Exp3 und der Auswertung der statistischen Versuchsplanung genutzt, um die Betriebsparameter in Exp4 einzustellen. Eine mittlere Stromdichte von $0,075\text{ A/cm}^2$ und ein Temperaturprofil, das die Protonierung der initiale Bernsteinsäure bei 30°C erlaubt und anschließend eine hohe Ausbeute bei 10°C ermöglicht, werden genutzt. Abbildung 6.12 zeigt, dass die Konzentration der Bernsteinsäure konstant bleibt, bis die Kühlung nach 67 kC ($2,5\text{ h}$) einsetzt. Anschließend kommt es zur Keimbildung bei einem großen Übersättigungsverhältnis von mehr als $S > 1,6$, die durch gleichzeitige Kühlung und elektrochemischen pH-Shift erreicht wird. Die Keimbildung lässt sich auch im pH-Wert Verlauf bei 76 kC erkennen. Der leichte Anstieg im pH-Wert deutet auf eine schnelle Kristallisation hin, da mehr H^+ -Ionen aus der Lösung in die feste Phase übergehen als durch Wasserspaltung in die Lösung eingetragen werden. Anschließend wird die Übersättigung abgebaut und erreicht ein finales Übersättigungsverhältnis von $S = 1,1$. Die initiale Spannung ist mit $5,5\text{ V}$ sehr gering, steigt aber unter anderem durch Kühlung und Kristallisation auf 8 V an. Insgesamt konnte durch die Wahl der Betriebsparameter der Energiebedarf auf $0,28\text{ kWh}$

reduziert werden. Allerdings konnte der spezifische Energiebedarf durch die kleine Menge an gewonnener Bernsteinsäure von 0,45 mol nicht weiter verringert werden (Tabelle 6.8). Die Produktmenge kann noch weiter erhöht werden, wenn gegen Ende des Versuchs die Übersättigung abgebaut wird, zum Beispiel durch einen Zeitraum zwischen Ausschalten des Stroms und Entleerung des Reaktors.

Tabelle 6.8: Vergleich der Performanceparameter und des 50 % Schwellenwerts der Kristallgrößenverteilung der ausgewählten Einzelversuche.

Name	Prod. SA	Res. S	η_{el}	w_{el}	Dauer	Produktivität	X_{50}
[—]	[mol]	[—]	[%]	[kW h/mol]	[h]	[mol/(Lh)]	[μ m]
Exp1	0,55	1,19	98	0,69	4,3	0,13	150
Exp2	0,15	1,04	99	1,89	4,2	0,04	76
Exp3	0,53	1,06	97	0,6	8,6	0,06	144
Exp4	0,45	1,12	100	0,62	5,6	0,08	60

Unter der Annahme, dass die restliche Übersättigung abgebaut werden kann, und die finale Konzentration der Bernsteinsäure gleich der Löslichkeitskonzentration ist, kann ein theoretischer spezifischer Energiebedarf von 0,56 kW h/mol erreicht werden. Dieser Energiebedarf für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation beträgt weniger als die Hälfte verglichen mit dem spezifischen Energiebedarf von 1,31 kW h/mol für einen dreistufigen Elektrodialyseprozess für Bernsteinsäure, welche von Morales et al. [43] vorgestellt wird. Der theoretische Energiebedarf der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation führt zu Stromkosten von 34 €/mol, mit industriellen Strompreisen 0,06 €/(kWh) berechnet. Vergleicht man die Stromkosten für den elektrochemischen pH-Shift mit den Materialkosten für die pH-Stellmittel Schwefelsäure (H_2SO_4 0,14 €/kg) und Natriumhydroxid (NaOH 0,3 €/kg), was zu spezifischen Kosten von 38 €/mol für das pH-Wert Management führt, zeigt sich das Potential der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation. Allerdings hängen die Betriebskosten bei der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation stark vom Strompreis ab. Zusätzlich müssen für eine detaillierte Kostenanalyse die Kapitalkosten für das Elektrolysemodul, die Membran, die Elektroden etc. mit einbezogen werden.

Die Untersuchung des elektrochemisch produzierten Kristallisats ist in den Abbildungen 6.13 gezeigt. Die Spektren, in der linken Abbildung, des β -Polymorphs von Bernsteinsäure und des elektrochemisch hergestellten Kristallisats zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Somit handelt es sich beim Kristallisat um β -Bernsteinsäure mit Reinheiten größer als 95 % (HPLC-Analyse in Tabelle 8.5). Zusätzliche Ausschläge würden auf Verunreinigungen oder Mischformen des Polymorphs hindeuten [118, 119]. Da

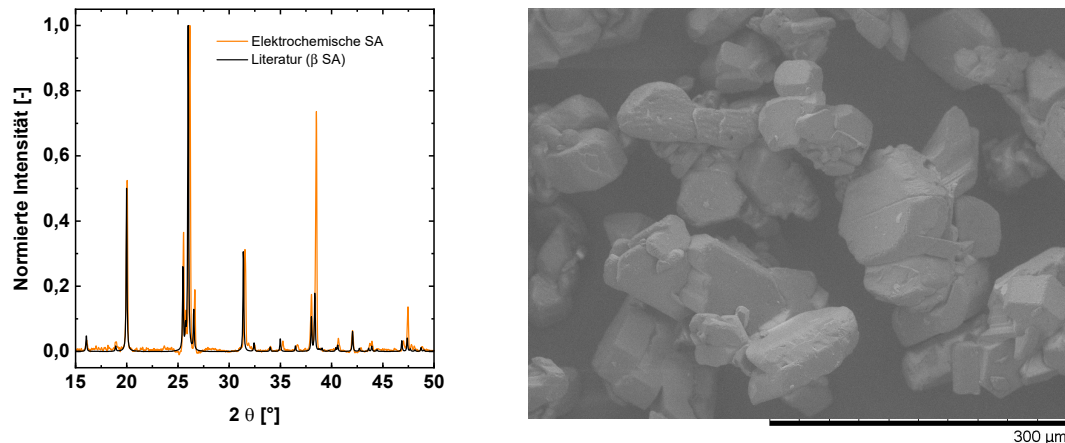


Abbildung 6.13: In Abbildung auf der linken Seite sieht man die Feststoffanalyse mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD) des elektrochemisch hergestellten Kristallisats in orange im Vergleich zu dem β -Polymorph von Bernsteinsäure in schwarz [117–119]. Die Abbildung rechts zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Kristallisats.

β -Bernsteinsäure unterhalb von 137°C thermodynamisch stabil ist, liegt bei den geringen Betriebstemperaturen der elektrochemischen Kristallisation nur das β -Polymorph als Produkt vor [119]. Dieses Polymorph der Bernsteinsäure bildet ein monoklines Kristallsystem aus, das sich durch drei unterschiedliche Kantenlängen mit zwei rechten Winkeln im Kristallgitter auszeichnet und in der rechten Abbildung 6.13 zu sehen ist [4, 24]. Außerdem sind deutlich Agglomerationen zu erkennen, wobei nicht abschließend geklärt werden kann, ob diese während der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation entstehen oder erst durch Trocknung und Filtration.

Die Kristallgrößenverteilung (Abbildung 6.14) zeigt, dass der Großteil der Kristalle nach der Trocknung kleiner als $200\,\mu\text{m}$ ist. Die Unterschiede in den Kristallgrößenverteilungen sind vermutlich auf unterschiedlich starke Keimbildungen und Keimbildungszeitpunkte zurückzuführen. Die Keimbildung kurz vor Versuchsende bei Exp2 führt demnach zu dem großen Anteil Feinkorn. Bei Exp4 werden die höchsten Übersättigungsverhältnisse erreicht und somit ist auch mit sehr starker Keimbildung zu rechnen. Diese beiden Verteilungen haben ihre Maxima bei einer Kristallgröße von ca. $50\,\mu\text{m}$. In den Versuchen Exp1 und Exp3 kann ein Teil der Kristalle auf eine Größe über $100\,\mu\text{m}$ anwachsen, da Keimbildung schon früh im Versuch auftritt. Nichtsdestotrotz ist die Deutung der Kristallgrößenverteilung schwierig, da viele Prozessschritte, wie zum Beispiel Trocknung, Filtration und Förderung durch die Pumpen, Einfluss auf die gezeigte Kristallgrößenverteilung haben.

Die Auswertung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation in Tabelle 6.8 zeigt, dass die Produktivität der Kristallisation zwischen $0,04\,\text{mol}/(\text{Lh})$ und $0,13\,\text{mol}/(\text{Lh})$ liegt. Biotechnologische Herstellungsprozesse für die Bernsteinsäure erreichen Produkti-

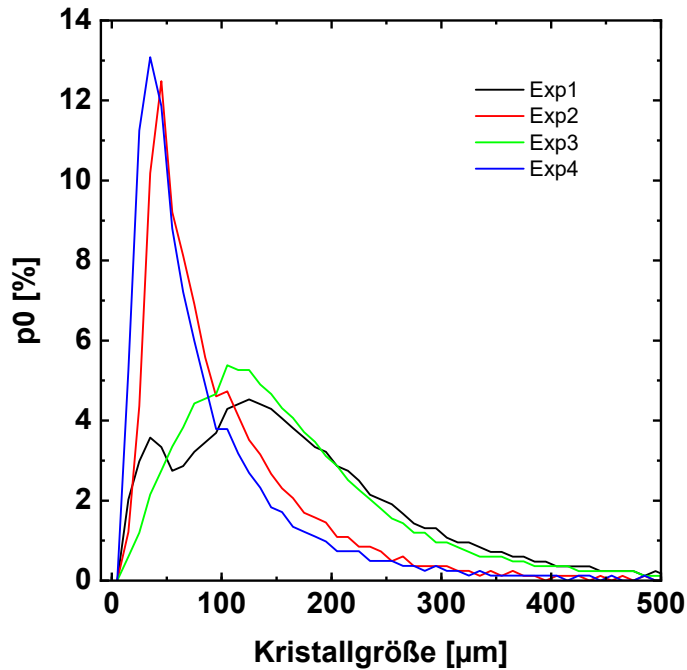


Abbildung 6.14: Anzahlbasierten Kristallgrößenverteilung der vorgestellten Einzelversuche.

vitäten zwischen $6,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{Lh})$ und $0,09 \text{ mol}/(\text{Lh})$ [70]. Durch die höhere Produktivität der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure können Elektrolysemodule mit kleinen Volumina für die *in-situ* Abtrennung von Bernsteinsäure aus großskaligen Fermentationsprozessen genutzt werden [48, 49, 64, 66]. Des Weiteren kann die Produktivität der elektrochemischen Kristallisation durch flexibles Einstellen der Stromdichte auf die Produktivität der Fermentation angepasst werden. Außerdem ermöglicht die Einstellung des Volumenstroms aus der Fermentation in den Vorlagebehälter des Anolyten die Kontrolle des pH-Werts in der Kristallisation, und somit die kontinuierliche elektrochemische pH-Shift Kristallisation.

Die vorgestellten Versuche Exp1-Exp4 zeigen, dass mit dem entwickelten Prototyp die Produktion von Bernsteinsäure mittels der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation für mehr als acht Stunden ohne Verblockung der Anodenkammer möglich ist (Abbildung 6.15). Zusätzlich wurden keine Ablagerungen an der Membran festgestellt, was ein entscheidender Vorteil gegenüber dem von Urbanus et al. vorgestellten Prozess ist [50–52]. In Abbildung 6.15 sind die Membran und die geöffnete Anodenkammer nach einem Experiment zu sehen. Vereinzelt Kristalle sind an den Rändern der Anodenkammer nach dem Auslassen der Mutterlösung zurückgeblieben. Diese lassen sich mit einem Spülschritt nach dem Versuch von den Wänden entfernen. Weiter Verbesserung des gesamten Elektrolysemoduls, insbesondere auch der Kathodenkammer, kann die Spannung weiter

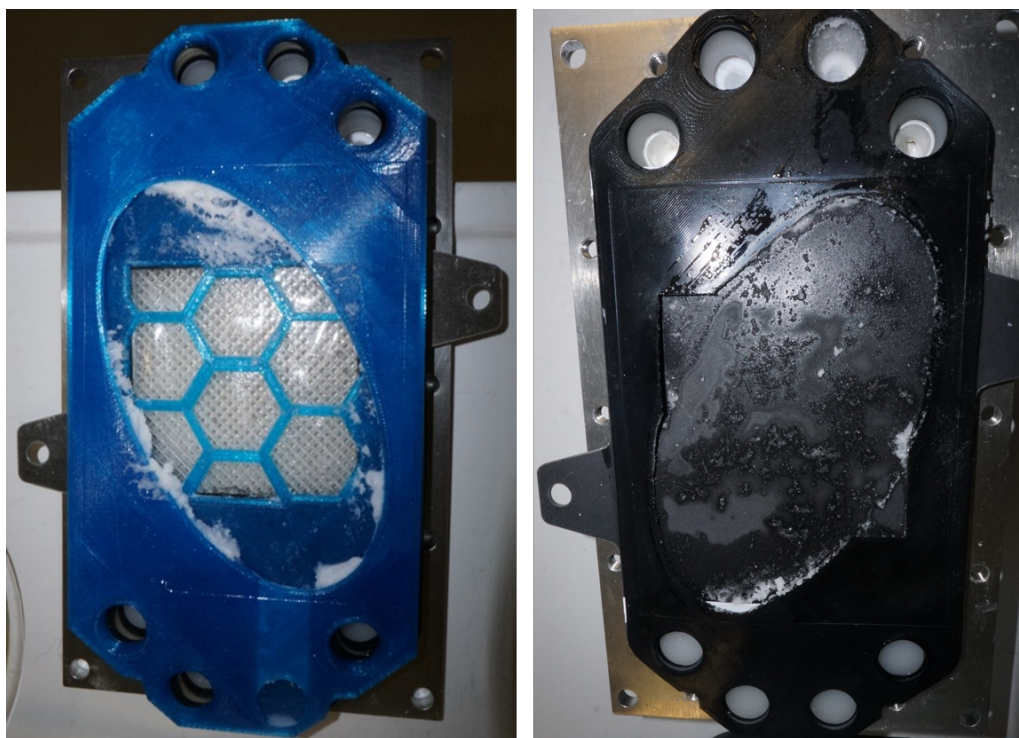


Abbildung 6.15: Auf der linken Seite sieht man die Anodenkammer und die Membran nach einem Experiment und auf der rechten Seite die Anode. Es wurden keine Ablagerungen auf der Membran oder Anodenoberfläche festgestellt. Die verbliebenen Kristalle in der Anodenkammer sind beim Auslassen des Anolyten nach Versuchsende an den Reaktorwänden haften geblieben.

reduzieren und die Technologie noch kompetitiver machen.

6

6.2.3 Kontinuierliche elektrochemische pH-Shift Kristallisation

Da Bernsteinsäure als eine vielversprechende biotechnologisch herstellbare Plattformchemikalie eingestuft wird [1] und für die Produktion von Plattform- und Bulkchemikalien aufgrund der großen Produktmengen üblicherweise kontinuierliche Prozesse für die Aufarbeitung genutzt werden [11], ist eine kontinuierliche Betriebsweise für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation im industriellen Maßstab relevant.

In den Abbildungen 6.16 sind beispielhaft zwei Experimente gezeigt, die im kontinuierlichen Betrieb bei 10 °C und 20 °C durchgeführt werden. Die Keimbildung tritt bei 10 °C bei einem pH-Wert von vier auf und bei 20 °C sinkt der pH-Wert durch die höhere Löslichkeitskonzentration der Bernsteinsäure bis auf 3,7 ab. Die kontinuierliche Zugabe von pH-neutraler Dinatriumsuccinatlösung beginnt nach erfolgter Keimbildung bei einem pH-Wert von drei. Dieser pH-Wert wird in beiden Experimenten nach 2, 3 h, was einem Ladungseintrag von 84 kC entspricht, erreicht. Anschließend befindet sich die Kristallisation für etwa 2,5 h im kontinuierlichen Betrieb. In der linken Abbildung 6.16 erkennt man, dass der pH-Wert, Konzentration und Übersättigung während des kontinuierlichen

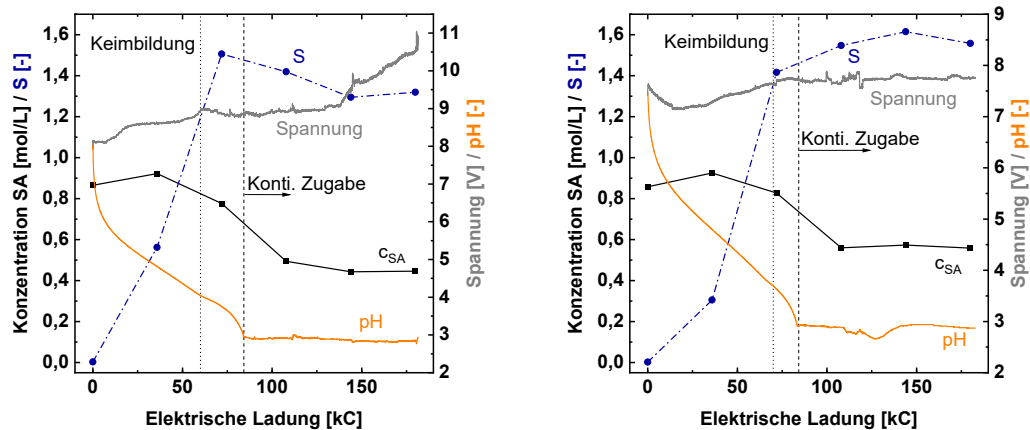


Abbildung 6.16: Kontinuierliche elektrochemische pH-Shift Kristallisation in dem 8 mm Prototyp der Anodenkammer bei $T = 10^\circ\text{C}$ (links), $T = 20^\circ\text{C}$ (rechts), $j = 0,1\text{ A/cm}^2$ und $\tau = 7,5\text{ s}$. Die schwarzen Vierecke zeigen die gemessenen Bernsteinsäurekonzentrationen und die blauen Kreise sind das aus der Konzentration und dem pH-Wert berechnete Übersättigungsverhältnis, die Spannung und der pH-Wert wurden kontinuierlich über der Versuchsdauer aufgenommen.

Betriebs weitestgehend konstant bleiben. Es stellt sich ein Übersättigungsverhältnis von 1,3 ein. Daher ist davon auszugehen, dass es durchgehend zu Keimbildung in der Anoden-nähe kommt. Die Spannung steigt gegen Ende des Versuchs stark an. Das deutet darauf hin, dass sich durch den hohen Feststoffanteil bei 10°C Kristalle in der Anodenkammer akkumulieren. Nach Abschluss der Kristallisation sind $0,21\text{ mol}$ der Bernsteinsäurekristalle in der Anodenkammer sedimentiert, was in etwa ein Drittel der gewonnen Menge Bernsteinsäure entspricht. Also konnte der Feststoffaustrag während der Kristallisation in der 8 mm Anodenkammer bei den gewählten Betriebsbedingungen nicht sichergestellt werden. Bei 20°C (Abbildung 6.16 rechts) kommt es nicht zum Anstieg in der Spannung und es wurden kaum Kristalle nach der Kristallisation in der Anodenkammer vorgefunden. Alle Messgrößen bleiben während der kontinuierlichen Zugabe weitestgehend konstant. Die gemessene Konzentration der Bernsteinsäure in der flüssigen Phase ist höher als bei 10°C und führt zu einem höheren Übersättigungsverhältnis während der kontinuierlichen Kristallisation von über 1,5 (Tabelle 6.9).

Der Großteil der produzierten Bernsteinsäurekristalle ist kleiner als $100\text{ }\mu\text{m}$, was bedeutet, dass es durchgehend zu Keimbildung oder Bruch kommt (Abbildung 6.17 rechts). Insgesamt ist die Kristallgrößenverteilung ähnlich zu den in Verteilungen der Fed-Batch Experimente.

In der linken Abbildung 6.17 ist die kontinuierliche Kristallisation mit Fermentationsbrühe durchgeführt worden. Die Ansäuerung der Lösung bis $\text{pH} = 3$ dauert in etwa so lange wie bei den artifiziellen Systemen, was dafür spricht, dass keine zusätzlichen Ne-

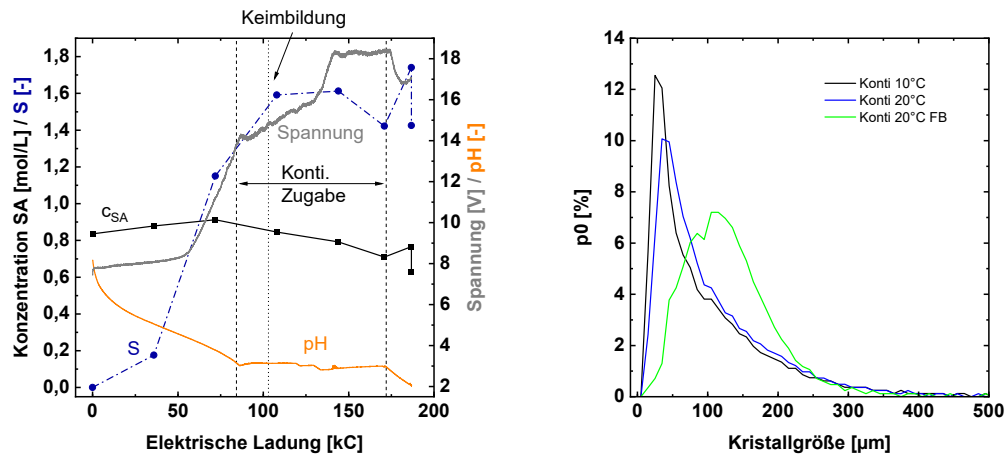


Abbildung 6.17: Kontinuierliche elektrochemische pH-Shift Kristallisation aus Fermentationsbrühe in dem 8 mm Prototyp der Anodenkammer bei $T = 20^\circ\text{C}$, $j = 0,1\text{ A/cm}^2$ und $\tau = 7,5\text{ s}$. Die schwarzen Vierecke zeigen die gemessenen Bernsteinsäurekonzentrationen und die blauen Kreise sind die aus der Konzentration und dem pH-Wert berechneten Übersättigungen, die Spannung und der pH-Wert wurden kontinuierlich über der Versuchsdauer aufgenommen. Rechts sind die anzahlbasierte Kristallgrößenverteilung der kontinuierlichen Experimente gezeigt.

benreaktionen stattfinden, die H^+ -Ionen aufnehmen oder verbrauchen. Allerdings wurden die ersten Kristalle in der Lösung erst sehr spät detektiert. Vorher kam es zur Bildung einer stabilen Schaumschicht auf dem Anolyten (Abbildung 8.33). Erst nach Zerfall des Schaums sind Partikel in der Lösung zu erkennen gewesen, was darauf hindeutet, dass feine Partikel im Schaum enthalten waren. Auffällig ist, dass während des kontinuierlichen Betriebs die Spannung stetig bis auf Werte von 18 V ansteigt. Durch die sehr hohe Spannung steigert sich entsprechend der Energiebedarf der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation. Wie sich nach Abschluss des Versuchs gezeigt hat, ist dieser Anstieg auf eine Kristallschicht zurückzuführen, die sich vor der Anode gebildet hat (Abbildung 8.33 rechts). Gegen Ende des Versuchs wurde die Dosierung abgestellt, der pH-Wert auf einen Wert von zwei reduziert und dem System anschließend 0,5 h Zeit für den Übersättigungsabbau ohne Ladungseintrag gelassen. Hier sieht man, dass sich die Übersättigung noch etwas reduziert. Allerdings fällt das Übersättigungsverhältnis nur bis auf einen Wert von 1,4. Die Berechnung des Übersättigungsverhältnis ist aber durch den Einfluss der Nebenkompente auf die Löslichkeitskonzentration der Bernsteinsäure mit größerer Unsicherheit belegt. Die Reifungsphase am Ende des Versuchs wirkt sich positiv auf Kristallgrößenverteilung aus. Die Kristalle aus der Fermentationsbrühe sind deutlich größer als die aus den Vergleichsversuchen bei 10°C und 20°C . Allerdings deuten die Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops darauf hin, dass Agglomeration kleiner Kristalle bei den Kristallen aus der Fermentationsbrühe eine deutlich größere Rolle spielt (Abbildung

6.18 rechts).

Zusätzlich zeigt das mittels XRPD aufgenommene Diffraktogramm (Abbildung 6.18 links), dass Bernsteinsäure in seinem β -Polymorph aus der Fermentationsbrühe hergestellt werden konnte. Die durch HPLC-Analyse ermittelte Reinheit der Bernsteinsäure liegt bei 97,3 %. Dies bedeutet, dass die in 6.19 zu sehende Färbung des Kristallisats keine große Verunreinigung darstellt, sondern wahrscheinlich durch Waschungs- oder Umkristallisationsschritte entfernt werden kann.

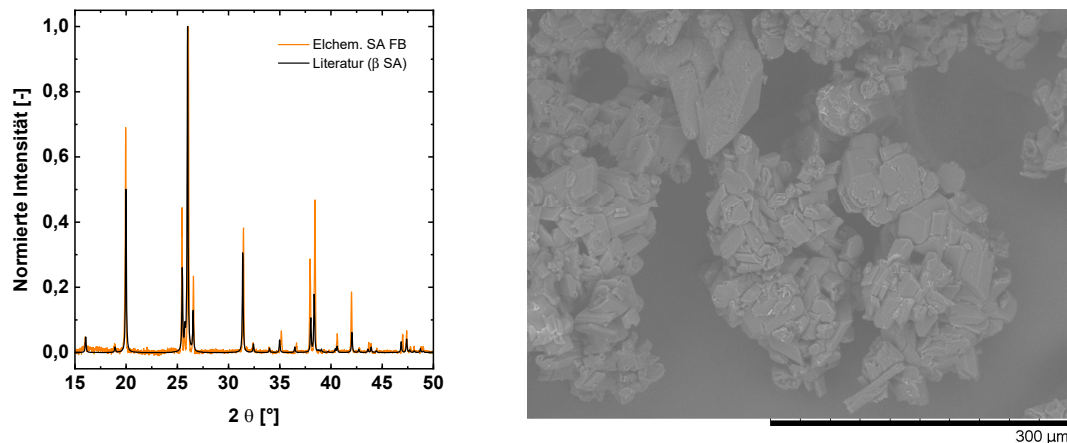


Abbildung 6.18: In Abbildung auf der linken Seite sieht man die Feststoffanalyse mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD) des elektrochemisch hergestellten Kristallisats in orange im Vergleich zu dem β -Polymorph von Bernsteinsäure in schwarz [117–119]. Die Abbildung rechts zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Kristallisats aus der Fermentationsbrühe.

Tabelle 6.9: Vergleich einiger Kennzahlen der gezeigten kontinuierlichen Kristallisationsversuche.

Name [—]	Prod. SA [mol]	Res. S [—]	w_{el} [kW h/mol]	Dauer [h]	Produktivität [mol/(Lh)]
Konti 10 °C	0,57	1,32	0,21	5	0,14
Konti 20 °C	0,47	1,56	0,81	5	0,12
Konti 20 °C FB	0,25	1,43	2,75	5,3	0,08

Das vorgestellte Prozesskonzept (Abbildung 6.1) lässt sich kontinuierlich betreiben und ist somit interessant für die *in-situ* Abtrennung von Bernsteinsäure aus biotechnologischen Herstellungsprozessen oder für die Anwendung der Konzepts im großen Maßstab. Allerdings hat die Untersuchung mit realer Fermentationsbrühe gezeigt, dass die Nebenkomponten einen großen Einfluss auf die elektrochemische Kristallisation haben; zum

einen durch die Veränderung der Löslichkeitskonzentration der Bernsteinsäure und zum anderen durch die sehr viel höhere Spannung und damit einhergehenden Produktionskosten. Außerdem muss für die Übertragung der Trenntechnik in einen größeren Maßstab der Reaktor weiter skaliert und optimiert werden, um die Elektrodenfläche zu erhöhen und gleichzeitig den Feststoffaustrag bei möglichst geringer Zelltiefe zu gewährleisten.



Abbildung 6.19: Optischer Vergleich der kontinuierlich produzierten Bernsteinsäure aus artifizieller Lösung (Mitte) und aus Fermentationsbrühe (Rechts) mit kommerziell erhältlicher Bernsteinsäure (Links).

Abbildung 6.19 zeigt das Kristallisat aus den kontinuierlichen Kristallisationsexperimenten nebeneinander. Man erkennt, dass die kommerzielle Bernsteinsäure eine gleichmäßige Größenverteilung hat und keine größeren Agglomerate aufweist. Die Bernsteinsäure aus artifizieller Lösung besitzt einen sehr ähnlichen Farbton, beinhaltet allerdings Agglomerate und mehr Feinkorn, was den Feststoff matter erscheinen lässt. Auf der rechten Seite sieht man das Produkt aus der Fermentationsbrühe. Hier ist zu erkennen, dass weitere Aufreinigungsschritte der Kristalle nötig sind, um die Farbstoffe zu entfernen und ein verkaufsfähiges Produkt herzustellen.

6.3 Zwischenfazit der Prozessstudie

Der entwickelte Prototyp ermöglicht die Produktion von Bernsteinsäure integriert in ein 100 cm² Elektrolysemodul von Electrocell (Electro MP Cell®). Des Weiteren erlaubt der Prototyp den Betrieb und die Analyse der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation

unter industriell relevanten Betriebsparametern, hohen Stromdichten und Suspensionen mit großem Feststoffgehalt. Trotz des hohen Feststoffgehalts in der Lösung wurde keine Verblockung der Zelle und kein Zuwachsen der Anode oder Membran innerhalb der 3-8 Stunden beobachtet.

Außerdem wurde gezeigt, dass höhere Temperaturen vorteilhaft sind, um den Energiebedarf für die Kristallisation zu senken. Allerdings sind am Ende des Kristallisationsprozesses niedrige Temperaturen und pH-Werte erforderlich, um die Produktion von Bernsteinsäurekristallen zu maximieren. Daher verbessert ein Kühlprofil gegen Ende der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation oder eine nachgelagerte Kühlung inklusive Reifungsphase die Ausbeute und den spezifischen Energiebedarf. Generell sollte eine Reifungsphase nach Beendigung des pH-Shifts durchgeführt werden, um die Feststoffausbeute zu erhöhen, da die Übersättigung gegen Ende der Versuche immer größer als eins ist. Die Auswertung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation zeigt, dass die Protonierungseffizienz für alle untersuchten Temperaturen und Stromdichten hoch ist, solange man sich im Pufferbereich der Bernsteinsäure befindet. Außerdem wurde gezeigt, dass die Minimierung der Betriebskosten für die elektrochemische pH-Shift-Kristallisation ein Kompromiss zwischen dem spezifischen elektrischen Energiebedarf und der Produktivität ist. Der optimale Betriebspunkt wird in größeren Maßstäben vor allem durch Strompreis und Kosten für den Betrieb der Anlage bestimmt werden. Nichtsdestotrotz liegt der ermittelte spezifische Energiebedarf der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation mit dem entwickelten 100 cm² Elektrodenfläche Prototyp deutlich unter dem von in der Literatur veröffentlichten Elektrodialyseprozessen für die Gewinnung von Bernsteinsäure. Zusätzlich liegen die Kosten für den pH-Shift mittels elektrischem Strom, bei einem Strompreis von 0,06 €/kWh, unterhalb der Kosten für die andernfalls benötigten pH-Stellmittel (H₂SO₄ und NaOH). Die elektrochemische pH-Shift Kristallisation hat also neben dem ökologischen Aspekt der Abfallvermeidung auch ökonomisch das Potential sich gegenüber konventionellen Herstellungsprozessen für die Gewinnung von biotechnologisch hergestellter Bernsteinsäure durchzusetzen.

Gleichzeitig hängt die Performance der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure stark von der vorgeschalteten Fermentation ab. Könnte zum Beispiel die initiale Dinatriumsuccinatkonzentration im Anolyten durch den Fermentationsprozess erhöht werden, würde die Ausbeute und Produktivität ebenfalls steigen und der spezifische Energiebedarf sinken. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass durch Anpassung der pH-neutralen Startlösung auf die angelegte Stromstärke ein kontinuierlicher Betrieb der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation möglich ist. Ob sich ein Batch, Fed-Batch oder

kontinuierlicher Betrieb für die Gewinnung von Bernsteinsäure mittels elektrochemischer pH-Shift Kristallisation anbietet, hängt maßgeblich von der Produktionsleistung und dem Betrieb der vorgeschalteten mikrobiellen Produktion ab. Eine kontinuierliche Kristallisation wird nur sehr selten unter einer Produktleistung von 100 kg/h eingesetzt. Gleichzeitig hat die Untersuchung mit realer Fermentationsbrühe gezeigt, dass das Realstoffsystem zusätzliche Herausforderungen mit sich bringt, wie zum Beispiel Nebenkomponenten und Schaumbildung, die genauer untersucht werden müssen. Zusätzlich sollten die gewonnenen Kristalle aus dem Realstoffsystem weiteren Aufreinigungsschritten unterzogen werden, um zum Beispiel Farbstoffe zu entfernen und die Bernsteinsäure in ein verkaufsfähiges Produkt umzuwandeln (Abbildung 6.19).

7 Zusammenfassung und Ausblick

Biotechnologisch herstellbare Plattformchemikalien, wie zum Beispiel Bernsteinsäure, bilden eine vielversprechende Möglichkeit für den Rohstoffwandel in der chemischen Industrie. Allerdings setzten sich biotechnologische Produktionen industriell nur schleppend gegen die etablierten petrochemischen Prozesse durch. Um die biotechnologische Produktion von Plattformchemikalien ökonomisch und ökologisch wettbewerbsfähiger zu machen, sind neue Trenntechniken für Aufarbeitung der biotechnologischen Plattformchemikalien erforderlich. Insbesondere elektrochemische Trenntechniken, wie zum Beispiel die elektrochemische pH-Shift Kristallisation, zeigen hierfür großes Potential, da durch den Einsatz von elektrischem Strom zum einen der Einsatz von Chemikalien drastisch reduziert wird und zum anderen salzhaltige Abwässer vermieden werden, die bei der konventionellen Aufarbeitung von biotechnologisch hergestellten Carbonsäuren große ökonomische und ökologische Nachteile darstellen. Die wesentlichen Ergebnisse zu der in dieser Arbeit untersuchten elektrochemischen pH-Shift Kristallisation sowie potenzielle Folgearbeiten werden zusammengefasst und diskutiert.

7.1 Zusammenfassung der gewonnen Erkenntnisse

In dieser Dissertationsschrift wurde die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure entwickelt und in den Labormaßstab skaliert, was die systematische Untersuchung der Trenntechnik unter industrienahen Betriebsbedingungen erlaubt. Hierbei wurden die relevanten thermodynamischen Stoffdaten ermittelt, klassische Methoden zur Charakterisierung von Keimbildung und Kristallwachstum auf die elektrochemische pH-Shift Kristallisation angepasst und angewendet, ein Prototyp für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation entwickelt und charakterisiert, und abschließend die Kristallisation in verschiedenen Betriebsmodi evaluiert.

Zunächst wurde die Löslichkeit der Bernsteinsäure, die essenziell zur Auslegung und Bewertung von Kristallisationsprozessen ist, in dem relevanten pH-Wert und Temperaturbereich vermessen. Zusätzlich wurde der Einfluss vom Hintergrundelektrolyten Na_2SO_4 auf die Löslichkeit untersucht. Für den untersuchten Bereich hat der pH-Wert den größ-

ten Effekt auf die Löslichkeit von Bernsteinsäure. Eine Verringerung des pH-Werts von vier bis zwei führt mindestens zu einer Halbierung der Löslichkeitskonzentration der Bernsteinsäure. Dieses Verhalten macht die Bernsteinsäure in Kombination mit Natrium als Gegenion sehr attraktiv für die Gewinnung durch pH-Shift Kristallisation. Zusätzlich sinkt die Löslichkeitskonzentration durch Verringerung der Temperatur und dem Einsatz von Na_2SO_4 als Hintergrundelektrolyt, wodurch sich die thermodynamisch mögliche Ausbeute der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation weiter erhöhen lässt. Gleichzeitig hat die verwendete Konzentration von Na_2SO_4 einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Dissoziation der Bernsteinsäure. Beide pK_s -Werte der Bernsteinsäure werden zu niedrigeren pH-Werten verschoben, was eine vollständige Protonierung der Bernsteinsäure bei kleineren pH-Werten nach sich zieht und damit das Betriebsfenster der elektrochemischen Kristallisation entsprechend hin zu geringeren pH-Werten schiebt. Der $pK_{s,1}$ -Wert wird durch die Zugabe von Na_2SO_4 deutlich stärker beeinflusst, was vermutlich durch die Dissoziation von Na_2SO_4 zu H_2SO_4 , welche ab einem pH-Wert von ca. drei beginnt, zu erklären ist. Mit den Machbarkeitsstudien wurde gezeigt, dass die elektrochemische pH-Shift Kristallisation aus artifiziellen Lösungen und realen Fermentationsbrühen ohne Zugabe von Additiven möglich ist. Gleichzeitig haben diese Studien gezeigt, dass es bei schlechter Durchmischung und hohen Stromdichten zur Kristallisation an der Anodenoberfläche kommt, was zeigt, dass sich im Anolyt starke pH-Wert Gradienten ausbilden.

Um den Betrieb der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure über längere Zeiträume ohne Zuwachsen der Anode zu ermöglichen, wurden insbesondere die Keimbildung und das Kristallwachstum untersucht. Durch die optische Vermessung der metastabilen Zone konnte die Keimbildung charakterisiert werden und es wurde festgestellt, dass die Keime an der Anodenoberfläche entstehen. Insgesamt wurde für alle Betriebsbedingungen eine sehr kleine metastabile Zone gemessen. Dies lässt wiederum auf starke Gradienten in Richtung der Anode schließen und legt nahe, dass es während der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure immer zu Keimbildung an der Anode oder an den Gasblasen in Annodennähe kommen wird. Mit den Daten der metastabilen Zone wurde eine Methode zur Berechnung von kinetischen Keimbildungsparametern aus dem Nývlt-Ansatz für die elektrochemischen pH-Shift Kristallisation entwickelt und erfolgreich angewendet.

Um Wachstum unabhängig von primärer Keimbildung zu untersuchen, wurden geimpfte Kristallisationsexperimente durchgeführt. Allerdings konnte primäre Keimbildung selbst bei hohen Impfkristallmengen von 5 % nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Daher ist die ermittelte Wachstumskinetik mit größerer Unsicherheit belegt. In die Kinetik könnten zusätzlich durch die Paramateranpassung zum Beispiel sekundäre

Keimbildungsphänome eingeﬂossen sein. Trotzdem konnte mit den ermittelten Kinetiken für primäre Keimbildung und für Wachstum ein 0D-Modell zur Abbildung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation parametrisiert werden, welches eine ausreichend gute Genauigkeit bei der Simulation der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure aufweist. Dieses Modell wurde anschließend zur Abschätzung der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure hinsichtlich Dauer, Umsatz und Ausbildung von pH-Gradienten eingesetzt. Darauf aufbauend wurde der Prototyp für die elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure entwickelt.

Anschließend wurde die Strömungsdynamik und der Aufbau der Triebkraft, die Protonierung der Bernsteinsäure, in dem Prototyp experimentell charakterisiert, um die Betriebsweise des Prototyps basierend auf der Verweilzeit zu bestimmen und geeignete Betriebsbedingungen für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation zu identiﬁzieren. Entscheidend für eine effiziente Protonierung der Bernsteinsäure ist, dass der pH-Wert des Anolyten größer als zwei bleibt. Eine gute Durchmischung und somit Reduzierung von Gradienten im Prototyp ist durch eine hohe Durchﬂussgeschwindigkeit gewährleistet, die gleichzeitig eine Sedimentation der Kristalle verhindert und den Austrag der Feststoffe garantiert. Diese hohen Durchﬂussgeschwindigkeiten führen dazu, dass der Prototyp strömungsdynamisch als Rührkesselkaskade mit wenigen Rührkesseln beschrieben werden kann, was die Erkenntnisse, welche durch die 0D-Modellierung getroffen wurden, bestärken. Gleichzeitig wird der Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeit und die daraus bestimmte Durchmischung durch Erhöhung der Durchﬂussgeschwindigkeiten verringert. Die drei untersuchten Spalttiefen hatten bei den hohen Durchﬂussgeschwindigkeiten keinen signiﬁkanten Einfluss auf die Durchmischung im Prototyp.

Abschließend wurde die elektrochemische pH-Shift Kristallisation in dem identiﬁzierten Betriebsbereich mit Hilfe von statistischer Versuchsplanung und -auswertung systematisch untersucht und evaluiert. Der optimale Betriebspunkt für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure liegt bei niedrigen Betriebstemperaturen ($<20^{\circ}\text{C}$), die eine hohe Ausbeute ermöglichen und sich damit positiv auf den spezifischen Energiebedarf und die Produktivität auswirken, und einer hohen Stromdichte, welche eine schnelle Kristallisation ermöglicht und die Produktivität steigert. Der Strompreis ist ausschlaggebend für die laufenden Betriebskosten und wird somit entscheidend für die Frage sein, ob sich die Trenntechnik mit konventionellen Trennverfahren durchsetzen kann. Bei den aktuellen Industriestrompreisen zeigt die Gewinnung von Bernsteinsäure aus biotechnologischer Herstellung mittels der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation, großes Potential, indem sie den spezifischen Energiebedarf im Vergleich zu Elektrolyse

lyseverfahren deutlich reduziert und die Kosten für Strom vergleichbar zu denen von pH-Stellmitteln in konventionellen Verfahren sind. Zusätzlich wurde die elektrochemische pH-Shift Kristallisation erfolgreich diskontinuierlich und kontinuierlich betrieben, was die flexible Anwendung der Trenntechnik ermöglicht.

7.2 Zukünftig zu adressierende Forschungsfragen

Um den industriellen Einsatz der Trenntechnik zu ermöglichen, muss die elektrochemische pH-Shift Kristallisation auf die vorgeschaltete mikrobielle Produktion der Bernsteinsäure angepasst werden, um die Robustheit der Trenntechnik und der Langzeitbetrieb unter realen Einsatzbedingungen zu gewährleisten. Gerade die Langzeitstabilität von Membran und Elektroden in Realstoffsyste men gilt es zu untersuchen. Zusätzlich liegt weiteres Optimierungspotential im Gesamtprozess und in der Elektrolysezelle, die insbesondere auf der Kathodenseite hinsichtlich des elektrischen Widerstands optimiert werden kann. Zusätzlich muss die Konzentration der Bernsteinsäure nach der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation weiter verringert werden, bevor die Mutterlösung in die Kathodenkammer geleitet und neutralisiert wird. Die hohe Restlöslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser würde sonst dazu führen, dass hohe Konzentrationen der Bernsteinsäure neutralisiert und zurück in die mikrobielle Produktion gefördert würde. Um dies zu verhindern, bietet sich zum Beispiel eine Verdampfungskristallisation mit der Mutterlösung, welche aus der Anodenkammer kommt, an.

Die in dieser Dissertationsschrift behandelten Untersuchungen zeigen, dass die Keimbildung in Anodennähe und die dort stattfindende Interaktionen zwischen Gasblasen und Kristallen sehr relevant für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation sind. Durch den Aufbau von Elektrolysezellen ist die Messung solcher Phänomene aufwendig und schwierig in der experimentellen Umsetzung. Um einen besseren Einblick in die an der Anode herrschenden Betriebsbedingungen und Phänomene zu erhalten, bieten sich dreidimensional aufgelöste Modellierungsansätze wie zum Beispiel die numerische Modellierung der Strömungsmechanik in schmalen Spaltreaktoren an.

Abschließend ist die Anwendung der Trenntechnik auf andere Carbonsäuren interessant. Vor allem dann, wenn die protonierte Säure schlecht löslich oder unlöslich ist und so die Ausbeute maximiert werden kann. Vielversprechende Kandidaten wären in diesem Zusammenhang zum Beispiel Adipinsäure mit einer Restlöslichkeit im sauren pH-Wert Bereich von weniger als 15 g/L, Fumarsäure (<5 g/L), Furandicarbonsäure (<1 g/L) oder Terephthalsäure (<1 g/L). Die geringe Löslichkeit führt sehr wahrscheinlich dazu,

dass Keimbildungsphänomene während der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation noch relevanter werden.

Die Übertragung der Trenntechnik auf andere Stoffklassen wie zum Beispiel Aminosäure erfordert mehr Entwicklungsleistung, da zum Beispiel die elektrochemische Beständigkeit der Aminosäuren genauer untersucht werden muss und bei Unter- oder Überschreiten des optimalen pH-Werts für die Kristallisation sich das Aminosäurekristallisat oftmals wieder auflösen.

8 Anhang

Im Anhang sind übergreifende Methoden und eingesetzte Materialien aufgeführt. Gleichzeitig werden Simulationen, Wiederholungsexperimente, Auswertungen und Studien gezeigt, die zusätzliche Erkenntnisse zur elektrochemischen pH-Shift Kristallisation liefern oder die in den Ergebniskapiteln gezeigten Datensätze vervollständigen.

8.1 Verwendet Chemikalien und Methoden

Die Bestimmung der Bernsteinsäurekonzentration in der flüssigen Phase mittels HPLC und die genutzten Einstellungen zur Charakterisierung der festen Bernsteinsäurekristalle mittels XRPD werden hier detailliert beschrieben. Zusätzlich werden die verwendeten Chemikalien in Tabelle 8.1 aufgelistet und in Tabelle 8.2 die Messgeräte und Sonden, die während der gesamten Arbeit genutzt werden.

Tabelle 8.1: Eingesetzte Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit	CAS-Nummer	Hersteller
Bernsteinsäure	≥ 99 %	110-15-6	Alfa Aesar
Bernsteinsäure	≥ 99 %	110-15-6	Carl Roth
Bernsteinsäure	≥ 99 %	110-15-6	ThermoFisher
Dinatriumsuccinat	≥ 96 %	150-90-3	Merck KGaA
Water	≤ 0,7 µS/cm	7732-18-5	Intern ¹
Natriumsulfat	≥ 99 %	7757-82-6	VWR chemicals
Schwefelsäure	≥ 99 %	7664-93-9	VWR chemicals
Natriumhydroxid	≥ 99 %	1310-73-2	VWR chemicals

¹ Wasserdestilliergerät MonoDest3000 von Lenz Glas Instrumente, Germany

Konzentrationsbestimmung mittels HPLC

Die Konzentrationsbestimmung der Bernsteinsäure und des Natriumsulfats wurde mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) durchgeführt. Die HPLC ist mit einer „organic acid resin“ Säule von CS-Chromatographie Service GmbH ausgerüstet und wird

Tabelle 8.2: Benutzte Geräte

Gerät	Typ	Hersteller	Land
pH-Meter	HND-R106	Kobold Messring GmbH	DEU
pH-Sonde	pH 1100 L	VWR phenomenal	DEU
HPLC	HPLC 1100	Agilent Technologies	DEU
RID-Sensor	G1362A	Agilent Technologies	DEU
Vakuum Pumpe	RC6	Vacuubrand	DEU
Leitfähigkeitssensor	TetraCon 925	WTW	DEU
Leitfähigkeitsmessgerät	Innolab Multi 9310 IDS	WTW	DEU
Thermostat	HRC 2 Control	IKA	DEU
Pumpenantrieb	MCP 404	ISMATEC	DEU
Pumpenkopf	Pro-380	ISMATEC	DEU
Stromquelle	EA-PS 9040-40T	Elektro-Automatik	DEU
Partikelgrößenmessgerät	Camsizer X2	Retsch Technology	DEU
Titrationsskalirometer	EasyMax	METTLER TOLEDO	DEU
Endoskopsonde	R100 038 000 50	Olympus	JPN
H-Zellen	Eigenkonstruktion	NeubertGlass	DEU
Aodenkammern	Eigenkonstruktion	3D-Printe	DEU
Elektrolysemodul	MP Cell	ElectrCell	DNK

mit 10mM H₂SO₄-Lösung als Eluent bei 40 °C mit einem Fluss von 0,7 mL/min betrieben. Das Injektionsvolumen beträgt bei jeder Probe 5 µL. Jede Proben wurden mindestens zweifach vermessen, um eine fehlerhafte Messung durch zum Beispiel Druckverlust in der Säule oder Undichtigkeit zu identifizieren. Die Abweichung der Konzentrationsmessung bei der selben Probe liegt in der Größenordnung von 1 – 10 mmol/L.

Feststoffanalytik mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Messungen erfolgten auf einem STOE & Cie STADI-P Diffraktometer in Guinier-Geometrie mit Cu-K α 1-Strahlung ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$, Ge Monochromator nach Johann) in Schritten von 0,005°. Zur Intensitätsmessung wird ein Flächendetektor vom Typ Stoe IP-PSD benutzt. Ein großer Messbereich (ca. 1,5 - 115°) wird gewählt. Angesichts der Guinier-Geometrie lassen sich allerdings nur Winkel ab ca. 3° sinnvoll auswerten. Gleichzeitig findet man bei hohen Beugungswinkeln nur noch wenig Intensität. In den Übersichtsdiffraktogrammen zur Phasenanalyse wird deshalb meist ein Teilbereich der Diffraktogramme gezeigt, z.B. 5 - 50 Grad. Die Proben wurden als Flachpräparate auf Polyacetat-Folie bei Raumtemperatur gemessen, und während der Messung werden die Proben gedreht, um eine bessere Zählstatistik zu erhalten.

8.2 Machbarkeitsuntersuchungen

Die Untersuchungen zur Auswahl des Anodenmaterials und die elektrochemische pH-Shift Kristallisationsexperimente von L-Alanin, die Herausforderungen und sich daraus ableitbare zukünftige Anknüpfungspunkte für Folgearbeiten mit der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation werden im hier dargestellt.

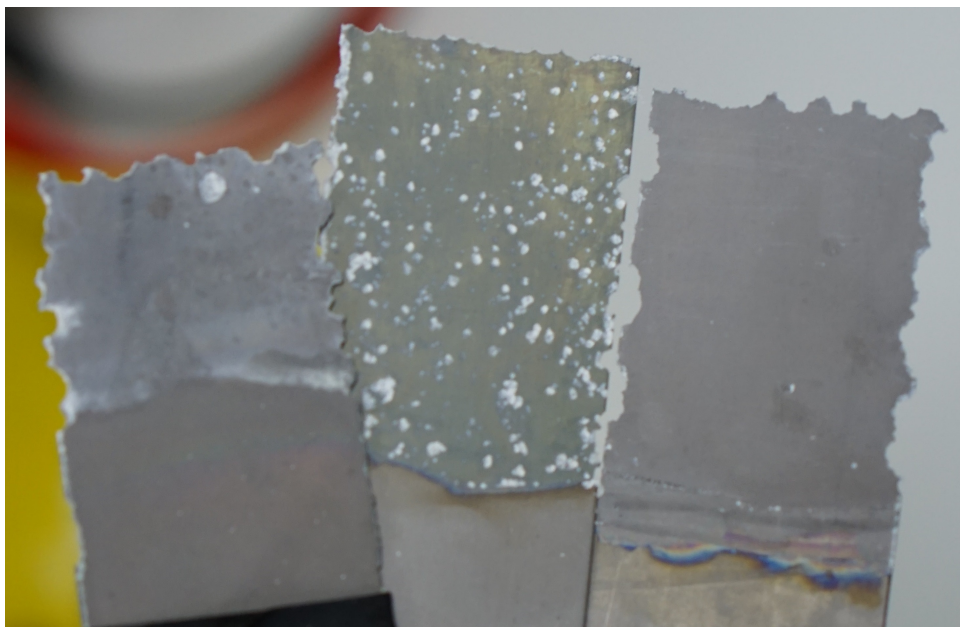


Abbildung 8.1: Untersuchung zur Bestimmung geeigneter Elektrodenmaterialien für die elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure. In der Abbildung sieht man unbeschichtete Titanelektroden nach wenigen Stunden Elektrolyse.

In Abbildung 8.1 sieht man drei Anoden aus Titan welche nach der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure relativ stark angegriffen sind. Vor allem an den Rändern kommt es zu starken Auflösungserscheinungen. Grund für die Auflösungsreaktionen ist der saure pH-Wert in Anodennähe und die hohen Spannung in den verwendeten H-Zellen, die zum Beispiel zur Bildung von löslichen Titanionen (Pourbaix-Diagramm in [78]) führen können oder es bilden sich möglicherweise Chelate, Verbindungen aus Metallionen (z.B. Ti) und einem organischen Molekül (hier Bernsteinsäure).

Abbildung 8.2 zeigt weiter Untersuchungen des Einflusses der Stromdichte auf die Kristallisation. Die Versuche bei 15 mA/cm^2 und 35 mA/cm^2 bestätigen die Vermutung, dass die eingetragene Leistung ausschlaggebend für die Geschwindigkeit der Kristallisation ist. Es hat den Anschein, dass der Versuch bei 45 mA/cm^2 deutlich mehr elektrische Ladung benötigt um dieselbe Konzentration gelöster Bernsteinsäure im Anolyt zu erreichen. Allerdings, kann bei diesen Versuchen die eingetragene Ladung nicht mit Bestimmtheit berechnet werden, da durch das starke Zuwachsen der Elektrode und die

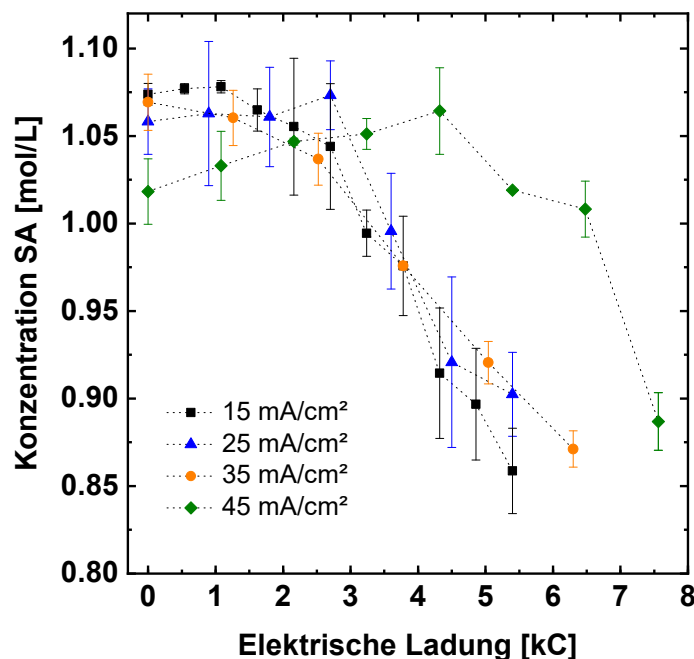


Abbildung 8.2: Vergleich der Bersnsteinsäurkonzentrationsprofile beim Stromdichten zwischen 15 mA/cm^2 und 45 mA/cm^2 .

generell sehr großen Widerstände in der H-Zelle die Spannung bis auf 40 V angestiegen ist. Die Stromquelle kann nicht mehr 40 V Spannung anlegen, sodass die Stromdichte absinkt. Letztendlich ist bei diesen Versuchen nicht sicher wie viel elektrische Ladung ins System eingetragen wird, daher ist die Vergleichbarkeit nicht mehr gegeben. Die durchschnittliche Abweichung der Konzentration bei den Wiederholungsversuchen beträgt $0,019 \text{ mol/L}$ und die größte Abweichung $0,048 \text{ mol/L}$. Diese Abweichungen sind vor allem durch die leicht unterschiedlichen Startkonzentrationen zu erklären. Dadurch sind über die ganze Versuchsdauer Abweichungen zu erwarten.

L-Alanin

Im Rahmen der Machbarkeitsstudien zur elektrochemischen pH-Shift Kristallisation wurden Untersuchungen zu L-Alanin durchgeführt, da es ein sehr gut erforschtes Molekül für die Kristallisation darstellt und oft als Modellstoffsystem für Kühlungskristallisation verwendet wird [14, 17, 26, 96, 103, 120].

Zusätzlich lässt sich L-Alanin sowohl an der Kathode als auch an der Anode auskristallisieren, da die Löslichkeit der Aminosäure im pH-neutralen Bereich am niedrigsten ist (isoelektrische Punkt). Sowohl in der Anodenkammer als auch in der Kathodenkammer konnten L-Alanin Kristalle durch die Verschiebung des pH-Werts aus dem neutralen Be-

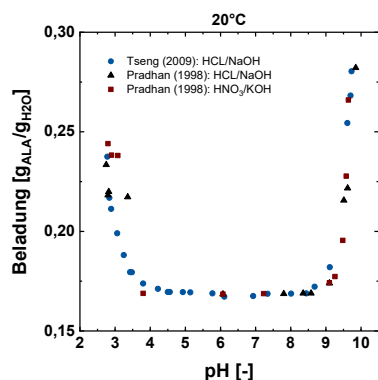


Abbildung 8.3: Fest-Flüssig-Gleichgewicht von L-Alanin in Wasser in Abhängigkeit des pH-Werts [121, 122]. Elektrolytlösungen mit den Kristallen nach der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von L-Alanin

reich heraus erzeugt werden (Abbildung 8.3). Allerdings sieht man durch die Färbung in der Anodenkammer rechts, dass es zu Nebenreaktionen an der Anode kommt. Um diese zu unterdrücken wäre zum Beispiel eine zusätzliche Kationenaustauschermembran vor der Anode nötig, die den Kontakt von L-Alanin und der Anode verhindert. Eine zusätzliche Membran würde die Zellspannung erhöhen, sodass Bernsteinsäure als Zielkomponente für die Untersuchung der elektrochemischen Kristallisation ausgewählt wurde.

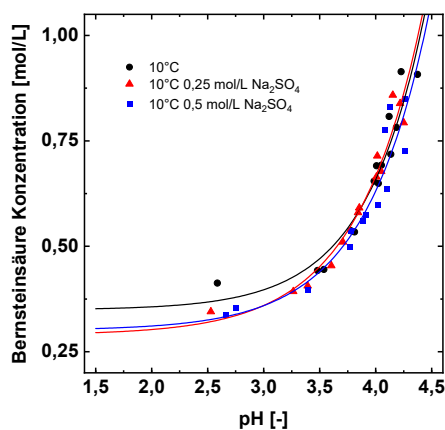
8.2.1 Löslichkeit Bernsteinsäure

Der Vollständigkeit halber sind alle Löslichkeitsdaten der Bernsteinsäure im untersuchten Temperatur- und pH-Wert Bereich im Folgenden detailliert aufgeführt. Tabelle 8.3 fasst die ermittelten Parameter zur Beschreibung der Fest-Flüssig Gleichgewichte mittels Gleichung 3.7 zusammen. Insgesamt weisen die ermittelten Fittingparameter ein gutes Bestimmtheitsmaß von über 90 % auf. Ausnahme bildet die Löslichkeitskurve bei 10 °C in wässriger 0,5 mol/L Natriumsulfatlösung, die knapp unter 90 % liegt.

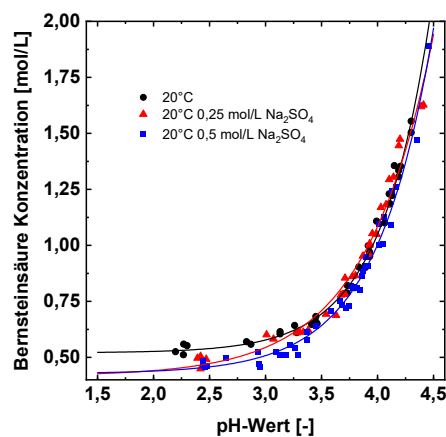
Die bestimmten Parameter sind in den Abbildungen 8.4 und 8.5 in Form der durchgezogenen Löslichkeitskurven zusammen mit den experimentell ermittelten Messwerten aufgetragen. Alle Daten zeigen, dass die Reduktion des pH-Werts die größte Verringerung der Löslichkeitskonzentration nach sich zieht. Zusätzlich sinkt die Löslichkeitskonzentration mit der Temperatur. Den kleinsten Effekt auf die Löslichkeitskonzentration hat die gelöste Menge Na_2SO_4 .

Tabelle 8.3: SLE Parameter für Gleichung 3.7 zwischen 10 °C und 40 °C bei verschiedenen Na_2SO_4 Konzentrationen

Temperatur [°C]	Na_2SO_4 [mol/L]	a^* [mol/L]	b^* [mol/L]	d^* [—]	R^2 [—]
10	0	1,748 E-04	1,87	0,349	0,93
10	0,25	4,507 E-04	1,682	0,29	0,956
10	0,5	3,278 E-04	1,729	0,301	0,887
20	0	7,273 E-05	2,223	0,521	0,991
20	0,25	9,051 E-04	1,651	0,417	0,976
20	0,5	2,168 E-04	1,971	0,4279	0,985
30	0	7,409 E-05	2,355	0,727	0,997
30	0,25	3,986 E-05	2,504	0,709	0,986
30	0,5	7,84 E-05	2,304	0,646	0,994
40	0	9,562 E-05	2,343	1,165	0,97
40	0,25	3,941 E-05	2,601	1,066	0,967
40	0,5	2,853 E-04	2,073	0,99	0,984

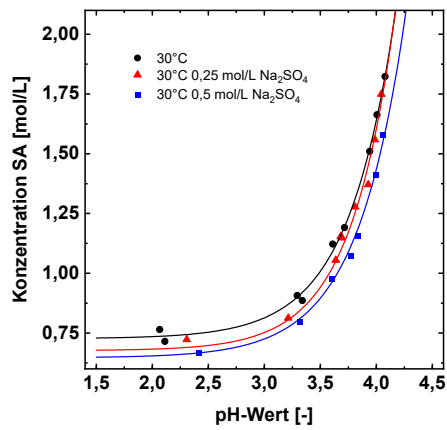


(a) 10 °C

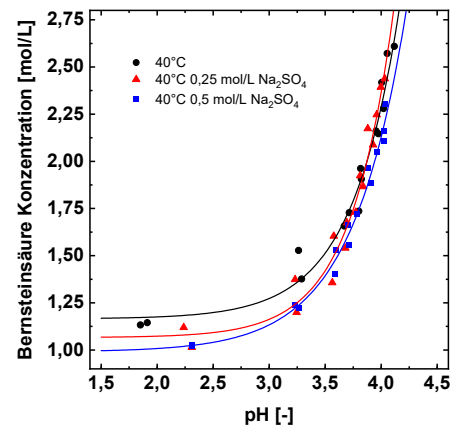


(b) 20 °C

Abbildung 8.4: Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser in Abhängigkeit von der Na_2SO_4 Konzentration, 0 mol/L, 0,25 mol/L und 0,5 mol/L, über dem pH-Wert bei 10 °C und 20 °C. Die Löslichkeitskurven sind mittels Gleichung 3.7 bestimmt worden.



(a) 30 °C



(b) 40 °C

Abbildung 8.5: Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser in Abhängigkeit von der Na_2SO_4 Konzentration, 0 mol/L, 0,25 mol/L und 0,5 mol/L, über dem pH-Wert bei 30 °C und 40 °C. Die Löslichkeitskurven sind mittels Gleichung 3.7 bestimmt worden.

8.3 Vermessung der MSZW

Um einen Eindruck der detektierten Partikeln auf der Anode bei unterschiedlichen Stromdichten zu gewinnen, sind beispielhaft Aufnahmen der Keimbildung in den Abbildungen 8.6 und 8.7 gezeigt. Die gezeigten Bilder sind aufgenommen worden, nachdem der Strom abgestellt wurde, um die Kristalle besser von den Gasblasen unterscheiden zu können. Es ist gut zu erkennen, dass deutlich mehr Kristalle bei einer hohen Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ auf der Anode entstanden sind als bei der zehnfach geringeren Stromdichte. Außerdem bestärken diese Aufnahmen zusätzlich die Annahme, dass die Keimbildung an der Anodenoberfläche vermehrt auftritt, da selbst bei geringen Stromdichten und somit kleineren Gradienten die Kristalle auf der Elektrodenoberfläche entstehen.

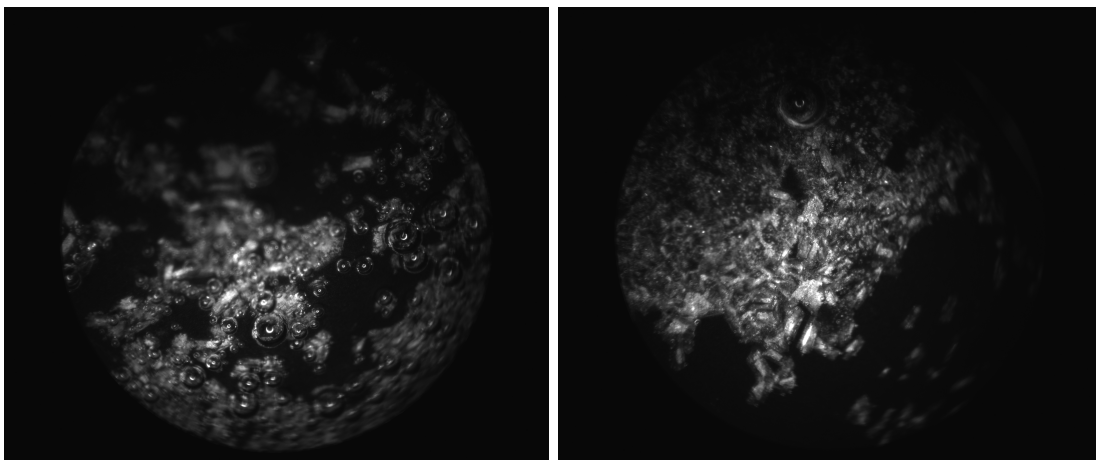


Abbildung 8.6: Aufnahmen der mit der Endoskopesonde detektierte Kristalle bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ an der Anodenoberfläche zur Bestimmung der metastabilen Zonenweite.

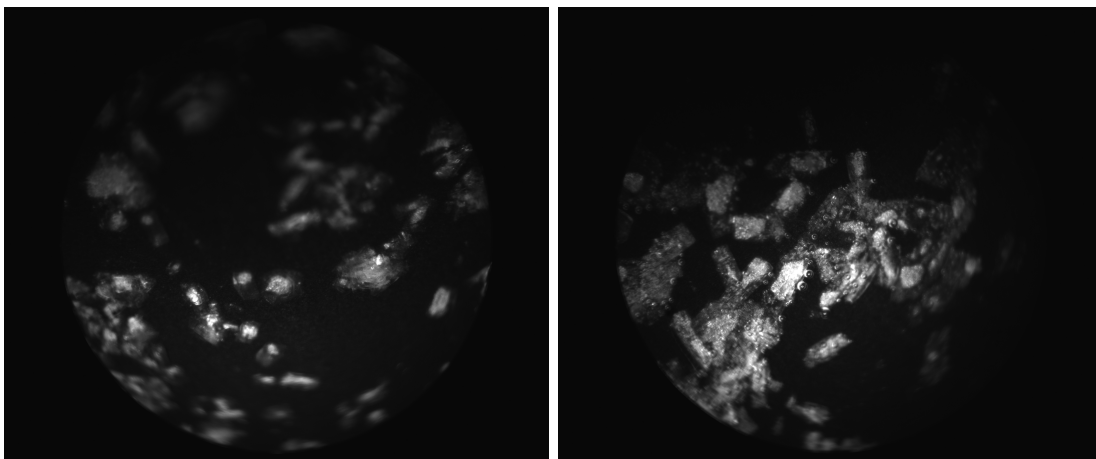


Abbildung 8.7: Aufnahmen der mit der Endoskopesonde detektierte Kristalle bei $0,05 \text{ A/cm}^2$ an der Anodenoberfläche zur Bestimmung der metastabilen Zonenweite.

8.4 Wachstumsversuche

In Abbildung 8.8 sind die Bernsteinsäurekonzentrationsverläufe aller 8 in dieser Arbeit gezeigten Wachstumsversuche inklusive Fehlerbalken dargestellt. Insgesamt ist der Abweichung der Bernsteinsäurekonzentration bei den Wiederholungsversuchen sehr klein. Ausnahmen sind hier zwei Messungen bei dem Wachstumsversuch bei 45 A/cm^2 und 5% Impfkristallmenge. Diese sind wahrscheinlich fehlerhafte Verdünnung bei der Probenvorbereitung für die HPLC. Die durchschnittliche Abweichung der Konzentration bei den Wiederholungsversuchen beträgt $8,5 \text{ mmol/L}$ und die größte Abweichung $0,046 \text{ mol/L}$.

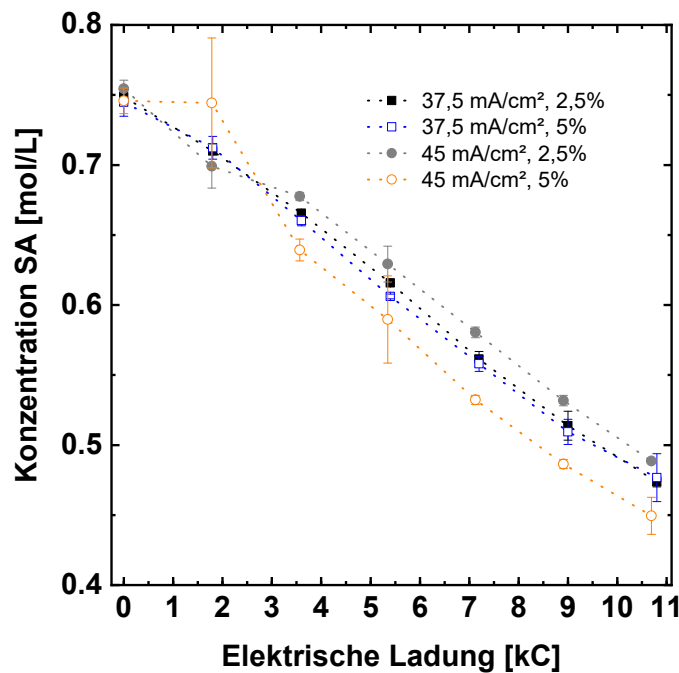


Abbildung 8.8: Konzentrationsverläufe der Bernsteinsäure während der Wachstumsversuche bei verschiedenen Stromdichten und Impfkristallmengen.

8.5 Verweilzeit der flüssigen Phase

Abbildung 8.9 zeigt die Kalibrierung der Leitfähigkeit über die Konzentration Na_2SO_4 . Die Umrechnung der gemessenen Leitfähigkeit in die Konzentration ist nötig für die Bestimmung der Verweilzeitverteilung.

Zuerst werden die vermessenen Verweilzeitverteilungen der flüssigen Phase bei den untersuchten Betriebsbereich der Stromdichte ($0 \text{ A/cm}^2 - 0,1 \text{ A/cm}^2$) und Volumenstrom ($50 \text{ mL/min} - 1500 \text{ mL/min}$) in den drei verschiedenen Prototypen (Spalttiefe $6 \text{ mm} -$

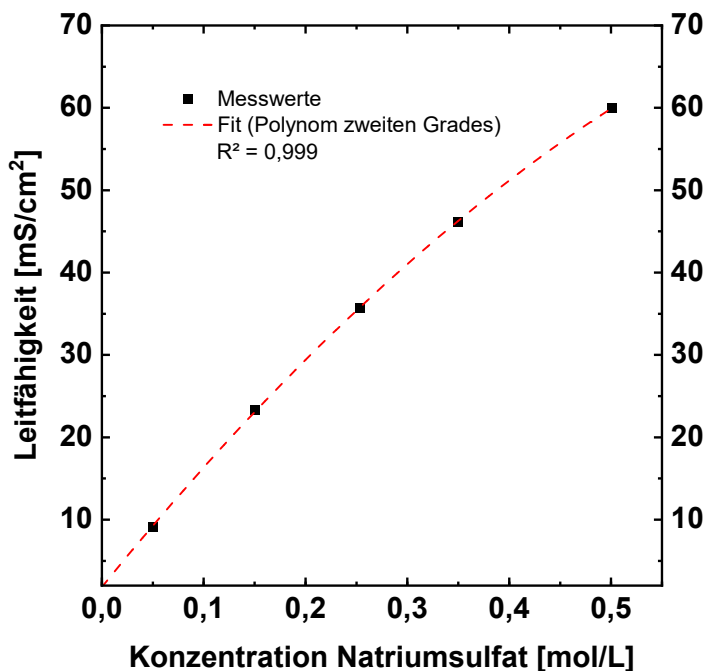


Abbildung 8.9: Kalibrierung der Leitfähigkeit zwischen den Natriumsulfatkonzentrationen $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,0} = 0,05 \text{ mol/L}$ und $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,1} = 0,5 \text{ mol/L}$.

10 mm) vorgestellt. Anschließend werden Experimente zur Untersuchung der Verweilzeit der kristallinen Phase gezeigt und abschließend zusätzliche Daten zur Vermessung der Protonierungseffizienz.

Tabelle 8.4: Totzeiten des Versuchsaufbau für die Vermessung der Strömungsdynamik und der Partikelverweilzeit.

Volumenstrom [mL/min]	Totzeit [s]	Abweichung [s]
50	248,6	1,27
125	107,35	2,06
250	56,17	0,29
375	39,33	0,45
500	31,43	0,25
1000	14,62	0,83
1500	11,98	0,48

Tabelle 8.4 enthält die vermessenen Totzeiten des Versuchsaufbaus bei den untersuchten Volumenströmen der flüssigen Phase. Diese Totzeiten werden vor der Normierung durch die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ von den Rohdaten abgezogen, um die Vergleichbarkeit der Verweilzeitverteilungen zu gewährleisten. Alle Totzeiten wurden mindestens zweifach

vermessen.

8.5.1 Verweilzeitverteilung in der 6 mm Anodenkammer

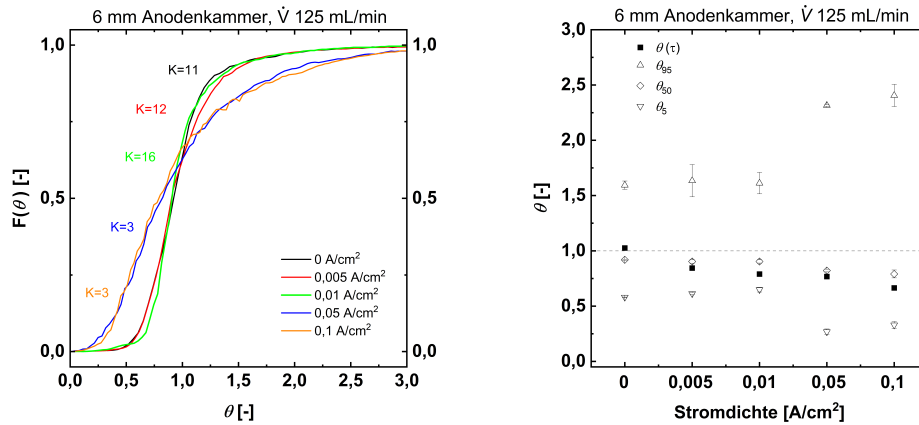


Abbildung 8.10: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 125 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

Im Folgenden werden Experimente bei den Volumenströmen 125 mL/min (Abbildung 8.10), 250 mL/min (Abbildung 8.11), 375 mL/min (Abbildung 8.12), 1000 mL/min (Abbildung 8.13) und 1500 mL/min (Abbildung 8.14), welche in Kapitel 5 nicht gezeigt sind, vorgestellt.

Die Verweilzeitverteilungen in Abbildung 8.10 zeigen, dass sich das Strömungsverhalten für einen Volumenstrom von 125 mL/min mit steigender Stromdichte ändert. Bei Stromdichten unterhalb von 0,01 A/cm^2 sind relativ enge Verweilzeitverteilungen gemessen worden, die sich durch Rührkesselskaskaden mit mehr als $K = 10$ Kesseln abbilden lassen. Bei den Stromdichten 0,05 A/cm^2 und 0,1 A/cm^2 , mit einem berechneten Gasphasenanteil von 14 % und 28 %, weitet sich die Verteilung deutlich, was auf bessere Durchmischung hindeutet. Die Anzahl der Kessel für die Beschreibung der Verweilzeitverteilung sinkt auf $K = 3$. Der große Gasphasenanteil führt zu einer starken Durchmischung der flüssigen Phase.

Bei einem Volumenstrom von 250 mL/min (Abbildung 8.11) sieht man die Änderung des Strömungsverhaltens nicht mehr so deutlich. Insgesamt sind die vermessenen charakteristischen Schwellenwerte sehr ähnlich zu Abbildung 8.10, allerdings ist die Durchmischung bei geringen Stromdichten ($\leq 0,01 \text{ A/cm}^2$) und 250 mL/min stärker als bei 125 mL/min. Das Verweilzeitverhalten bei hohen Stromdichten (0,05 A/cm^2 und

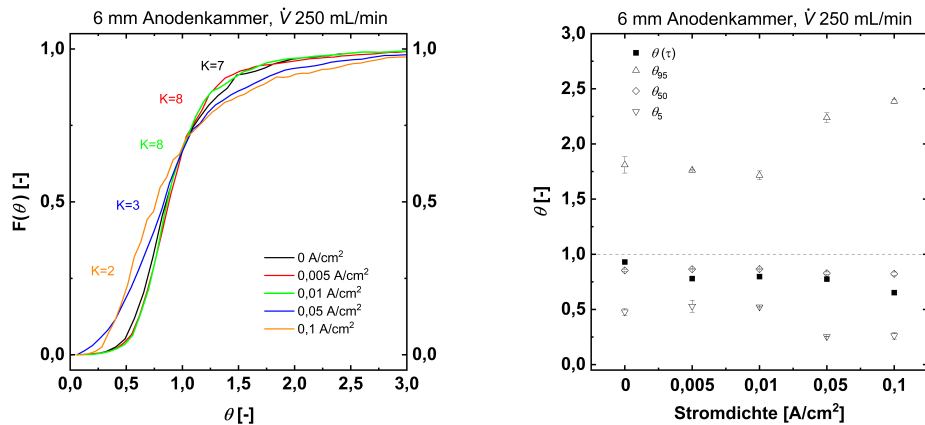


Abbildung 8.11: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 250 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

$0,1 \text{ A/cm}^2$) ist vergleichbar und lässt sich über Rührkesselkaskaden mit $K \leq 3$ beschreiben.

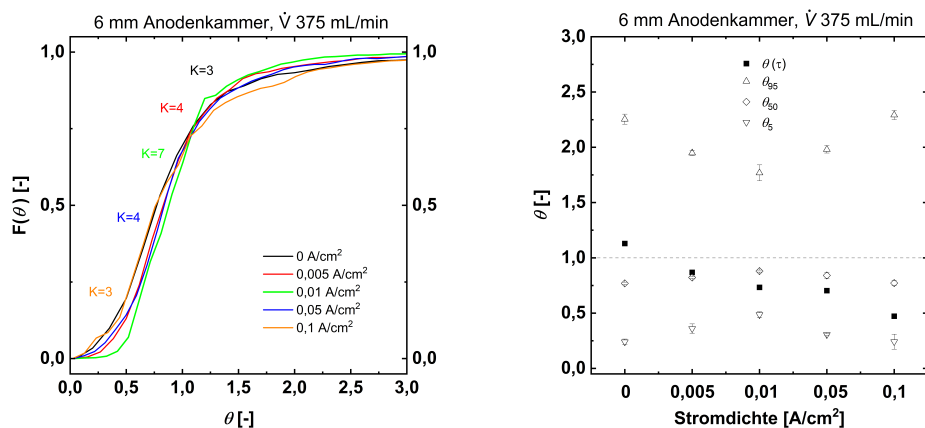


Abbildung 8.12: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 375 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

Abbildung 8.12 zeigt jeweils eine Verweilzeitsummenverteilung bei den unterschiedlichen Stromdichten sowie die dazugehörigen charakteristischen Schwellenwerte inklusive Abweichungen der Wiederholungsversuche. Insgesamt zeigt sich, dass die Anzahl der Rührkessel zur Abbildung der Verweilzeitsummenverteilung bei einem Volumenstrom von

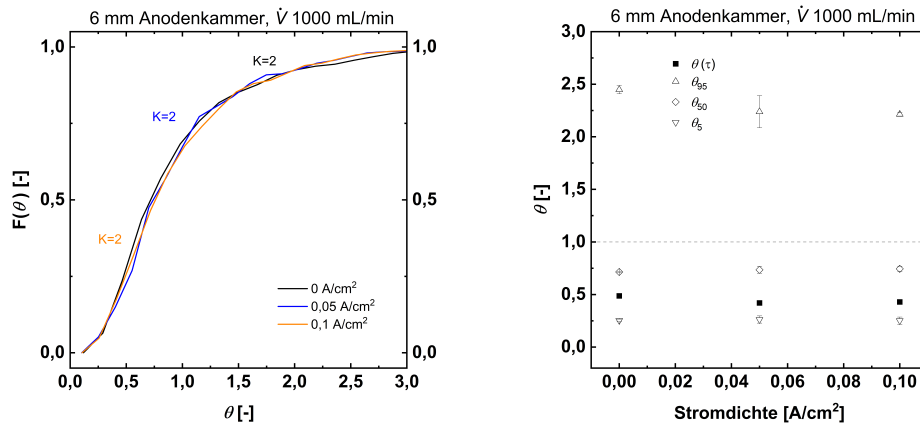


Abbildung 8.13: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 1000 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

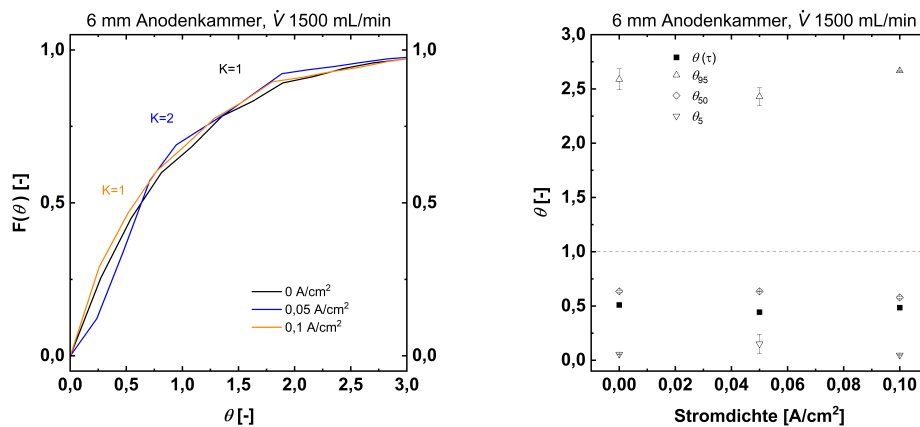


Abbildung 8.14: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 1500 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

375 mL/min auch ohne Strom schon gering ist. Die Verweilzeitsummenverteilungen sind sehr ähnlich bei allen vermessenen Stromdichten. Dies lässt vermuten, dass die Strömung jetzt maßgeblich durch den Eingangsvolumenstrom definiert wird und der Volumenstrom von 375 mL/min und die genutzten Schlauchpumpen zu einer guten Durchmischung führen. Allerdings lässt sich bei einer Stromdichte von $0,01 \text{ A/cm}^2$ sowohl in der Verweilzeitsummenverteilung als auch in den charakteristischen Werten erkennen durch den geringeren Abstand zwischen θ_5 und θ_{95} sowie der Kesselanzahl $K = 7$ erkennen, dass

die Durchmischung reduziert wird. Grund dafür könnte der Gasphasenanteil sein, der an diesem Betriebspunkt bei ca. ein % liegt. Wenn der Gasphasenholdup zwischen ein und drei % liegt, werden sehr enge Verweilzeitverteilungen gemessen und daraus folglich eine schlechtere Durchmischung. Beim Volumenstrom von 125 mL/min wird dieser Bereich des Gasphasenanteils bei Stromdichten von 0,005 A/cm² und 0,01 A/cm² erreicht (Abbildung 8.11). Bei 250 mL/min wird dieser Gasphasenholdupbereich bei Stromdichten von 0,005 A/cm² und 0,01 A/cm² erreicht (Abbildung 8.11). Bei 500 mL/min bei Stromdichten zwischen 0,01 A/cm² und 0,5 A/cm² (Abbildung 5.8).

In den Abbildungen 8.13 und 8.14 sind die Verweilzeitsummenverteilungen sowie die dazugehörigen charakteristischen Schwellenwerte für die Volumenströme 1 L/min und 1,5 L/min abgebildet. Bei diesen hohen Volumenströmen ist kein Einfluss der Elektrolyse auf die Verweilzeitverteilung mit dem Versuchsaufbau messbar. Die 6 mm tiefe Anodenkammer ist sehr gut durchmischt, und es ist anzunehmen, dass pH-Wert- und Konzentrationsgradienten in der Kammer gering sind. Eine homogene Lösung erleichtert die Kontrolle der Kristallisation, daher sind diese hohen Volumenströme für die elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure vorteilhaft.

Insgesamt sieht man bei allen Volumenströmen in der 6 mm Anodenkammer, dass $\theta(\tau)$ kleiner als eins ist, und somit die Lösung langsamer aus der Zelle austritt als durch die ideale hydrodynamische Verweilzeit berechnet wird. Ausnahmen hierbei bilden Verweilzeitverteilungen, welche bei geringe Volumenströme ohne Strom gemessen wurde, diese liegen etwas über eins, was durch die geringe mittlere Verweilzeit ohne Gasblasen zu erklären ist (Abbildung 5.6).

8.5.2 Verweilzeitverteilung in der 8 mm Anodenkammer

Im Folgenden werden Experimente bei den Volumenströmen 125 mL/min (Abbildung 8.16), 250 mL/min (Abbildung 8.17), 375 mL/min (Abbildung 8.18), 1000 mL/min (Abbildung 8.19) und 1500 mL/min (Abbildung 8.20), welche in Kapitel 5 nicht gezeigt sind, vorgestellt.

Abbildung 8.15 zeigt den Einfluss der Stromdichte auf die mittleren Verweilzeiten $\bar{t}$ der 8 mm tiefen Anodenkammer. Bei einem Volumenstrom von 50 mL/min erkennt man, dass sobald Gasblasen durch die Wasserelektrolyse produziert werden, die Verweilzeit von 200 s auf ca. 160 s absinkt. Diese Reduktion legt nahe, dass die flüssige Phase durch die Gasblasen beschleunigt wird. Bei den höheren Volumenströmen sieht man keine große Veränderung der mittleren Verweilzeit durch hohe Stromdichten und die damit verbundene Gasblasenentwicklung.

In Abbildung 8.16 erkennt man, dass bei einem geringen Gasphasenanteil die Verweil-

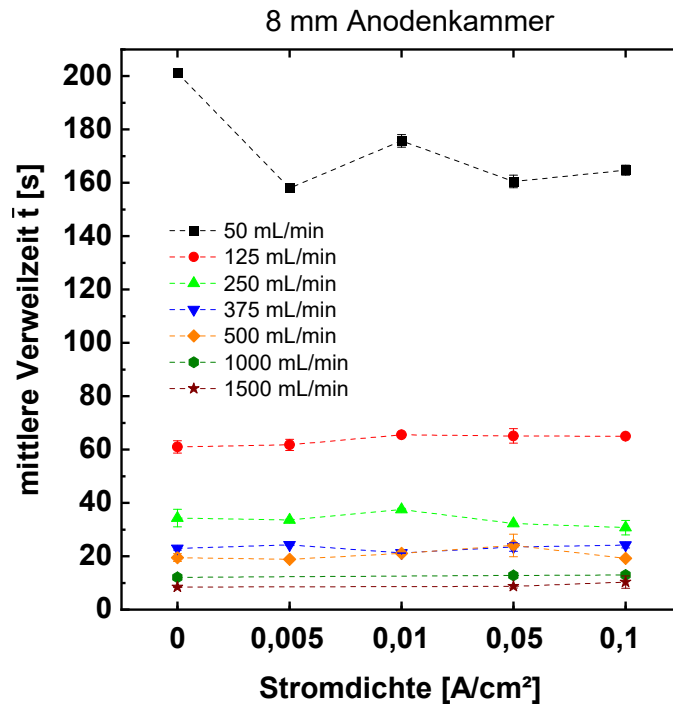


Abbildung 8.15: Einfluss der Stromdichte und des Eingangsvolumenstroms auf die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ in der 8 mm tiefen Anodenkammer.

zeitsummenverteilungen für den Volumenstrom von 125 mL/min die Charakteristika von einem idealen Strömungsröhr aufweisen. Erst bei Stromdichten über 0,05 A/cm² lassen sich die Verweilzeitsummenverteilungen gut durch eine Rührkesselkaskade mit wenigen Rührkesseln abbilden. Dies zeigt sich auch noch mal durch die Aufweitung der charakteristischen Schwellenwerte auf der rechten Seite von (Abbildung 8.16). Die normierte hydrodynamische Verweilzeit $\theta(\tau)$ liegt nah bei eins, was bedeutet, dass die ideale Verweilzeit der flüssigen Phase nah an der vermessenen mittleren Verweilzeit liegt. Ein sehr ähnliches Verhalten zeigen die Untersuchungen bei 250 mL/min und 375 mL/min mit der einzigen Ausnahme, dass der Unterschied zwischen geringen und hohen Stromdichten durch die Beschleunigung der flüssigen Phase kleiner wird (Abbildungen 8.17 und 8.18).

Durch erhöhen der Volumenströme wird die Durchmischung schon bei geringen Stromdichten verstärkt, sodass bei Volumenströmen größer als 1 L/min keine Änderung in den Verweilzeitsummenverteilungen mehr zu erkennen ist. Die Strömungsdynamik lässt sich durch eine Rührkesselkaskade mit nur zwei Kesseln sehr gut beschreiben. Bei diesen Betriebsbedingungen ist die 8 mm tiefe Anodenkammer stark durchmischt.

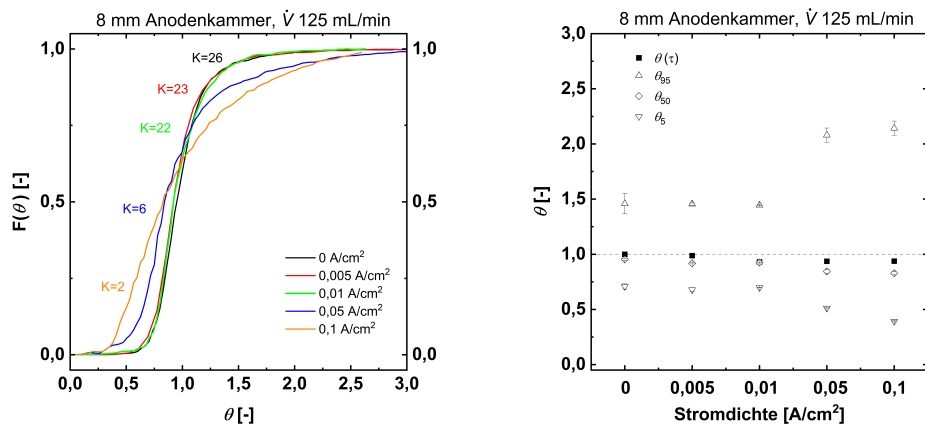


Abbildung 8.16: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 125 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselnkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

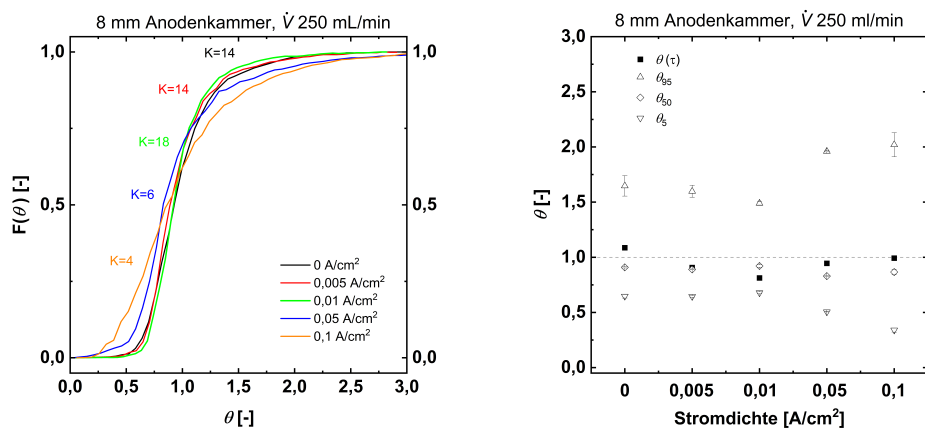


Abbildung 8.17: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 250 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselnkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

8.5.3 Verweilzeitverteilung in der 10 mm Anodenkammer

Im Folgenden werden Experimente bei den Volumenströmen 125 mL/min (Abbildung 8.21), 250 mL/min (Abbildung 8.22), 375 mL/min (Abbildung 8.23), 1000 mL/min (Abbildung 8.24) und 1500 mL/min (Abbildung 8.25), welche in Kapitel 5 nicht gezeigt sind, vorgestellt.

Die Verweilzeitsummenverteilungen in der 10 mm tiefen Anodenkammer lassen sich

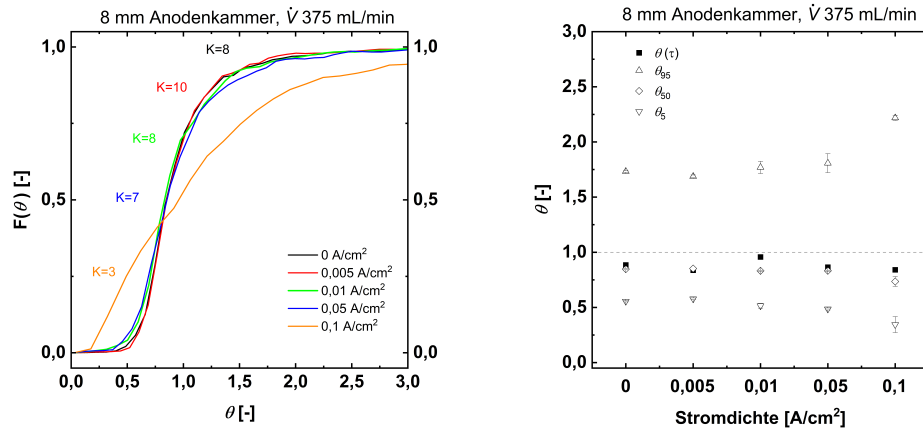


Abbildung 8.18: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 375$ mL/min. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

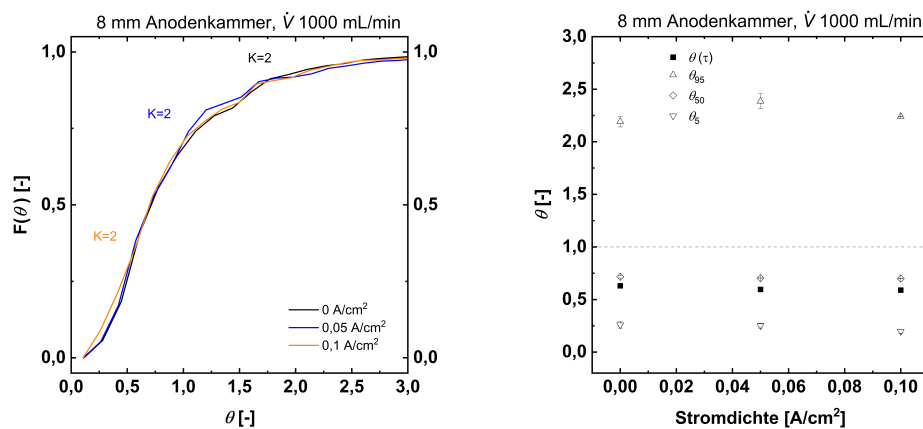


Abbildung 8.19: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 1000$ mL/min. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

schon bei geringen Volumenströmen und ohne Strom durch eine Rührkesselskaskade mit wenigen Rührkesseln approximieren. Der Einfluss der Gasblasen auf die Hydrodynamik ist in der 10 mm Anodenkammer deutlich schwächer als bei den beiden dünneren Kammer. Auch die vermessene Verweilzeit passt gut zu der idealen hydrodynamischen Verweilzeit für die Volumenströme kleiner als 1 L/min. Bei größeren Volumenströmen ist $\theta(\tau)$ deutlich kleiner als eins, was bedeutet, dass die Lösung langsamer als erwartet aus der Anodenkammer austritt. Zusätzlich ist bei diesen Volumenströmen kaum noch ein

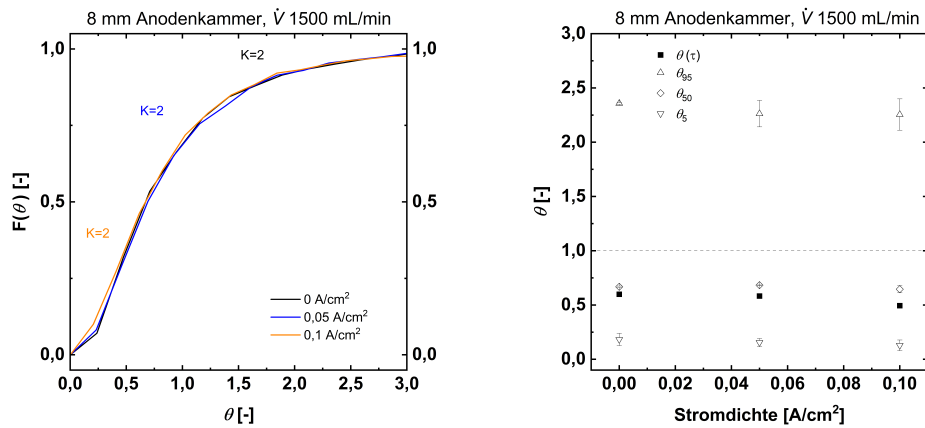


Abbildung 8.20: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 1500 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

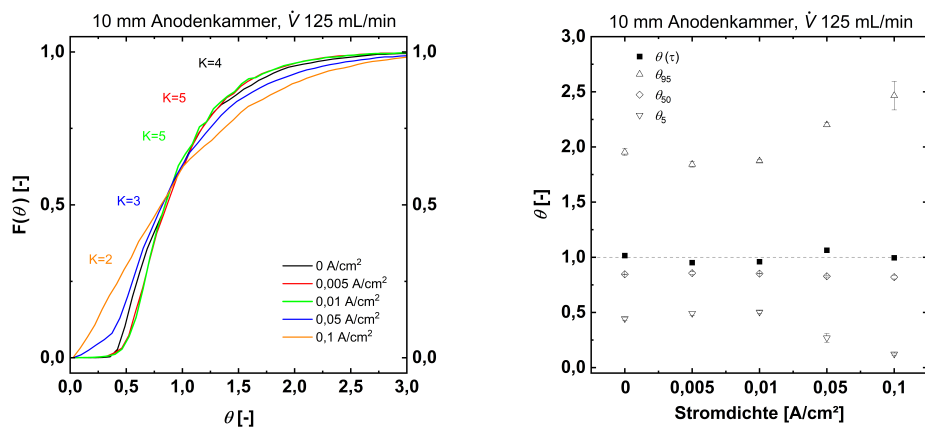


Abbildung 8.21: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 125 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung erkennbar.

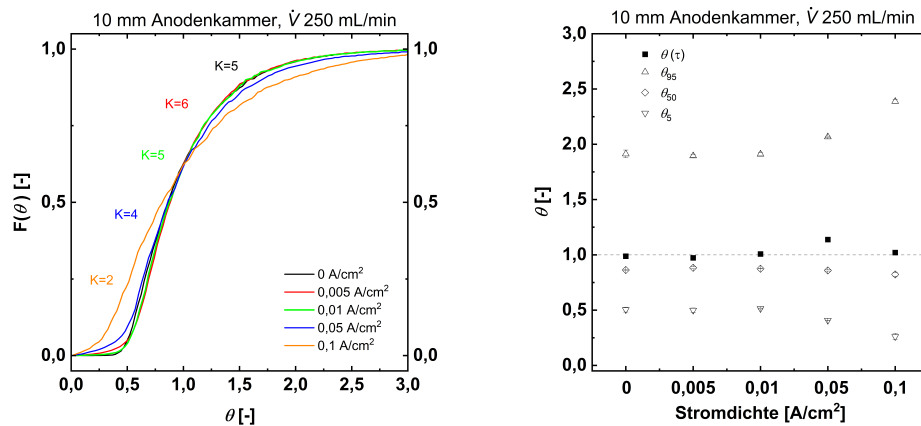


Abbildung 8.22: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung bei der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 250$ mL/min. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

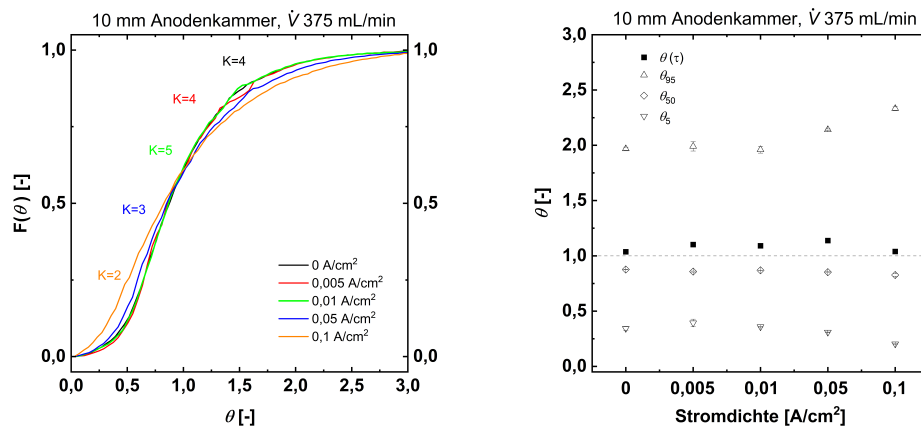


Abbildung 8.23: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 375$ mL/min. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

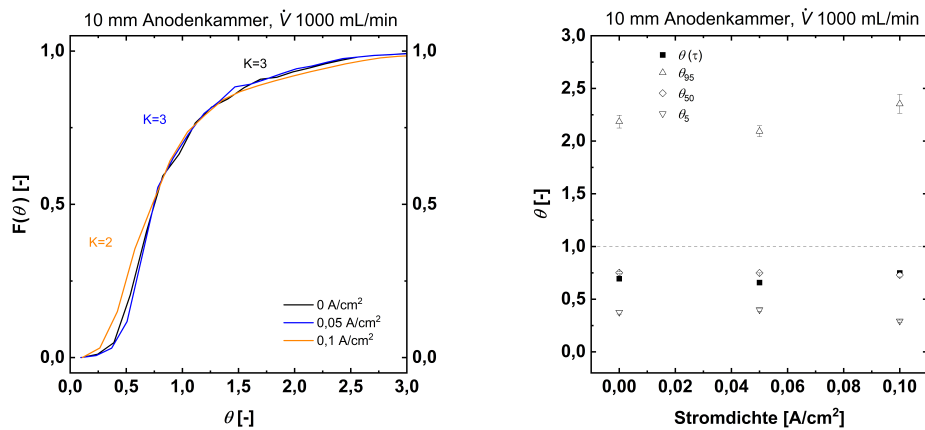


Abbildung 8.24: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 1000 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

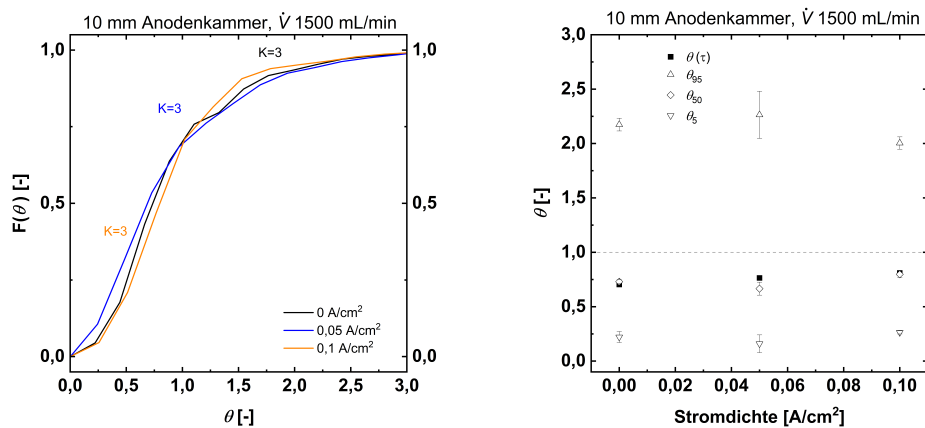


Abbildung 8.25: Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 1500 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselskaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$.

8.6 Partikelverweilzeit

Zur Vermessung der Partikelverweilzeit wird derselbe Versuchsaufbau benutzt wie zur Bestimmung der Verweilzeit. Allerdings wird als Stufe hier eine Suspension mit definiertem Massenanteil gesiebter Bernsteinsäurekristallen aufgegeben, und am Ausgang der Anodenkammer mittels einer FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement) Sonde von Mettler Toledo die Partikelgrößenverteilung gemessen. Diese Messmethode erlaubt die Vermessung der Partikelgröße und -anzahl über die Rückstreuung des Laserlichts eines sich drehenden Lasers. So kann eine Sehnenlänge der Partikel vermessen und in Echtzeit ausgegeben werden.

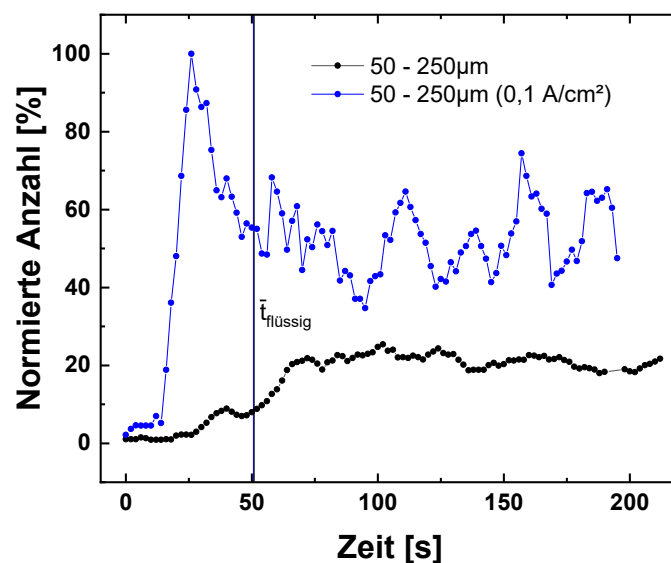


Abbildung 8.26: Antwortsignal am Auslass des 8 mm tiefen Anodenkammer, aufgetragen als detektierte Partikel, für eine als Stufe aufgegeben Suspension mit Bernsteinsäurekristallen bei einem Volumenstrom von 500 mL/min.

In Abbildung 8.26 sieht man die detektierten Partikel am Ausgang der Anodenkammer bei einem Volumenstrom vom 500 mL/min mit und ohne Strom. Die vermessenen Verweilzeiten der flüssigen Phase im Vergleich, welche sehr nah beieinander liegen mit ($\bar{t}_{fl} = 50,92\text{ s}$ und $\bar{t}_{fl,0,1A/cm^2} = 50,62\text{ s}$). Nach ca. 50 s ist die normierte Anzahlverteilung auch bei um die 50 %. Das bedeutet für die elektrochemische Kristallisation, wenn die Strömungsgeschwindigkeit hoch genug gewählt wird und Sedimentation verhindert, wird die Strömungsdynamik trotz Kristalle vom Strömungsverhalten der flüssigen Phase dominiert. Dies passt zu einer oft getroffen Annahme zur Modellierung von Kristallisationsprozessen. Kleine Kristalle verändern nicht die Strömungsdynamik, wohingegen große Partikel einen Einfluss auf die Strömungsdynamik haben können, sodass bei diesen

Prozessen die Strömungsdynamik modelliert werden muss [107].

Um den Einfluss der entstehenden Gasblasen auf den Kristallaustrag aus der Anodenkammer zu bestimmen, wird die Elektrolyse angeschaltet. Allerdings sieht man, dass die FBRM Sonde, sobald der Strom angestellt wird, Gasblasen detektiert, da der Anstieg in der Partikelanzahl deutlich vor der Verweilzeit der flüssigen Phase auftritt. Außerdem sind bei demselben Feststoffanteil in der Lösung deutlich mehr Partikel detektiert worden, was zusätzlich darauf hindeutet, dass Gasblasen das Signal stören. Um das Strömungsverhalten der Kristalle genauer zu untersuchen, müssen Messverfahren gewählt werden, die zwischen Gasblasen und Partikeln unterscheiden können. Eine vielversprechende Möglichkeit sind bildgebende Verfahren, die man anschließend zum Beispiel mittels neuronaler Netze auswerten lässt [123].

Um trotzdem den Einfluss der Gasblasen auf den Austrag der Kristalle qualitativ zu bewerten, werden Stufenversuche mit einem Kamerasystem am Auslass der Anode durchgeführt, bei denen zuerst die Suspension im Reaktor gefördert wird und dann mit gesättigter Lösung die Kristalle aus dem Reaktor ausgespült werden. Anschließend wird überprüft, ab welchem Zeitpunkt keine Kristalle mehr auf den Bildern zu sehen sind. In Abbildung 8.27 erkennt man, dass die Partikeldichte ohne Strom über die Versuchsdauer abnimmt, und nach etwa 70 s keine Kristalle mehr am Auslass der Anode zu sehen sind. Die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ der flüssigen Phase inklusive der Totzeit liegt für diese Betriebsbedingungen bei ca. 27 s und bei $t = 25$ s sind noch viele Kristalle am Auslass zu erkennen.

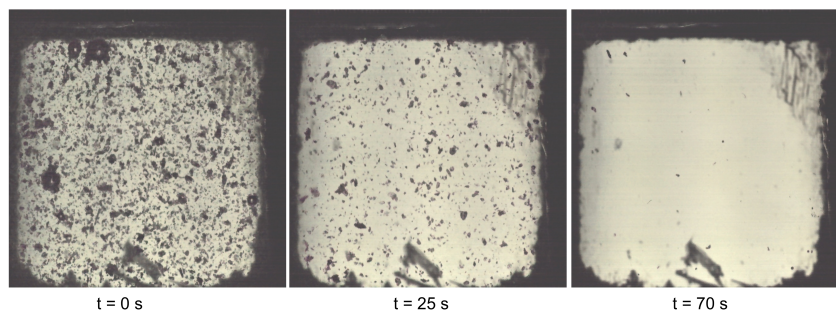


Abbildung 8.27: Fotos um den zeitlichen Verlauf der ausgetragenen Kristalle qualitativ abbilden zu können. Hier ist ein Versuch mit einem Volumenstrom von 1 L/min ohne Strom gezeigt ($\bar{t}_{\text{flüssig}} = 26,7$ s).

Zum selben Zeitpunkt bei einem Versuch mit $0,1 \text{ A/cm}^2$ sind kaum noch Partikel und nur noch Gasblasen zu erkennen, obwohl sich die mittlere Verweilzeit der flüssigen Phase kaum ändert ($\bar{t}_{\text{flüssig}} = 26,7$ s). Man erkennt in Abbildung 8.28, dass schon ein Großteil der Kristalle nach 10 s ausgetragen ist und dass die Kristalle sich an den Gasblasenoberflächen zu größeren Agglomeraten zusammenschließen. Dieser Effekt führt dazu, dass die Kristalle durch die Gasblasenoberfläche schneller aus dem System getragen werden

als ohne Gasblasen. Das bedeutet für die elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure, dass Gasblasen den Austrag der Bernsteinsäurekristalle aus der Anodenkammer beschleunigen.

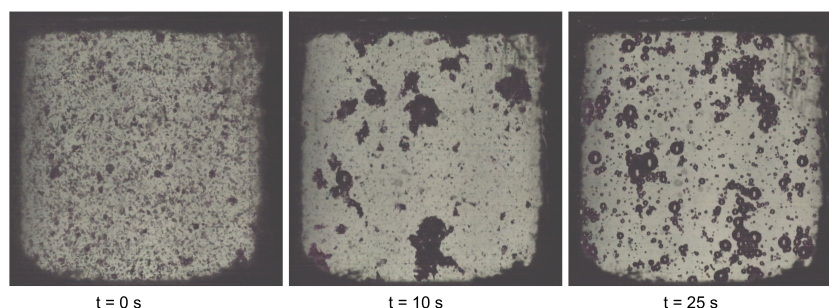


Abbildung 8.28: Fotos um den zeitlichen Verlauf der ausgetragenen Kristalle qualitativ abbilden zu können. Hier ist ein Versuch mit einem Volumenstrom von 1 L/min und einer Stromdichte von 0,1 A/cm² gezeigt ($\bar{t}_{\text{flüssig},0,1\text{A/cm}^2} = 27,56\text{ s}$).

8.7 Protonierungseffizienz

Um die Migration von H⁺-Ionen über die Kationenaustauschermembran ohne Strom zu quantifizieren wird eine Bernsteinsäurelösung (0,3 mol/L) in der Anodenkammer und auf der Kathodenseite eine Dinatriumsuccinat Lösung (0,3 mol/L) 24 h im Kreis gefahren. Hierdurch stellt sich ein pH-Wert Gradient von ca. 5 pH-Wert Einheiten zu Beginn des Versuchs ein (Abbildung 8.29). Der pH-Wert im Anolyt sinkt von 7,5 auf 6,2 ab. Diese pH-Wert Differenz ergibt einen Stoffmengenstrom von 0,01 mol/d H⁺-Ionen. Damit ist die Migration über die Membran aufgrund der pH-Wert Differenz deutlich kleiner als die Produktionsrate von H⁺-Ionen (0,5 - 5 mol/d).

Die Elektromigration von H⁺-Ionen wird erst dann relevant wenn die Konzentration der H⁺-Ionen in dieselbe Größenordnung kommt wie die der Na⁺-Ionen [63]. Dies kann unter den für die elektrochemische Kristallisation gewählten Bedingungen erst bei pH-Werten von ca. eins passieren.

In Abbildungen 8.29 und 8.30 ist der Einfluss der Stromstärke auf die pH-Wert Differenz bei den Eingangsvolumenströmen 50 mL/min, 250 mL/min und 500 mL/min dargestellt. Die pH-Werte werden im Vorlagebehälter des Anolyts, also in der Lösung, die in die Anodenkammer eintritt, und direkt am Ausgang der Anodenkammer gemessen. Die Verläufe sind in Abbildungen 8.29 und 8.29 gezeigt. Die dunklen Farben sind für die pH-Werte am Eingang und die hellen für die dazugehörigen pH-Werte am Ausgang. Man erkennt, dass der Ausgangs-pH-Wert immer unterhalb des Eingangs-pH-Wert liegt. Grund hierfür sind die H⁺-Ionen, die durch die Wasserelektrolyse in den Anolyten eingebracht werden.

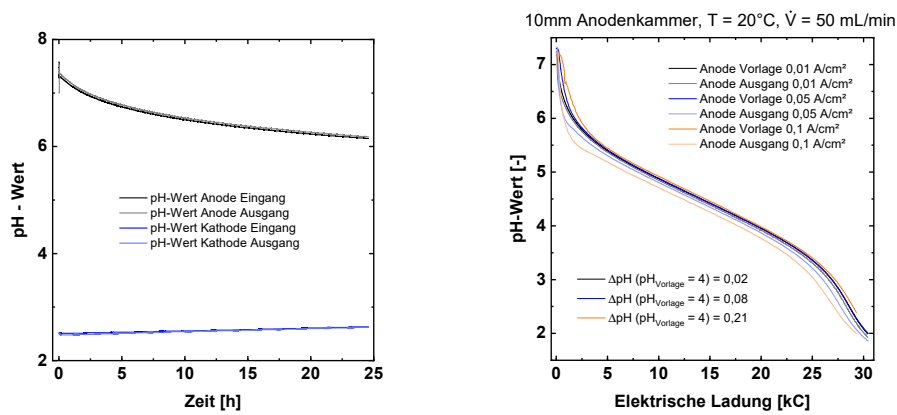


Abbildung 8.29: Links ist die Migration von Protonen ohne Strom über die Kationenaustauschermembran zu sehen. Rechts ist der Einfluss der Stromstärke bei einem Volumenstrom von 50 mL/min auf den pH-Wert Verlauf in der Vorlage und am Ausgang der Anodenkammer dargestellt. Zusätzlich ist die pH-Wert Differenz bei $\text{pH} = 4$ aufgeführt.

Bei dem Volumenstrom von 50 mL/min (Abbildung 8.29) lässt sich erkennen, dass die pH-Wert Differenz zwischen Eingang und Ausgang der Anodenkammer mit der Stromdichte wächst. Dies ist zu erwarten, da mehr H^+ -Ionen während eines Durchlaufs durch die Anodenkammer in den Anolyt gegeben werden. Um diesen Effekt zu verdeutlichen ist die pH-Wert Differenz bei einem pH-Wert von 4 am Eingang der Anodenkammer aufgeführt. Bei einer Verzehnfachung der Stromdichte von 0,01 A/cm² auf 0,1 A/cm² verzehnfacht sich auch die pH-Wert Differenz von 0,02 auf 0,2.

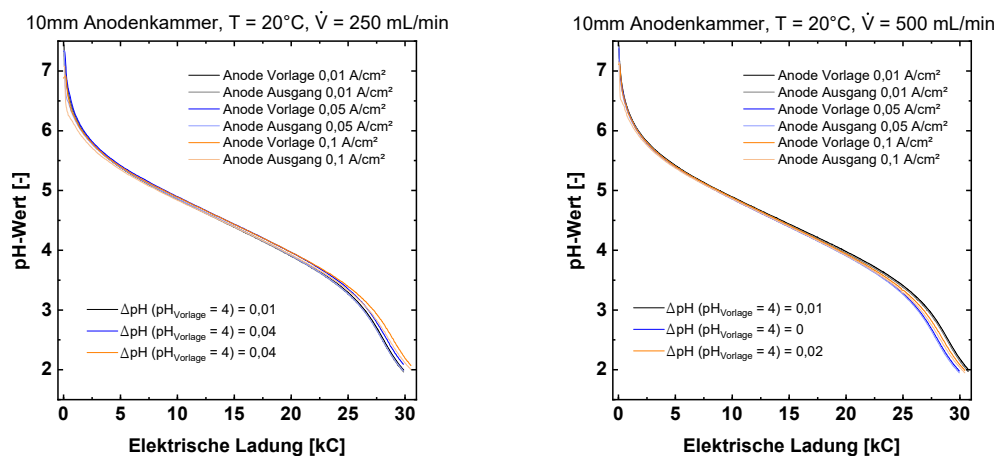


Abbildung 8.30: Einfluss der Stromstärke und des Volumenstroms auf den pH-Wert Verlauf in der Vorlage und am Ausgang der Anodenkammer. Zusätzlich ist die pH-Wert Differenz bei $\text{pH} = 4$ aufgeführt.

Allerdings sieht man in Abbildung 8.30, dass die gemessenen pH-Werte am Eingang und Ausgang der Anodenkammer sehr ähnlich sind. Bei einem Volumenstrom von 250 mL/min konnte kein Unterschied in der gemessenen pH-Wert Differenz zwischen

den Stromdichten $0,05 \text{ A/cm}^2$ und $0,01 \text{ A/cm}^2$ festgestellt werden. Auch bei einem Volumenstrom von 500 mL/min zeigt die Stromdichte keinen messbaren Einfluss auf die Änderung des pH-Werts. Es wird bei allen Stromdichten (zwischen $0,01 \text{ A/cm}^2$ und $0,1 \text{ A/cm}^2$) eine maximale pH-Wert Differenz von $0,02$ pH-Einheiten gemessen. Der Analyt fließt so schnell durch die Anodenkammer, dass der pH-Wert nur sehr geringfügig geändert wird und man an den unteren Rand des Messbereichs der pH-Sonde kommt ($0,01$ pH-Einheiten). Dadurch kann die Änderung des pH-Werts nicht mehr zuverlässig gemessen werden. Insgesamt zeigen diese Untersuchungen, dass bei hohen Volumenströmen nur kleine pH-Wert Änderungen bei einem Durchlauf durch die Anodenkammer erreicht werden.

8.8 Elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure

Im Folgenden werden zusätzliche Versuche und Daten zu den Ergebnissen aus Kapitel 6 vorgestellt.

8.8.1 Batch

Abbildung 8.31 zeigt einen Vorversuch im Batchbetrieb bei 20°C , einer Stromdichte von $0,1 \text{ A/cm}^2$ und einem Volumenstrom von 1 L/min . Man erkennt, dass die Spannung durch den geringen Elektrodenabstand über die gesamte Versuchsdauer zwischen sieben und acht V liegt. Der pH-Wert wird von Beginn an abgesenkt, und durch die geringe Konzentration der Bernsteinsäure kommt es erst spät zur Kristallisation. Das Übersättigungsverhältnis steigt über die gesamte Versuchsdauer und erreicht einen finalen Wert von knapp unter $1,2$. Der leichte Anstieg der Konzentration ist durch den Wasserverlust in der Anodenkammer, Wasserspaltung und Migration von Wasser in die Kathodenkammer, zu erklären. Insgesamt verläuft der Versuch vergleichbar zu den Batch Voruntersuchungen in den tieferen Anodenkammern bei einer etwas geringeren Gesamtzellspannung.

8.8.2 Fed-Batch - Statistische Versuchsplanung

Tabelle 8.5 zeigt die untersuchten Zielgrößen der Feststoffanalyse sowie die eingestellten Faktoren (Stromdichte, Temperatur und hydrodynamische Verweilzeit). Insgesamt unterstreichen die Ergebnisse der Feststoffanalyse nochmals, dass der Großteil der Kristalle nicht über eine Größe von $200 \mu\text{m}$ anwächst. Dies ist sehr wahrscheinlich maßgeblich

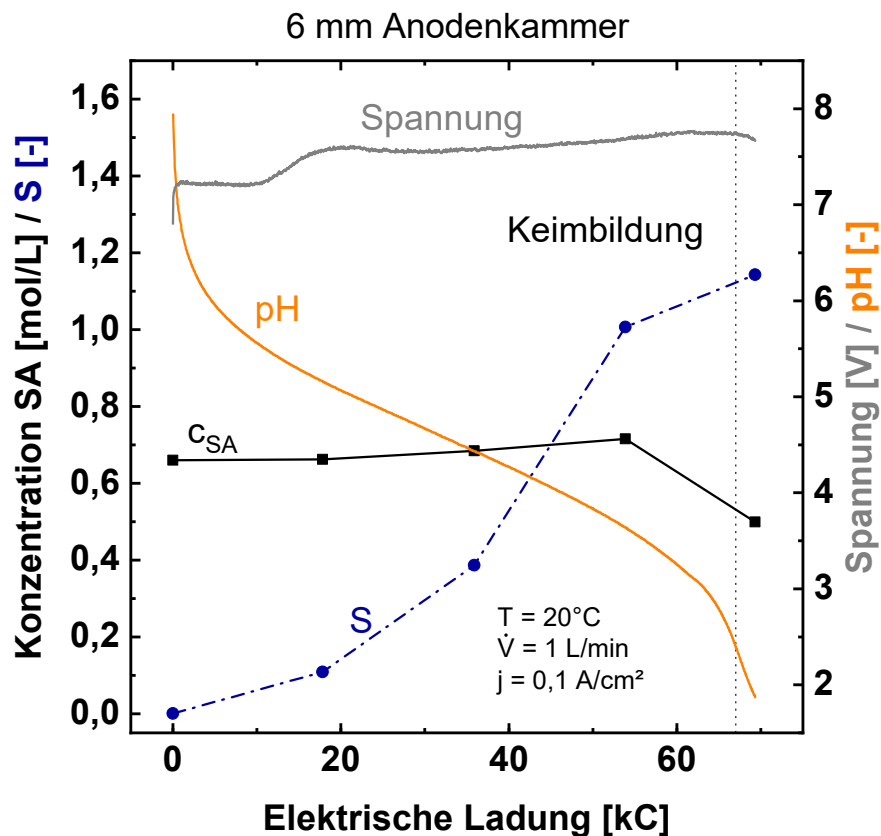


Abbildung 8.31: Voruntersuchungen zur elektrochemischen pH-Shift Kristallisation in dem 6 mm tiefen Prototypen. Dargestellt ist der Verlauf der Spannung, des pH-Werts, der Bernsteinäurekonzentration und des daraus berechneten Übersättigungsverhältnisses.

dem benutzten Versuchsaufbau geschuldet, da die Schlauchpumpe und der Magnetrührer größere Kristalle zerbrechen. Gleichzeitig lässt sich nicht ausschließen, dass über einen Großteil der Versuchsdauer Keimbildung stattfindet, wenn das Übersättigungsverhältnis größer als eins ist.

Die Abbildungen 8.32 zeigen alle Konzentrationsverläufe der Versuche aus dem Box-Behnken-Versuchsplan. Aus den gemessenen Konzentrationen, den dazugehörigen pH-Werten und dem Fest-Flüssig-Gleichgewicht werden alle weiteren Qualitätsmerkmale, wie zum Beispiel Ausbeute, und Kennzahlen, wie zum Beispiel die Übersättigung, berechnet. Das bedeutet, die Güte der Konzentrationsmessung ist ausschlaggebend für die Güte der gesamten Prozessbewertung. Die Abweichung einer Konzentrationsmessung innerhalb eines Versuchs ist sehr gering. Sie liegt durchschnittlich bei 0,38 mmol/L und maximal bei 1,84 mmol/L. Die Abweichungen der Konzentrationsmessungen bei den Wiederholungsversuchen sind größer. Hier liegt die durchschnittlich Abweichung bei 0,017 mol/L und die maximale Abweichung, die bei den 10 °C Versuchen aufgetreten ist, bei 0,109 mol/L. Insgesamt sind die Abweichungen bei den 10 °C Versuchen. Die Abweichungen treten vor

Tabelle 8.5: Vergleich der Feststoffanalyse, Reinheit (HPLC) und Kennzahlen der Größenverteilung, aller Experimente des Box-Behnken Versuchsplans.

Name [—]	j [A/cm ²]	T [°C]	τ [s]	Reinheit [%]	X₁₀ [μm]	X₅₀ [μm]	X₉₀ [μm]
A1	0,1	10	10	97,5	23	71	271
A2	0,05	30	10	92,3	36	145	357
A3	0,1	30	10	94,5	42	146	350
A4	0,075	10	15	94,7	49	115	248
A5	0,1	20	15	97,9	53	136	355
A6	0,075	10	5	95,8	31	71	192
A7	0,1	20	5	97,7	25	62	204
A8	0,05	20	15	98,6	32	70	199
A9	0,05	10	10	98,6	60	144	306
A10	0,075	30	15	95,4	46	120	313
A11	0,075	20	10	98,2	29	67	193
A12	0,075	30	5	99,3	27	78	286
A13	0,05	20	5	98,5	30	77	215
B1	0,05	20	5	98,7	29	83	213
B2	0,1	10	10	97,1	44	150	323
B3	0,075	10	5	98,8	29	63	164
B4	0,1	20	5	95,5	23	49	125
B5	0,1	20	15	98,2	33	81	213
B6	0,075	10	15	97	30	74	193
B7	0,05	30	10	98,9	48	116	304
B8	0,075	30	5	98,1	30	90	228
B9	0,075	20	10	98,4	32	76	191
B10	0,05	10	10	97	29	62	160
B11	0,075	30	15	99,1	38	99	276
B12	0,1	30	10	95,8	34	76	201
B13	0,05	20	15	98,2	33	78	198

allem während der Versuche auf. Zu Anfang und zu Ende sind die Abweichungen gering. Dies spricht dafür, dass der Kristallisationsprozess zu unterschiedlichen Zeitpunkten begonnen hat. Dies ist nicht unüblich bei Kristallisationsprozessen und durch die stochastische Natur der Keimbildung zu erklären [4, 9]. Dadurch verschiebt sich der Konzentrationsabbau zeitlich und es kommt zu diesen größeren Abweichungen. Gegen Ende der Versuche nähern sich die Konzentrationen alle dem Fest-Flüssig-Gleichgewicht an, sodass die Abweichungen zueinander wieder gering sind.

In Tabelle 8.6 sind der Vollständigkeit halber alle Qualitätsmerkmale der 26 durchgeführten Fed-Batch Experimente des statistischen Versuchsplans aufgeführt. Die genutzten Betriebsbedingungen können in Tabelle 8.5 abgelesen werden.

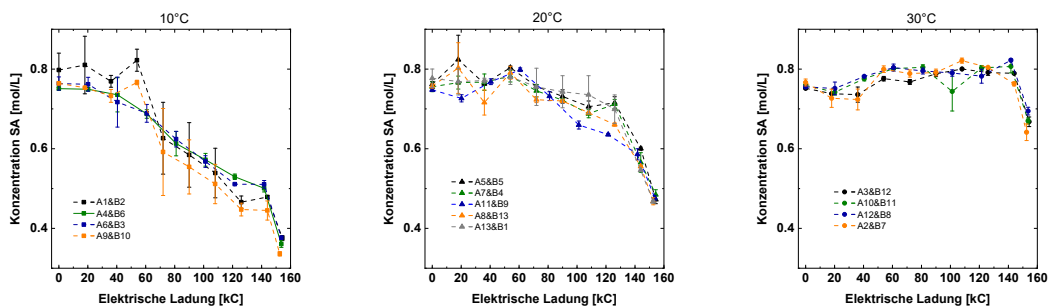


Abbildung 8.32: Gemittelte Konzentrationsverläufe inklusiver Fehlerbalken aller Versuche nach Temperaturen sortiert von 10 – 30 °C.

Tabelle 8.6: Vergleich der Qualitätsmerkmale aller Experimente des Box-Behnken Versuchsplans.

Name [—]	Prod. SA [mol]	Res. S [—]	η_{el} [%]	w_{el} [kW h/mol]	Dauer [h]	Produktivität [mol/(Lh)]
A1	0,465	1,23	98,29	0,80	4,29	0,11
A2	0,132	0,95	99,39	1,04	8,48	0,02
A3	0,148	1,00	99,87	1,94	4,21	0,04
A4	0,486	1,19	98,11	0,77	5,73	0,08
A5	0,486	1,07	100,94	0,71	4,17	0,12
A6	0,486	1,20	98,72	0,71	5,69	0,09
A7	0,385	1,09	99,23	0,91	4,24	0,09
A8	0,363	1,06	99,10	0,64	8,50	0,04
A9	0,532	1,06	96,99	0,60	8,69	0,06
A10	0,086	1,01	100,31	2,92	5,60	0,02
A11	0,352	1,12	99,73	0,80	5,63	0,06
A12	0,131	1,08	101,84	1,88	5,51	0,02
A13	0,369	1,07	100,09	0,62	8,42	0,04
B1	0,369	1,09	99,32	0,62	8,48	0,04
B2	0,549	1,19	98,22	0,69	4,29	0,13
B3	0,503	1,22	98,70	0,68	5,69	0,09
B4	0,401	1,15	99,02	0,87	4,25	0,09
B5	0,367	1,12	99,84	0,93	4,22	0,09
B6	0,509	1,13	99,20	0,65	5,66	0,09
B7	0,137	1,01	99,58	1,42	8,46	0,02
B8	0,137	1,04	100,50	1,83	5,59	0,02
B9	0,362	1,09	98,98	0,77	5,67	0,06
B10	0,502	1,10	99,74	0,51	8,45	0,06
B11	0,138	1,03	99,93	1,82	5,62	0,02
B12	0,153	1,04	99,76	1,89	4,22	0,04
B13	0,359	1,10	99,58	0,63	8,46	0,04

In Tabelle 8.7 sind die Parameter aller ermittelten Modelle der Auswertung des statistischen Versuchsplans aufgeführt. Zusätzlich ist der p-Wert angegeben, der Auskunft über die Signifikanz der einzelnen Parameter gibt. Ist der p-Wert größer als 10 % ist der Modellparameter nicht signifikant. Auffällig ist, dass kein Parameter, der die hydrodynamische Verweilzeit beinhaltet, signifikanten Einfluss auf die Qualitätsmerkmal hat.

8.8.3 Kontinuierliche Kristallisation

In Abbildung 8.33 werden Eindrücke von der kontinuierlichen elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure aus Fermentationsbrühe gezeigt. Auf der linken Seite sieht man die sehr starke Schaumbildung. Feine Bernsteinsäurekristalle haben sich in der Schaumphase angereichert und die sich erst nachdem der Schaum kollabiert ist in der flüssigen Phase angereichert haben. Das rechte Bild zeigt eine feste Schicht kurz vor der Anode. Diese Schicht ist nicht direkt auf der Anode gewachsen, sondern kurz davor. Gründe für die Bildung dieser Schicht sind vermutlich die hohe Spannung und der nicht vollständig verbrauchte Zucker in der Fermentationsbrühe.

Tabelle 8.7: Modelle der Qualitätsmerkmale und die p-Werte der einzelnen Faktoren und ihrer Wechselwirkungen.

QM	β_0	β_1	β_2	β_3	β_{12}
E_{el} [kW h]	0,2885	0,0556	-0,0506	0	
p [%]		<0,01	<0,01	>10	
m_{SA} [g]	42,22	1,42	-21,93	0,0981	0,7587
p [%]		>10	<0,01	>10	>10
w_{el} [kW h/mol]	0,785	0,1662	0,58831	0,0594	0,1238
p [%]		2,38	>10	>10	>10
η_{el} [%]	99,42	0,0863	0,8256	-0,0256	
p [%]		>10	0,03	>10	
Res. S [-]	1,09	0,0281	-0,0725	-0,0144	
p [%]		4,3	<0,01	>10	
Dauer [h]	5,68	-2,13	-0,05	0,0056	0,0062
p [%]		<0,01	0,18	>10	>10
Produktivität [mol/(Lh)]	0,06	0,0244	-0,0319	0,0012	-0,01
p [%]		<0,01	<0,01	>10	0,58
QM	β_{13}	β_{23}	β_{11}	β_{22}	β_{33}
E_{el} [kW h]					
p [%]					
m_{SA} [g]	1,22	-0,7375	2,83	-6,39	0,7038
p [%]	>10	>10	>10	0,24	>10
w_{el} [kW h/mol]	-0,021	0,125	-0,17	0,4962	0,1263
p [%]	>10	>10	>10	0,11	>10
η_{el} [%]					
p [%]					
Res. S [-]					
p [%]					
Dauer [h]	-0,02	0,0137	0,7212	0,015	-0,0287
p [%]	>10	>10	<0,01	>10	>10
Produktivität [mol/(Lh)]	0,0038	0,0012	0,0075	-0,0075	0,0013
p [%]	>10	>10	8,85	8,85	>10



Abbildung 8.33: Kontinuierliche elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure aus Fermentationsbrühe: Links die Sachumbildung und rechts die feste Kristallschicht vor der Anode in dem 8 mm Prototyp bei $T = 20^{\circ}\text{C}$, $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$ und $\tau = 7,5 \text{ s}$.

9 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

A^{2-}	Zweifach dissoziierte Form einer zweiprotonigen Säure	[–]
H_2A	Protonierte Form einer zweiprotonigen Säure	[–]
H_2SA	Protonierte Form der Bernsteinsäure	[–]
HA^-	Einfach dissoziierte Form einer zweiprotonigen Säure	[–]
HSA^-	Einfach dissoziierte Form der Bernsteinsäure	[–]
SA^{2-}	Zweifach dissoziierte Form der Bernsteinsäure	[–]

Indexverzeichnis

b	Base	[–]
i	Laufvariable	[–]
K	Fromfaktor Keimbildung	[–]
S	Oberfläche	[–]
s	Säure	[–]
SA	Summe aller Bernsteinsäurespezies	[–]
V	Volumen	[–]
el	elektrisch	[–]
max	Maximal	[–]

Symbolverzeichnis

$\bar{t}$	mittlere Verweilzeit	[s]
-----------	----------------------	-----

9 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

β	Modellkonstante des statistischen Beschreibungsmodell	[—]
Δc	Übersättigung	[mol/L]
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	[mol/s]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[L/s]
η_{el}	Protonierungseffizienz	[—]
κ	Leitfähigkeit	[S/m]
μ	Chemisches Potential	[J/mol]
σ	Relative Übersättigung	[—]
τ	mittlere hydrodynamische Verweilzeit	[s]
θ	dimensionslose Zeit	[—]
c	Molare Konzentration	[mol/L]
c^*	Löslichkeitskonzentration	[mol/L]
D_h	hydraulischer Durchmesser	[m]
$E(t)$	Verweilzeitdichtefunktion	[1/s]
F	Faraday Konstante	[A s/mol]
$F(t)$	Verweilzeitsummenverteilung	[—]
G	Freie Gibbs Energie	[J]
h	Schmelzenthalpie	[J/mol]
I	Elektrische Stromstärke	[A]
i	Anzahl der Monomere	[—]
J	Keimbildungsrate	[1/s/L]
K	Anzahl Reaktoren	[—]
k	Molare Keimbildungsratenkonstante	[—]
k_i	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[1/s]

L	Charakteristische Länge des Kristalls	[m]
m	Keimbildungsordnung	[–]
n	Stoffmenge	[mol]
p	Druck	[Pa]
p -Wert	Wahrscheinlichkeit des Zutreffens der Nullhypothese	[–]
Q	Elektrische Ladung	[C]
QM	Qualitätsmerkmal des statistischen Beschreibungsmodell	[–]
R	Änderungsrate pH-Wert	[1/s]
r	Radius	[m]
Re	Reynolds Zahl	[–]
S	Übersättigungsverhältnis	[–]
SQR	Summe der Quadrate der Restabweichung	[–]
SQT	Summe der Quadrate der totalen Abweichung	[–]
T	Temperatur	[K]
t	Zeit	[s]
V	Volumen	[L]
W	Wachstumsrate	[m/s]
x	Stoffmengenanteil	[–]
x_i	Eingangsgröße des statistischen Beschreibungsmodell	[–]
Z	Zeldovichfaktor	[–]
z	Valenz	[–]
α	Dissoziationsgrad	[–]
$\bar{\alpha}$	Stromausbeute	[–]
$\bar{\sigma}$	Varianz	[–]

9 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

η	Dynamische Viskosität	[J/L]
η_i	Überspannung	[V]
γ	Grenzflächenspannung	[J/m ²]
C	Konzentration der Monomere	[1/L]
D	Diffusionskoeffizient	[1/L]
R	Gaskonstante	[J/mol K]
Ψ	Korrekturfaktor heterogene Keimbildung	[–]
Θ	Kontaktwinkel	[°]
a^*	Fittingparameter Löslichkeit	[mol/L]
A_{BaS}	Wachstumsparameter BaS-Modell	[m/s]
A_{BCF}	Wachstumsparameter BCF-Modell	[m/s]
A_{KB}	Keimbildungsfaktor	[1/s/m ³]
b^*	Fittingparameter Löslichkeit	[–]
B_{BaS}	Wachstumsparameter BaS-Modell	[–]
B_{BCF}	Wachstumsparameter BCF-Modell	[–]
B_{KB}	Temperaturabhängiger Keimbildungsfaktor	[–]
C_0	Konzentration der Keimbildungsstellen	[1/L]
d^*	Fittingparameter Löslichkeit	[mol/L]
E_{el}	Elektrischer Energiebedarf	[kW h]
f^*	Anlagerungsfrequenz	[1/s]
j	Stromdichte	[A/cm ²]
K_{L}	Löslichkeitsprodukt	[mol/L]
k_b	Boltzmann Konstante	[J/K]
K_s	Dissoziationskonstante	[mol/L]

N_A	Avogadro-Konstante	[1/mol]
P_{el}	elektrische Leistung	[W]
R_i	Elektrischer Teilwiderstand	[Ω]
U_0	Gleichgewichtsspannung	[V]
U_Z	Zellspannung	[V]
w_{el}	Spezifischer elektrischer Energiebedarf	[kW h/mol]
K	Anzahl der idealen Rühkesselreaktoren	[—]
pH	pH-Wert	[—]

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau einer elektrochemischen Zelle nach Schmidt et al. [7].	5
2.2	Gleichgewichtsspannung und Elektrodenpotentiale bei Elektrolyseverfahren schematisch über der Stromstärke aufgetragen [8].	6
2.3	In der linken Abbildung ist das temperaturabhängige Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser mit Daten von Apleblat et al. [15], Kleetz et al. [14] und aus dieser Arbeit gezeigt. Die gestrichelte Linie zeigt das mit Gleichung 2.7 aus den Stoffdaten von Bernsteinsäure (Acree [16]) berechnete Fest-Flüssig-Gleichgewicht. Die durchgezogene Linie ist das mit Gleichung 2.8 an die experimentellen Daten von Apleblat et al. [15] gefittet Fest-Flüssig-Gleichgewicht. Rechts ist das pH-Wert abhängige Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser mit dem dazu gehörigen Fit (Gleichung 2.8) aus dieser Arbeit gezeigt.	10
2.4	Schematische Darstellung der metastabilen Zone bei der pH-Shift Kristallisation.	11
2.5	Keimbildungsmechanismen [4, 17]	12
2.6	Schematische Darstellung der primären homogenen, primären heterogenen und sekundären Keimbildung [11, 17, 20].	13
2.7	Freie Energie in Abhängigkeit der Anzahl Monomere in dem Keim bzw. des Radius des Keims [4, 22–24].	15
2.8	Auf der linken Seite ist die primäre heterogene Keimbildung schematisch für verschiedene Kontaktwinkel dargestellt und rechts der dazugehörige Verlauf des Korrekturfaktors Ψ nach Mersmann et al. [11, 17]	16
2.9	Schematische Darstellung von diffusions- und einbaulimitiertem Kristallwachstum, mit c_I die Konzentration an der Reaktionsgrenzschicht (Interface) und c_B die Konzentration in Lösung (Bulk).	18
2.10	Schematische Darstellung einbaulimitierter Kristallwachstumsmodelle, links ein wachsender Stufenversatz auf der Kristalloberfläche (BCF) und rechts zusätzlich Wachstum von Kinks (BaS) [4].	19

2.11	Schematische Darstellung einer pH-Shift Kristallisation durch Zugabe einer wässrigen Säurelösung. Aufbau der Übersättigung von Betriebspunkt null zu Betriebspunkt eins und die Veränderung des Gleichgewichts durch die Zugabe der Säure.	21
2.12	Der Dissoziationsgrad α von Bernsteinsäure über dem pH-Wert berechnet mit $K_{s,1} = 3,96$ und $K_{s,2} = 5,28$ aus Arendt et al. [36].	23
2.13	Schematische Darstellung der elektrochemischen Wasserspaltung, dem Absinken des pH-Werts und anschließender pH-Shift Kristallisation am Beispiel der Bernsteinsäure in der Anodenkammer. Gleichzeitig wird der pH-Wert in der Kathodenkammer erhöht und das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung des Dinatriumsuccinats verschoben.	26
2.14	Die Aufreinigung von Bernsteinsäure aus pH-neutraler, mittels Calciumhydroxid kontrollierter, Fermentationsbrühe: (1) Produktion von Bernsteinsäure, (2) Biomasserückführung, (3) Fällung von Calciumsuccinat, (4) Feststoffabtrennung, (5) Umkristallisation durch Schwefelsäurezugabe, (6) Abtrennung des Calciumsulfats und (7) die finale Aufreinigung der Bernsteinsäure durch eine Kombination aus Kristallisation und Chromatographie (IC).	28
2.15	Prozess zur Gewinnung von Bernsteinsäure aus pH-neutraler Fermentationsbrühe und thermische Aufarbeitung der anfallenden Salzlast: (1) Produktion von Magnesiumsuccinat, (2) Biomasseabtrennung, (3) Umkristallisation durch Salzsäure zu Bernsteinsäure und gelöstem Magnesiumchlorid, (4) Abtrennung der kristallinen Bernsteinsäure, (5) die finale Aufreinigung der Bernsteinsäure, (6) thermische Salzspaltung des Magnesiumchlorids in Magnesiumoxid und Salzsäure welche mittels Feststoffabtrennung (7) voneinander getrennt und dem Prozess wieder zugeführt werden.	29
2.16	Prozess zur Aufarbeitung von Bernsteinsäure aus pH-neutraler Fermentationsbrühe mittels Elektrodialyse: (1) Produktion von Dinatriumsuccinat, (2) Abtrennung der Biomasse, (3) Umwandlung des Dinatriumsuccinats zu Bernsteinsäure und gleichzeitige Produktion von Natriumhydroxid, (4) Kristallisation der Bernsteinsäure, (5) Abtrennung der kristallinen Bernsteinsäure sowie Rückführung der gelösten Bernsteinsäure und (6) finale Aufreinigung der Bernsteinsäure.	30

2.17	Prozess zur Aufarbeitung von Bernsteinsäure aus pH-neutraler Fermentationsbrühe mittels elektrochemischer pH-Shift Kristallisation: (1) Produktion von Dinatriumsuccinat, (2) Abtrennung der Biomasse, (3) Elektrochemische Ansäuerung und Kristallisation der Bernsteinsäure in der Anodenkammer, (4) Abtrennung der kristallinen Bernsteinsäure sowie Rückführung der gelösten Bernsteinsäure, (5) Neutralisation der Bernsteinsäure und Produktion von Natriumhydroxid in der Kathodenkammer und (6) finale Aufreinigung der Bernsteinsäure.	31
3.1	Berechnete Titrationskurve von 50 mL 0,41 mol/L Bernsteinsäurelösung mit den $pK_{s,1} = 3,96$ und $pK_{s,2} = 5,28$ aus [36] neutralisiert durch 1 mol/L Natriumhydroxidlösung.	37
3.2	H-Zelle für die Machbarkeitsstudien. Die Anodenkammer mit der pH-Sonde, dem Rührfisch und der mit Iridiumoxid (IrOMM) beschichteten Titanelektrode, befinden sich auf der rechten Seite. Als Kathode auf der linken Seite fungiert ein Nickelblech. Beide Kammern sind durch eine Fumapem 14100 Kationenaustauschermembran voneinander getrennt. . .	41
3.3	Berechnete Titrationskurve von 50 mL 0,41 mol/L Bernsteinsäurelösung mit 1 mol/L Natriumhydroxidlösung in schwarz gestrichelt. In der linken Abbildung die gemessene Titrationskurve der Bernsteinsäurelösung und der dazugehörige Fit in grün. In der rechten Abbildung die gemessenen Titrationskurven von 50 mL 0,41 mol/L Bernsteinsäure in 0,25 mol/L Natriumsulfatlösung mit 1 mol/L Natriumhydroxidlösung sowie der dazugehörige Fit in orange.	43
3.4	In der linken Abbildung ist die berechnete Titrationskurve in schwarz gestrichelt zu sehen. Die gemessenen Titrationskurven von 50 mL 0,41 mol/L Bernsteinsäure in 0,5 mol/L Natriumsulfatlösung mit 1 mol/L Natriumhydroxidlösung sowie der dazugehörige Fit in blau. In der rechten Abbildung der dazugehörige Dissoziationsgrad. H_2SA ist die protonierte Form der Bernsteinsäure, HSA^- ist die einfach dissoziierte Form der Bernsteinsäure und SA^{2-} ist die zweifach dissoziierte Form der Bernsteinsäure. . .	44
3.5	Vergleich gemessenen Löslichkeitskonzentration von Bernsteinsäure mit Hintergrundelektrolyt (rechts) und ohne (links) mit der über die Dissoziationsgleichgewichte berechneten Löslichkeitskonzentrationen bei 20 °C. . .	46

3.6	Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser in Abhängigkeit des pH-Werts. Die Sterne sind Löslichkeitskonzentrationen aus Apelblat et al. [15], mit aus den Massen berechneten pH-Wertn. Zusätzlich ist das von Li et al. [31] vermessene Gleichgewicht bei 25 °C angegeben. Die Literaturwerte fließen nicht in die mittels Gleichung (3.7) berechneten Löslichkeitskurven ein.	47
3.7	Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in wässriger 0,5 mol/L Na ₂ SO ₄ -Lösung in Abhängigkeit des pH-Werts bei 10 °C - 40 °C. Die Löslichkeitskurven sind mittels Gleichung 3.7 bestimmt worden.	49
3.8	Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser in Abhängigkeit der Na ₂ SO ₄ -Konzentration, 0 mol/L, 0,25 mol/L und 0,5 mol/L, über dem pH-Wert bei 30 °C. Die Löslichkeitskurven sind mittels Gleichung 3.7 bestimmt worden.	50
3.9	pH-Wert und Konzentrationsverlauf in Anoden- und Kathodenkammer über der elektrischen Ladung sowie die berechnete Übersättigung in der Anodenkammer. Bei einer angelegten Stromstärke von 0,3 A (15 mA/cm ²) entspricht die eingetragene Ladung einer Versuchsdauer von 25 h.	52
3.10	Links (a) ist die Kristallgrößenverteilung, gemessen mit dem Camsizer X2 von Retsch, kumulativ und in einzelnen Größenklassen aufgetragen. Rechts (b) ist eine SEM-Aufnahme der produzierten Kristalle zu sehen. .	53
3.11	Elektrochemische Kristallisation aus realer Fermentationsbrühe, pH-Wert und Konzentrationsverlauf in Anoden- und Kathodenkammer über der elektrischen Ladung. Bei der angelegten Stromstärke von 0,3 A (15 mA/cm ²) entspricht die eingetragene Ladung einer Versuchsdauer von 29 h.	54
3.12	Links (a) ist die Kristallgrößenverteilung, gemessen mit dem Camsizer X2 von Retsch, kumulativ und in einzelnen Größenklassen aufgetragen. Rechts (b) ist eine SEM-Aufnahme der produzierten Kristalle zu sehen. .	55
3.13	Schematische Darstellung der Modellvorstellung zur Absenkung des pH-Werts in der Nähe der Anode bei der elektrochemischen Kristallisation von Bernsteinsäure.	55
3.14	Vergleich der Konzentrationsprofile und der Anoden bei zwei Stromdichten aufgetragen über der elektrischen Ladung. Die Versuche, welche mit einer Stromdichte von 15 mA/cm ² durchgeführt wurden dauerten ca. 5 h und die mit einer Stromdichte von 35 mA/cm ² lagen bei ca. 2,5 h.	57

4.1	Experimenteller Aufbau zur Vermessung der metastabilen Zonenweite nach [65]: (1) H-Zelle, (2) Kationaustauschermembran, (3) Anode, (4) Kathode, (5) Stromquelle, (6) pH-Sonde, (7) Endoskopsonde, (8) Magnetrührplatten, (9) Thermostat.	65
4.2	MSZW von Bernsteinsäure bei unterschiedlichen Stromdichten zusammen mit der Löslichkeitskurve. Beispielbild für eine Keimbildungsdetektion mit der Endoskopsonde.	72
4.3	Einfluss der Stromstärke und der Sättigungskonzentration auf die MSZW von Bernsteinsäure und die erreichbaren Übersättigungen. Die Punkte sind die gemessenen pH-Werte und die daraus berechneten Übersättigungen.	73
4.4	Logarithmische Auftragung der MSZW und dem gemessenen pH-Shift während der Versuchsdauer $R = \frac{\Delta pH}{\Delta t}$ bei unterschiedlichen pH-Werten der gesättigten Lösung. Die Punkte sind aus der mittleren MSZW = $\Delta pH_{\max}$ berechnet und R von jeweils zwei Experimenten. Die abgebildeten Geraden werden für die Abschätzung der Keimbildungsparameter genutzt.	74
4.5	Vergleich der Anzahlgrößenverteilung (p_0 und Q_0) und die volumenbasierte Größenverteilung (p_3 und Q_3) der gesiebte Impfkristalle, aufgetragen als Histogramme (p) und kummulativ (Q).	76
4.6	Der Verlauf der Bernsteinsäurekonzentration in schwarz, des pH-Werts in grau und die daraus berechnete Übersättigung in blau für zwei beispielhafte Wachstumsversuche mit 2,5 % Impfkristalle bei 37,5 mA/cm ² links und rechts die Größenverteilungen der Impfkristalle und der finalen Kristalle. Die Punkte zeigen gemessene Werte und die Linien dienen der Übersichtlichkeit.	77
4.7	Der Verlauf der Bernsteinsäurekonzentration in schwarz, des pH-Werts in grau und die daraus berechnete Übersättigung in blau für zwei beispielhafte Wachstumsversuche mit 5 % Impfkristalle bei 37,5 mA/cm ² links und rechts die Größenverteilungen der Impfkristalle und der finalen Kristalle. Die Punkte zeigen gemessene Werte und die Linien dienen der Übersichtlichkeit.	78
4.8	Der Verlauf der Bernsteinsäurekonzentration in schwarz, des pH-Werts in grau und die daraus berechnete Übersättigung in blau für zwei beispielhafte Wachstumsversuche mit 5 % Impfkristalle bei 45 mA/cm ² links und rechts die Größenverteilungen der Impfkristalle und der finalen Kristalle. Die Punkte zeigen gemessene Werte und die Linien dienen der Übersichtlichkeit.	79

4.9	Der Validierungsversuch mit 2,5 % Impfkristalle bei 37,5 mA/cm ² zeigt die Bernsteinsäurekonzentration in schwarz, der pH-Werts grau und die Übersättigung in blau. Die Punkte zeigen gemessene Werte, die gestrichelten Linien dienen der Übersichtlichkeit und die durchgezogenen Linien zeigen die simulierten Verläufe.	80
4.10	Vergleich der Wachstumsrate von Bernsteinsäure W_{SA} mit 2,5 % und 5 % Impfkristallmengen mit der Produktionsrate von H ⁺ Ionen durch die Elektrolyse bei verschiedenen Stromdichten.	82
4.11	Aufbau der Übersättigung für eine 1 mol/L Bernsteinsäure Lösung in Abhängigkeit des Volumens und der Stromstärke.	83
5.1	Auf der linken Seite ist die Zeichnung eines Prototyps der Anodenkammer zu sehen und auf der rechten Seite ist ein Foto von der Anodenkammer (blau), welche in das Elektrolysemodul von Electro MP Cell [®] mit 100 cm ² Elektrodenfläche, eingebaut ist gezeigt. Die Prototypen sind 300 mm hoch, 150 mm breit und 6 – 10 mm tief.	88
5.2	Versuchsstand mit temperierten Vorlagenbehältern, dem Thermostat, den Pumpen, den pH-Sonden, der Leitfähigkeitssonde (κ) und dem zusammengebauten Elektrolysemodul, links schematisch und rechts der Laboraufbau.	89
5.3	Verweilzeitsummenverteilung $F(\theta)$ für einen idealen Rührkessel ($K=1$), für ein ideales Strömungsrohr und ideale Rührkesselkaskaden mit K Rührkesseln.	93
5.4	Experimenteller Aufbau zur Vermessung der Verweilzeit in den entwickelten Anodenkammern für die elektrochemische Kristallisation.	94
5.5	Berechnetes Verhältnis des durch die Wasserelektrolyse entstehenden Sauerstoffs $\dot{V}_{gas}$ bezogen auf den Eingangsvolumenstrom der Tracerlösung $\dot{V}_{flüssig}$ in der Anodenkammer.	96
5.6	Einfluss der Stromdichte und des Eingangsvolumenstroms auf die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ in der 6 mm (links) und der 10 mm tiefen Anodenkammer (rechts).	99
5.7	Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 50$ mL/min. Links sind repräsentative Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$	100

5.8	Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 500 \text{ mL/min}$. Links sind repräsentative Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$	101
5.9	Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 50 \text{ mL/min}$. Links sind repräsentative Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$	102
5.10	Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 500 \text{ mL/min}$. Links sind repräsentative Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$	103
5.11	Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 50 \text{ mL/min}$. Links sind repräsentative Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$	104
5.12	Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 500 \text{ mL/min}$. Links sind repräsentative Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$	105

5.13	Elektrochemische Ansäuerung von einem halben Liter Bernsteinsäurelösung mit 0,3 mol/L Bernsteinsäure bei 10 °C und einem Volumenstrom von 500 mL/min in der 10 mm tiefen Anodenkammer. Die horizontalen Linien markieren die pH-Werte, bei welchen der Dissoziationsgrad α_0 95 % und 99 % erreicht, sowie Start und End pH-Wert.	107
5.14	Einfluss der Temperatur, Stromdichte, Volumenstrom und Anodenkammertiefe auf die Protonierungseffizienz von Bernsteinsäure.	108
6.1	Elektrifizierter pH-Shift Aufreinigungsprozess für biotechnologisch hergestellten Bernsteinsäure nach Kocks et al. [64, 66] bestehend aus: (1) pH-neutrale Fermentation, (2) Entfernung der Mikroorganismen, (3) Anolyt Vorlagebehälter, (4) Elektrochemische Ansäuerung und pH-Shift Kristallisation, (5) Filtration der Bernsteinsäurekristalle, (6) Katholyt Vorlagebehälter und (7) Elektrochemische Neutralisation für pH-Wert Management in der Fermentation.	112
6.2	Schematische Darstellung des Systems, die elektrochemische pH-Shift Kristallisation. Die untersuchten Einflussgrößen sind als Faktoren gekennzeichnet, nicht untersuchte Einflussgrößen werden konstant gehalten und als Parameter dargestellt und unbekannte oder störende Einflüsse sind unter Störgrößen zusammengefasst. Alle drei Gruppen führen zu den vom System erzeugten Qualitätsmerkmalen, welche es zu untersuchen oder optimieren gilt.	114
6.3	Design des Box-Behnken-Versuchsplan für drei Faktoren (farblich gekennzeichnet) mit 13 Versuchen. Die Mittelpunkte der Würfelkanten und der Zentralpunkt stellen die Stufen der Faktoren dar. Die Kombinationen von zwei Faktoren auf den Stufen (1) und (-1) bilden einen Ring dabei bleibt der dritte Faktor auf seiner mittleren Stufe (0) [114].	116
6.4	Voruntersuchungen zur elektrochemischen pH-Shift Kristallisation in den entwickelten Prototypen bei 20 °C, einer Stromdichte von 0,1 A/cm ² und einem Volumenstrom von 1 L/min. Links der Verlauf der Spannung, des pH-Werts, der Bernsteinsäurekonzentration und des daraus berechneten Übersättigungsverhältnisses in dem 8 mm und rechts in dem 10 mm tiefen Prototypen in Abhängigkeit der elektrischen Ladung.	122
6.5	Effekt-Diagramme für das Qualitätsmerkmal Protonierungseffizienz in Abhängigkeit der Faktoren Stromdichte, Temperatur und hydrodynamischer Verweilzeit. Die Vorhersage des Modells ist in schwarz dargestellt und das 95 %-Konfidenzintervall in blau hinterlegt.	125

6.6	Effekt-Diagramme für das Qualitätsmerkmal Restübersättigung in Abhängigkeit der Faktoren Stromdichte, Temperatur und hydrodynamischer Verweilzeit. Die Vorhersage des Modells ist in schwarz dargestellt und das 95 %-Konfidenzintervall in blau hinterlegt.	126
6.7	Auf der linken Seite das Effekt-Diagramm des Energiebedarfs in Abhängigkeit der signifikanten Einflussgrößen Stromdichte und Temperatur. Die Modellvorhersagen sind als durchgezogene mit den jeweiligen 95 %-Konfidenzintervall für die verschiedenen Level der Stromdichte dargestellt. Rechts das Effekt-Diagramm des quadratischen Modells für den spezifischen Energiebedarf in Abhängigkeit der signifikanten Einflussgrößen Stromdichte und Temperatur inklusive der Wechselwirkungen.	127
6.8	Effekt-Diagramm der Produktivität in Abhängigkeit der signifikanten Einflussgrößen Stromdichte und Temperatur.	128
6.9	Elektrochemische pH-Shift Kristallisation in dem 8 mm Prototyp der Anodenkammer bei $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 0,1\text{ A/cm}^2$ und $\tau = 10\text{ s}$. Die schwarzen Vierecke zeigen die gemessenen Bernsteinsäurekonzentrationen und die blauen Kreise sind das aus der Konzentration und dem pH-Wert berechnete Übersättigungsverhältnis in Exp1. Die Spannung und der pH-Wert wurden kontinuierlich über der Versuchsdauer aufgenommen.	129
6.10	Elektrochemische pH-Shift Kristallisation in dem 8 mm Prototyp der Anodenkammer bei $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 0,1\text{ A/cm}^2$ und $\tau = 10\text{ s}$. Die schwarzen Vierecke zeigen die gemessenen Bernsteinsäurekonzentrationen und die blauen Kreise sind das aus der Konzentration und dem pH-Wert berechnete Übersättigungsverhältnis in Exp2. Die Spannung und der pH-Wert wurden kontinuierlich über der Versuchsdauer aufgenommen.	130
6.11	Elektrochemische pH-Shift Kristallisation in dem 8 mm Prototyp der Anodenkammer bei $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 0,05\text{ A/cm}^2$ und $\tau = 10\text{ s}$. Die schwarzen Vierecke zeigen die gemessenen Bernsteinsäurekonzentrationen und die blauen Kreise sind das aus der Konzentration und dem pH-Wert berechnete Übersättigungsverhältnis in Exp3. Die Spannung und der pH-Wert wurden kontinuierlich über der Versuchsdauer aufgenommen.	132

- 6.12 Elektrochemische pH-Shift Kristallisation in dem 8 mm Prototyp der Anodenkammer bei anfänglich $T = 30^\circ\text{C}$ und abschließend $T = 10^\circ\text{C}$, $j = 0,075\text{ A/cm}^2$ und $\tau = 10\text{ s}$. Die schwarzen Vierecke zeigen die gemessenen Bernsteinsäurekonzentrationen und die blauen Kreise sind das aus der Konzentration und dem pH-Wert berechnete Übersättigungsverhältnis in Exp4. Die Spannung und der pH-Wert wurden kontinuierlich über der Versuchsdauer aufgenommen. 133
- 6.13 In Abbildung auf der linken Seite sieht man die Feststoffanalyse mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD) des elektrochemisch hergestellten Kristallisats in orange im Vergleich zu dem β -Polymorph von Bernsteinsäure in schwarz [117–119]. Die Abbildung rechts zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Kristallisats. 135
- 6.14 Anzahlbasierten Kristallgrößenverteilung der vorgestellten Einzelversuche. 136
- 6.15 Auf der linken Seite sieht man die Anodenkammer und die Membran nach einem Experiment und auf der rechten Seite die Anode. Es wurden keine Ablagerungen auf der Membran oder Anodenoberfläche festgestellt. Die verbliebenen Kristalle in der Anodenkammer sind beim Auslassen des Anolyten nach Versuchsende an den Reaktorwänden haften geblieben. . . 137
- 6.16 Kontinuierliche elektrochemische pH-Shift Kristallisation in dem 8 mm Prototyp der Anodenkammer bei $T = 10^\circ\text{C}$ (links), $T = 20^\circ\text{C}$ (rechts), $j = 0,1\text{ A/cm}^2$ und $\tau = 7,5\text{ s}$. Die schwarzen Vierecke zeigen die gemessenen Bernsteinsäurekonzentrationen und die blauen Kreise sind das aus der Konzentration und dem pH-Wert berechnete Übersättigungsverhältnis, die Spannung und der pH-Wert wurden kontinuierlich über der Versuchsdauer aufgenommen. 138
- 6.17 Kontinuierliche elektrochemische pH-Shift Kristallisation aus Fermentationsbrühe in dem 8 mm Prototyp der Anodenkammer bei $T = 20^\circ\text{C}$, $j = 0,1\text{ A/cm}^2$ und $\tau = 7,5\text{ s}$. Die schwarzen Vierecke zeigen die gemessenen Bernsteinsäurekonzentrationen und die blauen Kreise sind die aus der Konzentration und dem pH-Wert berechneten Übersättigungen, die Spannung und der pH-Wert wurden kontinuierlich über der Versuchsdauer aufgenommen. Rechts sind die anzahlbasierte Kristallgrößenverteilung der kontinuierlichen Experimente gezeigt. 139

6.18	In Abbildung auf der linken Seite sieht man die Feststoffanalyse mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD) des elektrochemisch hergestellten Kristallisats in orange im Vergleich zu dem β -Polymorph von Bernsteinsäure in schwarz [117–119]. Die Abbildung rechts zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Kristallisats aus der Fermentationsbrühe.	140
6.19	Optischer Vergleich der kontinuierlich produzierten Bernsteinsäure aus artifizieller Lösung (Mitte) und aus Fermentationsbrühe (Rechts) mit kommerziell erhältlicher Bernsteinsäure (Links).	141
8.1	Untersuchung zur Bestimmung geeigneter Elektrodenmaterialien für die elektrochemische Kristallisation von Bernsteinsäure. In der Abbildung sieht man unbeschichtete Titanelektroden nach wenigen Stunden Elektrolyse.	153
8.2	Vergleich der Bernsteinsäurekonzentrationsprofile beim Stromdichten zwischen 15 mA/cm^2 und 45 mA/cm^2	154
8.3	Fest-Flüssig-Gleichgewicht von L-Alanin in Wasser in Abhängigkeit des pH-Werts [121, 122]. Elektrolytlösungen mit den Kristallen nach der elektrochemischen pH-Shift Kristallisation von L-Alanin	155
8.4	Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser in Abhängigkeit von der Na_2SO_4 Konzentration, 0 mol/L , $0,25 \text{ mol/L}$ und $0,5 \text{ mol/L}$, über dem pH-Wert bei 10°C und 20°C . Die Löslichkeitskurven sind mittels Gleichung 3.7 bestimmt worden.	156
8.5	Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Bernsteinsäure in Wasser in Abhängigkeit von der Na_2SO_4 Konzentration, 0 mol/L , $0,25 \text{ mol/L}$ und $0,5 \text{ mol/L}$, über dem pH-Wert bei 30°C und 40°C . Die Löslichkeitskurven sind mittels Gleichung 3.7 bestimmt worden.	157
8.6	Aufnahmen der mit der Endoskopsonde detektierte Kristalle bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ an der Anodenoberfläche zur Bestimmung der metastabilen Zonenweite. .	158
8.7	Aufnahmen der mit der Endoskopsonde detektierte Kristalle bei $0,05 \text{ A/cm}^2$ an der Anodenoberfläche zur Bestimmung der metastabilen Zonenweite. .	158
8.8	Konzentrationsverläufe der Bernsteinsäure während der Wachstumsversuche bei verschiedenen Stromdichten und Impfkristallmengen.	159
8.9	Kalibrierung der Leitfähigkeit zwischen den Natriumsulfatkonzentrationen $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,0} = 0,05 \text{ mol/L}$ und $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,1} = 0,5 \text{ mol/L}$	160

8.10	Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 125 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$	161
8.11	Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 250 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$	162
8.12	Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 375 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$	162
8.13	Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 1000 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$	163
8.14	Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 6 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 1500 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$	163
8.15	Einfluss der Stromdichte und des Eingangsvolumenstroms auf die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ in der 8 mm tiefen Anodenkammer.	165

- 8.16 Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 125 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$ 166
- 8.17 Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 250 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$ 166
- 8.18 Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 375 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$ 167
- 8.19 Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 1000 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$ 167
- 8.20 Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 8 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 1500 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$ 168

- 8.21 Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 125 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$ 168
- 8.22 Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung bei der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 250 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$ 169
- 8.23 Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 375 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$ 169
- 8.24 Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 1000 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$ 170
- 8.25 Einfluss der Stromdichte auf die Verweilzeitsummenverteilung in der 10 mm tiefen Anodenkammer und einem Volumenstrom von $\dot{V} = 1500 \text{ mL/min}$. Links sind die repräsentative, gemessenen Verweilzeitsummenverteilungen zusammen mit der gefitteten Kesselanzahl einer idealen Rührkesselkaskade für unterschiedliche Stromdichten aufgetragen und rechts die charakteristischen Schwellenwerte sowie die normierten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\theta(\tau)$ 170

8.26	Antwortsignal am Auslass des 8 mm tiefen Anodenkammer, aufgetragen als detektierte Partikel, für eine als Stufe aufgegeben Suspension mit Bernsteinsäurekristallen bei einem Volumenstrom von 500 mL/min. . . .	171
8.27	Fotos um den zeitlichen Verlauf der ausgetragenen Kristalle qualitativ abbilden zu können. Hier ist ein Versuch mit einem Volumenstrom von 1 L/min ohne Strom gezeigt ($\bar{t}_{\text{flüssig}} = 26,7 \text{ s}$).	172
8.28	Fotos um den zeitlichen Verlauf der ausgetragenen Kristalle qualitativ abbilden zu können. Hier ist ein Versuch mit einem Volumenstrom von 1 L/min und einer Stromdichte von $0,1 \text{ A/cm}^2$ gezeigt ($\bar{t}_{\text{flüssig}, 0,1 \text{ A/cm}^2} = 27,56 \text{ s}$).173	
8.29	Links ist die Migration von Protonen ohne Strom über die Kationenaustauschermembran zu sehen. Rechts ist der Einfluss der Stromstärke bei einem Volumenstrom von 50 mL/min auf den pH-Wert Verlauf in der Vorlage und am Ausgang der Anodenkammer dargestellt. Zusätzlich ist die pH-Wert Differenz bei $\text{pH} = 4$ aufgeführt.	174
8.30	Einfluss der Stromstärke und des Volumenstroms auf den pH-Wert Verlauf in der Vorlage und am Ausgang der Anodenkammer. Zusätzlich ist die pH-Wert Differenz bei $\text{pH} = 4$ aufgeführt.	174
8.31	Voruntersuchungen zur elektrochemischen pH-Shift Kristallisation in dem 6 mm tiefen Prototypen. Dargestellt ist der Verlauf der Spannung, des pH-Werts, der Bernsteinsäurekonzentration und des daraus berechneten Übersättigungsverhältnisses.	176
8.32	Gemittelte Konzentrationsverläufe inklusiver Fehlerbalken aller Versuche nach Temperaturen sortiert von $10 - 30^\circ\text{C}$	178
8.33	Kontinuierliche elektrochemische pH-Shift Kristallisation von Bernsteinsäure aus Fermentationsbrühe: Links die Sachumbildung und rechts die feste Kristallschicht vor der Anode in dem 8 mm Prototyp bei $T = 20^\circ\text{C}$, $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$ und $\tau = 7,5 \text{ s}$	181

Tabellenverzeichnis

2.1	Industrielle Produktion von biotechnologischer Bernsteinsäure ([6]). . . .	27
3.1	Bedingungen in den Machbarkeitsuntersuchungen.	41
3.2	Parameter für Gleichung 3.7 zur Beschreibung der Fest-Flüssig-Gleichgewichte bei 10-40 °C in Wasser.	49
3.3	Parameter für Gleichung (3.7) zur Beschreibung der Fest-Flüssig-Gleichgewichte bei 10-40 °C in wässriger 0,5 molarer Na ₂ SO ₄ -Lösung.	51
4.1	Untersuchte Betriebsbedingungen für die Wachstumsversuche.	66
4.2	Aus Gleichung 4.7 bestimmte Keimbildungsparameter der Bernsteinsäure für die elektrochemisch pH-Shift Kristallisation.	75
6.1	Stufen der ausgewählten Faktoren für den Box-Behnken Versuchsplan. . .	115
6.2	Versuchsplan nach Box-Behnken aufgeteilt in zwei Blöcke.	117
6.3	Verwendete initiale Elektrolytlösungen für die Batch Untersuchungen und den statistischen Versuchsplan.	118
6.4	Verwendete initiale Elektrolytlösungen für die Fed-Batch Untersuchungen und den statistischen Versuchsplan.	120
6.5	Betriebsbedingungen der ausgewählten Experimente.	120
6.6	Verwendete initiale Elektrolytlösungen für die Konti Untersuchungen und den statistischen Versuchsplan.	121
6.7	Modelle der Qualitätsmerkmale und die p-Werte der einzelnen Faktoren und ihrer Wechselwirkungen (Gleichung 6.2). Eine detaillierte Auflistung und Bewertung der Modelle befindet sich in Tabelle 8.7 im Anhang. . . .	124
6.8	Vergleich der Performanceparameter und des 50% Schwellenwerts der Kristallgrößenverteilung der ausgewählten Einzelversuche.	134
6.9	Vergleich einiger Kennzahlen der gezeigten kontinuierlichen Kristallisationsversuche.	140
8.1	Eingesetzte Chemikalien.	151
8.2	Benutzte Geräte	152

8.3	SLE Parameter für Gleichung 3.7 zwischen 10 °C und 40 °C bei verschiedenen Na ₂ SO ₄ Konzentrationen	156
8.4	Totzeiten des Versuchsaufbau für die Vermessung der Strömungsdynamik und der Partikelverweilzeit.	160
8.5	Vergleich der Feststoffanalyse, Reinheit (HPLC) und Kennzahlen der Größenverteilung, aller Experimente des Box-Behnken Versuchsplans.	177
8.6	Vergleich der Qualitätsmerkmale aller Experimente des Box-Behnken Versuchsplans.	178
8.7	Modelle der Qualitätsmerkmale und die p-Werte der einzelnen Faktoren und ihrer Wechselwirkungen.	180

Literatur

- (1) Werpy, T.; Petersen, G. Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. *National Renewable Energy Lab.* **2004**, 2004, DOI: 10.2172/15008859.
- (2) Kurzrock, T. Integrierte Reaktivextraktion zur Gewinnung von biotechnologisch hergestellter Bernsteinsäure, Dissertation, München: Technische Universität München, 2010.
- (3) López-Garzón, C. S.; Straathof, A. J. J. Recovery of carboxylic acids produced by fermentation. *Biotechnology advances* **2014**, 32, 873–904, DOI: 10.1016/j.biotechadv.2014.04.002.
- (4) Mullin, J. W., *Crystallization*, 4th ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2001.
- (5) Hofmann, G., *Kristallisation in der industriellen Praxis*; Wiley-VCH: Hoboken, 2007.
- (6) Jansen, M. L. A.; van Gulik, W. M. Towards large scale fermentative production of succinic acid. *Current opinion in biotechnology* **2014**, 30, 190–197, DOI: 10.1016/j.copbio.2014.07.003.
- (7) Schmidt, V. M., *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*, Weinheim, 2003.
- (8) Kurzweil, P., *Angewandte Elektrochemie: Grundlagen, Messtechnik, Elektroanalytik, Energiewandlung, technische Verfahren*; Lehrbuch; Springer Vieweg: Wiesbaden und Heidelberg, 2020, DOI: 10.1007/978-3-658-32421-6.
- (9) Beckmann, W.; Lorenz, H.; Hilfiker, R.; Schmidt, C.; Jones, J., M.; Ulrich, J.; Wieckhusen, D.; Hofmann, G.; Melches, C.; Nienhaus, B.; Stelzer, T., *Crystallization: Basic concepts and industrial applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2013.
- (10) Holtz, A.; Görtz, J.; Kocks, C.; Junker, M.; Jupke, A. Automated measurement of pH-dependent solid-liquid equilibria of itaconic acid and protocatechuic acid. *Fluid Phase Equilibria* **2021**, 532, 112893, DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112893.

- (11) Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmair, J., *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*, 2., wesentlich erw. und aktualisierte Aufl.; Chemische Technik Verfahrenstechnik; Springer: Berlin, 2005.
- (12) Roelands, C. P. M.; ter Horst, J. H.; Kramer, H. J. M.; Jansens, P. J. Analysis of Nucleation Rate Measurements in Precipitation Processes. *Crystal Growth & Design* **2006**, *6*, 1380–1392, DOI: 10.1021/cg050678w.
- (13) Lange, L.; Lehmkemper, K.; Sadowski, G. Predicting the Aqueous Solubility of Pharmaceutical Cocrystals As a Function of pH and Temperature. *Crystal Growth & Design* **2016**, *16*, 2726–2740, DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00024.
- (14) Kleetz, T.; Braak, F.; Wehenkel, N.; Schembecker, G.; Wohlgemuth, K. Design of Median Crystal Diameter Using Gassing Crystallization and Different Process Concepts. *Crystal Growth & Design* **2016**, *16*, 1320–1328, DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01428.
- (15) Apelblat, A.; Manzurola, E. Solubility of oxalic, malonic, succinic, adipic, maleic, malic, citric, and tartaric acids in water from 278.15 to 338.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1987**, *19*, 317–320, DOI: 10.1016/0021-9614(87)90139-X.
- (16) Acree, W. E. Thermodynamic properties of organic compounds: enthalpy of fusion and melting point temperature compilation. *Thermochimica Acta* **1991**, *189*, 37–56, DOI: 10.1016/0040-6031(91)87098-H.
- (17) Wohlgemuth, K. Induced Nucleation Processes during Batch Cooling Crystallization, Dissertation, Dortmund: Technische Universität Dortmund, 2012.
- (18) Serajuddin, A. T. M. Salt formation to improve drug solubility. *Advanced drug delivery reviews* **2007**, *59*, 603–616, DOI: 10.1016/j.addr.2007.05.010.
- (19) Tavaré, N. S., *Industrial crystallization: Process simulation analysis and design*; The Plenum chemical engineering series; Plenum Press: New York, NY, 1995.
- (20) Ulrich, J.; Strege, C. Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers. *Journal of Crystal Growth* **2002**, *237–239*, 2130–2135, DOI: 10.1016/S0022-0248(01)02284-9.
- (21) Mersmann, A.; Bartosch, K.; Braun, B.; Eble, A.; Heyer, C. Möglichkeiten einer vorhersagenden Abschätzung der Kristallisationskinetik. *Chemie Ingenieur Technik* **2000**, *72*, 17–30, DOI: 10.1002/1522-2640(200001)72.
- (22) Kashchiev, D.; van Rosmalen, G. M. Review: Nucleation in solutions revisited. *Crystal Research and Technology* **2003**, *38*, 555–574, DOI: 10.1002/crat.200310070.

- (23) Becker, J.; Lange, A.; Fabarius, J.; Wittmann, C. Top value platform chemicals: bio-based production of organic acids. *Current opinion in biotechnology* **2015**, *36*, 168–175, DOI: 10.1016/j.copbio.2015.08.022.
- (24) Myerson, A. S.; Erdemir, D.; Lee, A. Y., *Handbook of Industrial Crystallization*; Cambridge University Press: 2019, DOI: 10.1017/9781139026949.
- (25) Nývlt, J. Kinetics of nucleation in solutions. *Journal of Crystal Growth* **1968**, *3-4*, 377–383, DOI: 10.1016/0022-0248(68)90179-6.
- (26) Wohlgemuth, K.; Schembecker, G. Modeling induced nucleation processes during batch cooling crystallization: A sequential parameter determination procedure. *Computers & Chemical Engineering* **2013**, *52*, 216–229, DOI: 10.1016/j.compchemeng.2012.12.001.
- (27) Bermingham, S. K.; Verheijen, P.; Kramer, H. Optimal Design of Solution Crystallization Processes with Rigorous Models. *Chemical Engineering Research and Design* **2003**, *81*, 893–903, DOI: 10.1205/026387603322482130.
- (28) Su, Q.-L.; Chiu, M.-S.; Braatz, R. D. Modeling and Bayesian parameter estimation for semibatch pH-shift reactive crystallization of L-glutamic acid. *AIChE Journal* **2014**, *60*, 2828–2838, DOI: 10.1002/aic.14481.
- (29) Chowhan, Z. T. pH-Solubility Profiles of Organic Carboxylic Acids and Their Salts. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1978**, *67*, 1257–1260.
- (30) Borissova, A.; Jammoal, Y.; Javed, K. H.; Lai, X.; Mahmud, T.; Penchev, R.; Roberts, K. J.; Wood, W. Modeling the Precipitation of L-Glutamic Acid via Acidification of Monosodium Glutamate. *Crystal Growth & Design* **2005**, *5*, 845–854, DOI: 10.1021/cg030087a.
- (31) Li, Q.; Wang, D.; Wu, Y.; Li, W.; Zhang, Y.; Xing, J.; Su, Z. One step recovery of succinic acid from fermentation broths by crystallization. *Separation and Purification Technology* **2010**, *72*, 294–300, DOI: 10.1016/j.seppur.2010.02.021.
- (32) Eggert, A.; Maßmann, T.; Kreyenschulte, D.; Becker, M.; Heyman, B.; Büchs, J.; Jupke, A. Integrated in-situ product removal process concept for itaconic acid by reactive extraction, pH-shift back extraction and purification by pH-shift crystallization. *Separation and Purification Technology* **2019**, *215*, 463–472, DOI: 10.1016/j.seppur.2019.01.011.
- (33) Butler, J. N., *Ionic equilibrium: Solubility and pH calculations*; Lightning Source UKLtd.: Milton Keynes, UK, 2010.

- (34) Reijenga, J.; van Hoof, A.; van Loon, A.; Teunissen, B. Development of Methods for the Determination of pKa Values. *Analytical chemistry insights* **2013**, 8, 53–71, DOI: 10.4137/ACI.S12304.
- (35) Styn, R.; Holtz, A.; Biselli, A.; Kaminski, S.; Jupke, A. Evaluation of ePC-SAFT for pH Calculation in Aqueous Itaconic Acid Solutions at High Ionic Strengths. *Journal of Solution Chemistry* **2022**, 91, 1009, DOI: 10.1007/s10953-022-01146-2.
- (36) Arendt, C. Bestimmung der ionenspezifischen Dissoziationskonstanten in mehrbasigen Säuren im Dissoziationsgleichgewicht, Dissertation, Düsseldorf: Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2002.
- (37) Kurzrock, T.; Weuster-Botz, D. Recovery of succinic acid from fermentation broth. *Biotechnology letters* **2010**, 32, 331–339, DOI: 10.1007/s10529-009-0163-6.
- (38) Kim, N.; Jeon, J.; Chen, R.; Su, X. Electrochemical separation of organic acids and proteins for food and biomanufacturing. *Chemical Engineering Research and Design* **2022**, 178, 267–288, DOI: 10.1016/j.cherd.2021.12.009.
- (39) Seeliger, U.; Müller, W. F.; Heimann, F.; Huber, G.; Habermann, W.; Voss, H. Method for the simultaneous preparation of dicarboxylic acids and diamines by decomposing polyamides into their constituents monomers: Verfahrenspatent, WO 93/25513.
- (40) Nasrollahnejad, T.; Urbanus, J.; ter Horst, J. H.; Verdoes, D.; Roelands, C. P. Electrochemically Induced Crystallization as a Sustainable Method for Product Recovery of Building Block Chemicals: Techno-Economic Evaluation of Fumaric Acid Separation. *Industrial Biotechnology* **2012**, 8, 133–151, DOI: 10.1089/ind.2011.0012.
- (41) Fu, L.; Gao, X.; Yang, Y.; Aiyong, F.; Hao, H.; Gao, C. Preparation of succinic acid using bipolar membrane electrodialysis. *Separation and Purification Technology* **2014**, 127, 212–218, DOI: 10.1016/j.seppur.2014.02.028.
- (42) Szczygiełda, M.; Antczak, J.; Prochaska, K. Separation and concentration of succinic acid from post-fermentation broth by bipolar membrane electrodialysis (EDBM). *Separation and Purification Technology* **2017**, 181, 53–59, DOI: 10.1016/j.seppur.2017.03.018.

- (43) Morales, M.; Ataman, M.; Badr, S.; Linster, S.; Kourlimpinis, I.; Papadokostas, S.; Hatzimanikatis, V.; Hungerbühler, K. Sustainability assessment of succinic acid production technologies from biomass using metabolic engineering. *Energy & Environmental Science* **2016**, *9*, 2794–2805, DOI: 10.1039/C6EE00634E.
- (44) Glassner, D. A.; Datta R. Process for the production and purification of succinic acid: Verfahrenspatent, US 5143834.
- (45) Glassner, D. A.; Elankovan, P.; Beacom, D. R.; Berglund, K. A. Purification process for succinic acid produced by fermentation. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **1995**, *51-52*, 73–82, DOI: 10.1007/BF02933412.
- (46) Arslan, D.; Zhang, Y.; Steinbusch, K.; Diels, L.; Hamelers, H.; Buisman, C.; de Wever, H. In-situ carboxylate recovery and simultaneous pH control with tailor-configured bipolar membrane electrodialysis during continuous mixed culture fermentation. *Separation and Purification Technology* **2017**, *175*, 27–35, DOI: 10.1016/j.seppur.2016.11.032.
- (47) Andersen, S. J. Electrochemical extraction, recovery and valorization of carboxylic acids from biorefineries, Dissertation, Ghent, Belgium: Ghent university, 2016.
- (48) Andersen, S. J.; Hennebel, T.; Gildemyn, S.; Coma, M.; Desloover, J.; Berton, J.; Tsukamoto, J.; Stevens, C.; Rabaey, K. Electrolytic membrane extraction enables production of fine chemicals from biorefinery sidestreams. *Environmental science & technology* **2014**, *48*, 7135–7142, DOI: 10.1021/es500483w.
- (49) Andersen, S. J.; Candry, P.; Basadre, T.; Khor, W. C.; Roume, H.; Hernandez-Sanabria, E.; Coma, M.; Rabaey, K. Electrolytic extraction drives volatile fatty acid chain elongation through lactic acid and replaces chemical pH control in thin stillage fermentation. *Biotechnology for biofuels* **2015**, *8*, 221, DOI: 10.1186/s13068-015-0396-7.
- (50) Urbanus, J.; Bisselink, R.; Nijkamp, K.; ter Horst, J. H.; Verdoes, D.; Roelands, C. Integrated product removal of slightly water-soluble carboxylates from fermentation by electrochemically induced crystallization. *Journal of Membrane Science* **2010**, *363*, 36–47, DOI: 10.1016/j.memsci.2010.07.030.
- (51) Urbanus, J.; Roelands, C. P. M.; Mazurek, J.; Verdoes, D.; ter Horst, J. H. Electrochemically induced co-crystallization for product removal. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 2817–2819, DOI: 10.1039/C0CE00284D.

- (52) Urbanus, J.; Roelands, C.; Verdoes, D.; ter Horst, J. H. Intensified crystallization in complex media: Heuristics for crystallization of platform chemicals. *Chemical Engineering Science* **2012**, *77*, 18–25, DOI: 10.1016/j.ces.2012.02.019.
- (53) Zeppenfeld, K. Electrochemical removal of calcium and magnesium ions from aqueous solutions. *Desalination* **2011**, *277*, 99–105, DOI: 10.1016/j.desal.2011.04.005.
- (54) Muddemann, T.; Haupt, D.; Sievers, M.; Kunz, U. Elektrochemische Reaktoren für die Wasserbehandlung. *Chemie Ingenieur Technik* **2019**, *754*, 46, DOI: 10.1002/cite.201800193.
- (55) Bannoud, A. The electrochemical way of removing the hardness of water. *Desalination* **1993**, *93*, 545–555, DOI: 10.1016/0011-9164(93)80129-B.
- (56) Gabrielli, C.; Maurin, G.; Francy-Chausson, H.; Thery, P.; Tran, T.; Tlili, M. Electrochemical water softening: Principle and application. *Desalination* **2006**, *201*, 150–163, DOI: 10.1016/j.desal.2006.02.012.
- (57) Hasson, D.; Lumelsky, V.; Greenberg, G.; Pinhas, Y.; Semiat, R. Development of the electrochemical scale removal technique for desalination applications. *Desalination* **2008**, *230*, 329–342, DOI: 10.1016/j.desal.2008.01.004.
- (58) Hasson, D.; Sidorenko, G.; Semiat, R. Calcium carbonate hardness removal by a novel electrochemical seeds system. *Desalination* **2010**, *263*, 285–289, DOI: 10.1016/j.desal.2010.06.036.
- (59) Yu, Y.; Jin, H.; Jin, X.; Yan, R.; Zhang, L.; Chen, X. Current Pulsated Electrochemical Precipitation for Water Softening. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 6585–6593, DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00448.
- (60) Ben Moussa, S.; Maurin, G.; Gabrielli, C.; Ben Amor, M. Electrochemical Precipitation of Struvite. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2006**, *9*, C97, DOI: 10.1149/1.2189222.
- (61) Jin, W.; Tolba, R.; Wen, J.; Li, K.; Chen, A. Efficient extraction of lignin from black liquor via a novel membrane-assisted electrochemical approach. *Electrochimica Acta* **2013**, *107*, 611–618, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.031.
- (62) Gausmann, M.; Kocks, C.; Doeker, M.; Eggert, A.; Maßmann, T.; Jupke, A. Recovery of succinic acid by integrated multi-phase electrochemical pH-shift extraction and crystallization. *Separation and Purification Technology* **2020**, *240*, 116489, DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116489.

- (63) Gausmann, M.; Kocks, C.; Pastoors, J.; Büchs, J.; Wierckx, N.; Jupke, A. Electrochemical pH-T-Swing Separation of Itaconic Acid for Zero Salt Waste Downstream Processing. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2021**, *9*, 9336–9347, DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c02194.
- (64) Kocks, C.; Görtz, J.; Holtz, A.; Gausmann, M.; Jupke, A. Electrochemical Crystallization Concept for Succinic Acid Reduces Waste Salt Production. *Chemie Ingenieur Technik* **2019**, *754*, 46, DOI: 10.1002/cite.201900088.
- (65) Kocks, C.; Krekel, C. M.; Gausmann, M.; Jupke, A. Determination of the Metastable Zone Width and Nucleation Parameters of Succinic Acid for Electrochemically Induced Crystallization. *Crystals* **2021**, *11*, 1090, DOI: 10.3390/cryst11091090.
- (66) Kocks, C.; Wall, D.; Jupke, A. Evaluation of a Prototype for Electrochemical pH-Shift Crystallization of Succinic Acid. *Materials* **2022**, *15*, 8412, DOI: 10.3390/ma15238412.
- (67) van Parys, H.; van Damme, S.; Maciel, P.; Nierhaus, T.; Tomasoni, F.; Hubin, A.; Deconinck, H.; Deconinck, J. in *Simulation of Electrochemical Processes III*, hrsg. von Brebbia, C. A.; Adey, R., WIT PressSouthampton, UK: 2009, S. 109–118, DOI: 10.2495/ECOR090111.
- (68) Kelly, N. A. in *Advances in hydrogen production, storage and distribution*, Basile, A., Iulianelli, A., Hrsg.; Woodhead Publishing series in energy; Elsevier Woodhead Publ: Amsterdam und Heidelberg, 2014, S. 159–185, DOI: 10.1533/9780857097736.2.159.
- (69) Ahmad, N.; Day, M. C. The solvation number of the sodium ion. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1978**, *40*, 1383–1385, DOI: 10.1016/0022-1902(78)80054-2.
- (70) Cheng, K.-K.; Zhao, X.-B.; Zeng, J.; Zhang, J.-A. Biotechnological production of succinic acid: Current state and perspectives. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2012**, *6*, 302–318, DOI: 10.1002/bbb.1327.
- (71) Cavani, F.; Stefania Albonetti; Francesco Basile; Alessandro Gandini, *Chemicals and fuels from bio-based building blocks*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2016.
- (72) Bechthold, I.; Bretz, K.; Kabasci, S.; Kopitzky, R.; Springer, A. Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources. *Chemical Engineering & Technology* **2008**, *31*, 647–654, DOI: 10.1002/ceat.200800063.

- (73) Ferone, M.; Raganati, F.; Olivieri, G.; Marzocchella, A. Bioreactors for succinic acid production processes. *Critical reviews in biotechnology* **2019**, *39*, 571–586, DOI: 10.1080/07388551.2019.1592105.
- (74) Gausmann, M.; Kiefel, R.; Jupke, A. Modeling of electrochemical pH swing extraction reveals economic potential for closed-loop bio-succinic acid production. *Chemical Engineering Research and Design* **2023**, *190*, 590–604, DOI: 10.1016/j.cherd.2022.12.022.
- (75) Cheng, K.-K.; Zhao, X.-B.; Zeng, J.; Wu, R.-C.; Xu, Y.-Z.; Liu, D.-H.; Zhang, J.-A. Downstream processing of biotechnological produced succinic acid. *Applied microbiology and biotechnology* **2012**, *95*, 841–850, DOI: 10.1007/s00253-012-4214-x.
- (76) Datta R.; Glassner D. A.; Jain M. K.; Roy J. R. V. Fermentation and purification process for succinic acid: Verfahrenspartent, US 5168055A, 1992.
- (77) Morales, D. A. Mathematical modeling of titration curves. *Journal of Chemometrics* **2002**, *16*, 247–260, DOI: 10.1002/cem.719.
- (78) Bhola, R.; Bhola, S. M.; Mishra, B.; Olson, D. L. Electrochemical Behavior of Titanium and Its Alloys as Dental Implants in Normal Saline. *Research Letters in Physical Chemistry* **2009**, *2009*, 1–4, DOI: 10.1155/2009/574359.
- (79) Wang, Z.; Guo, X.; Montoya, J.; Nørskov, J. K. Predicting aqueous stability of solid with computed Pourbaix diagram using SCAN functional. *npj Computational Materials* **2020**, *6*, DOI: 10.1038/s41524-020-00430-3.
- (80) Pu, Z.; Liu, T.; Zhang, G.; Ranganathan, H.; Chen, Z.; Sun, S. Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction in Acidic Conditions: Recent Progress and Perspectives. *ChemSusChem* **2021**, *14*, 4636–4657, DOI: 10.1002/cssc.202101461.
- (81) Pourbaix, M.; Franklin, J., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston, TX, 1974.
- (82) Beverskog, B.; Puigdomenech, I. Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25–300 °C. *Corrosion Science* **1997**, *39*, 969–980, DOI: 10.1016/S0010-938X(97)00002-4.
- (83) Mondschein, J. S.; Kumar, K.; Holder, C. F.; Seth, K.; Kim, H.; Schaak, R. E. Intermetallic Ni₂Ta Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction in Highly Acidic Electrolytes. *Inorganic chemistry* **2018**, *57*, 6010–6015, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00503.

- (84) Beyer, K. D.; Buttke, L. G. Solubilities in aqueous solutions of the sodium salts of succinic and glutaric acid with and without ammonium sulfate. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *125*, 189–199, DOI: 10.1016/j.jct.2018.06.002.
- (85) Ledwidge, M. T.; Corrigan, O. I. Effects of surface active characteristics and solid state forms on the pH solubility profiles of drug–salt systems. *International Journal of Pharmaceutics* **1998**, *174*, 187–200, DOI: 10.1016/S0378-5173(98)00257-9.
- (86) Sun, Y.; Yan, L.; Fu, H.; Xiu, Z. Salting-out extraction and crystallization of succinic acid from fermentation broths. *Process Biochemistry* **2014**, *49*, 506–511, DOI: 10.1016/j.procbio.2013.12.016.
- (87) Nierhaus, T. Modeling and Simulation of Dispersed Two-Phase Flow Transport Phenomena in Electrochemical Processes, Dissertation, Aachen: RWTH Aachen University, 2009.
- (88) Zeppenfeld, K. Calcite precipitation from aqueous solutions with different calcium and hydrogen carbonate concentrations. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua* **2010**, *59*, 482–491, DOI: 10.2166/aqua.2010.076.
- (89) Nývlt, J.; Rychlý, R.; Gottfried, J.; Wurzelová, J. Metastable zone-width of some aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth* **1970**, *6*, 151–162, DOI: 10.1016/0022-0248(70)90034-5.
- (90) Maßmann, T.; Kocks, C.; Parakenings, L.; Weber, B.; Jupke, A. Two-Dimensional CFD based compartment modeling for dynamic simulation of semi-batch crystallization processes in stirred tank reactors. *Computers & Chemical Engineering* **2020**, *140*, 106933, DOI: 10.1016/j.compchemeng.2020.106933.
- (91) Budevski, E.; Staikov, G.; Lorenz, W. J. Electrocrystallization. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2559–2574, DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00353-4.
- (92) Kulkarni, S. A.; Kadam, S. S.; Meekes, H.; Stankiewicz, A. I.; ter Horst, J. H. Crystal Nucleation Kinetics from Induction Times and Metastable Zone Widths. *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*, 2435–2440, DOI: 10.1021/cg400139t.
- (93) Barrett, P.; Glennon, B. Characterizing the Metastable Zone Width and Solubility Curve Using Lasentec FBRM and PVM. *Chemical Engineering Research and Design* **2002**, *80*, 799–805, DOI: 10.1205/026387602320776876.
- (94) Buchfink, R.; Ulrich, J. Influence of Trivalent Metal Ions on the Metastable Zone Width of Ammonium Sulfate. *Chemical Engineering & Technology* **2011**, *34*, 505–509, DOI: 10.1002/ceat.201000422.

- (95) Kleetz, T.; Pätzold, G.; Schembecker, G.; Wohlgemuth, K. Gassing Crystallization at Different Scales: Potential to Control Nucleation and Product Properties. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17*, 1028–1035, DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01280.
- (96) Kleetz, T.; Funke, F.; Sunderhaus, A.; Schembecker, G.; Wohlgemuth, K. Influence of Gassing Crystallization Parameters on Induction Time and Crystal Size Distribution. *Crystal Growth & Design* **2016**, *16*, 6797–6803, DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00895.
- (97) Chaitanya, K. K.; Sarkar, D. Determination of the Metastable Zone Width by a Simple Optical Probe. *Chemical Engineering & Technology* **2014**, *37*, 1037–1042, DOI: 10.1002/ceat.201300691.
- (98) Sangwal, K. A novel self-consistent Nývlt-like equation for metastable zone width determined by the polythermal method. *Crystal Research and Technology* **2009**, *44*, 231–247, DOI: 10.1002/crat.200800501.
- (99) Sangwal, K. Some features of metastable zone width of various systems determined by polythermal method. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 489–501, DOI: 10.1039/C0CE00065E.
- (100) Holtz, A. M. Modellbasierte Untersuchung der Prozessführung von pH-shift Kristallisationen von Itaconsäure, Dissertation, RWTH Aachen University, 2023, DOI: 10.18154/RWTH-2023-06247.
- (101) Schell, J.; Zars, E.; Chicone, C.; Glaser, R. Simultaneous Determination of All Species Concentrations in Multiequilibria for Aqueous Solutions of Dihydrogen Phosphate Considering Debye–Hückel Theory. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2018**, *63*, 2151–2161, DOI: 10.1021/acs.jced.8b00146.
- (102) Maßmann, T. Population balance based and morphological modeling of crystallization processes, Dissertation, Aachen: RWTH Aachen University, 2020, DOI: 10.18154/RWTH-2021-02736.
- (103) Wohlgemuth, K.; Kordylla, A.; Ruether, F.; Schembecker, G. Experimental study of the effect of bubbles on nucleation during batch cooling crystallization. *Chemical Engineering Science* **2009**, *64*, 4155–4163, DOI: 10.1016/j.ces.2009.06.041.
- (104) Bian, C.; Chen, H.; Song, X.; Yu, J. Metastable zone width and the primary nucleation kinetics for cooling crystallization of NaNO₃ from NaCl–NaNO₃–H₂O system. *Journal of Crystal Growth* **2019**, *518*, 5–13, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.04.013.

- (105) Kubota, N. A new interpretation of metastable zone widths measured for unseeded solutions. *Journal of Crystal Growth* **2008**, 310, 629–634, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.123.
- (106) Yazdanpanah; Nima; Nagy; K, Z., *The Handbook of continuous crystallization*; Royal Society of Chemistry: London, 2020.
- (107) Bermingham, S. K.; Kramer, H. J.; van Rosmalen, G. M. Towards on-scale crystalliser design using compartmental models. *Computers & Chemical Engineering* **1998**, 22, S355–S362, DOI: 10.1016/S0098-1354(98)00075-1.
- (108) Güttel, R.; Turek, T., *Chemische Reaktionstechnik*, 1. Aufl. 2021; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2021.
- (109) Levenspiel, O., *Chemical reaction engineering*, 3. ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 1999.
- (110) Alexiadis, A.; Dudukovic, M. P.; Ramachandran, P.; Cornell, A.; Wanngård, J.; Bokkers, A. Liquid–gas flow patterns in a narrow electrochemical channel. *Chemical Engineering Science* **2011**, 66, 2252–2260, DOI: 10.1016/j.ces.2011.02.046.
- (111) Hreiz, R.; Abdelouahed, L.; Fünfschilling, D.; Lapicque, F. Electrogenated bubbles induced convection in narrow vertical cells: A review. *Chemical Engineering Research and Design* **2015**, 100, 268–281, DOI: 10.1016/j.cherd.2015.05.035.
- (112) Tanimura, S.; Singh, R.; Román-Ospino, A. D.; Ierapetritou, M. Residence time distribution modelling and in line monitoring of drug concentration in a tablet press feed frame containing dead zones. *International Journal of Pharmaceutics* **2021**, 592, 120048, DOI: 10.1016/j.ijpharm.2020.120048.
- (113) Reardon, E. J. Dissociation constants of some monovalent sulfate ion pairs at 25.deg. from stoichiometric activity coefficients. *The Journal of Physical Chemistry* **1975**, 79, 422–425, DOI: 10.1021/j100572a005.
- (114) Siebertz, K.; van Bebber, D.; Hochkirchen, T., *Statistische Versuchsplanung*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010, DOI: 10.1007/978-3-642-05493-8.
- (115) Fang, K.-T.; Lin, D. K. Ch. 4. Uniform experimental designs and their applications in industry. **2003**, 22, 131–170, DOI: 10.1016/S0169-7161(03)22006-X.
- (116) Pokropp, F., *Lineare Regression und Varianzanalyse*; Lehr- und Handbücher der Statistik; Oldenbourg: München und Wien, 1994.

- (117) Krishnan, S.; Raj, C. J.; Robert, R.; Ramanand, A.; Das, S. J. Growth and characterization of succinic acid single crystals. *Crystal Research and Technology* **2007**, *42*, 1087–1090, DOI: 10.1002/crat.200710981.
- (118) Leveli, J. L.; Auvert, G.; Savariault, J. M. Hydrogen bond studies. A neutron diffraction study of the structures of succinic acid at 300 and 77 K. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1981**, *37*, 2185–2189, DOI: 10.1107/S0567740881008352.
- (119) Yu, Q.; Dang, L.; Black, S.; Wei, H. Crystallization of the polymorphs of succinic acid via sublimation at different temperatures in the presence or absence of water and isopropanol vapor. *Journal of Crystal Growth* **2012**, *340*, 209–215, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.12.050.
- (120) Lührmann, M.-C.; Timmermann, J.; Schembecker, G.; Wohlgemuth, K. Enhanced Product Quality Control through Separation of Crystallization Phenomena in a Four-Stage MSMPR Cascade. *Crystal Growth & Design* **2018**, *18*, 7323–7334, DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00941.
- (121) Tseng, H.-C.; Lee, C.-Y.; Weng, W.-L.; Shiah, I.-M. Solubilities of amino acids in water at various pH values under 298.15K. *Fluid Phase Equilibria* **2009**, *285*, 90–95, DOI: 10.1016/j.fluid.2009.07.017.
- (122) Pradhan, A. A.; Vera, J. H. Effect of acids and bases on the solubility of amino acids. *Fluid Phase Equilibria* **1998**, *152*, 121–132, DOI: 10.1016/S0378-3812(98)00387-2.
- (123) Görtz, J.; Seiler, J.; Kolmer, P.; Jupke, A. Raising the curtain: Bubble size measurement inside parallel plate electrolyzers. *Chemical Engineering Science* **2024**, *286*, 119550, DOI: 10.1016/j.ces.2023.119550.