



Technische  
Universität  
Braunschweig



Institut für  
Chemische und Thermische  
Verfahrenstechnik

ICTV

**Amino**

**DBU – Abschlussbericht - 33486/01-32**  
Projektlaufzeit: 29.06.2017 – 29.12.2019

## Umweltschonende Aufarbeitung stark salzhaltiger Lösungen bei der Herstellung hochreiner Aminosäuren durch die Integration einer Elektrodialyse

Aktenzeichen 33486/01-32

Abschlussbericht  
29.06.2017 – 29.12.2019

Antragssteller und Bewilligungs-  
empfänger:

Amino GmbH  
Dr. Lutz Thomas  
An der Zucker-Raffinerie 9  
38373 Frellstedt  
[www.amino.de](http://www.amino.de)  
Tel. 05355-9100-18 (administrativ)  
[nadine.kniebusch@amino.de](mailto:nadine.kniebusch@amino.de)  
Tel. 05355-9100-10 (technisch)  
[lutz.thomas@amino.de](mailto:lutz.thomas@amino.de)

Forschungspartner:

TU Braunschweig  
Institut für Chemische und Thermische  
Verfahrenstechnik  
Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl  
Langer Kamp 7  
38106 Braunschweig  
[www.ictv.tu-bs.de](http://www.ictv.tu-bs.de)  
Tel.: 0531/391-2780  
[s.scholl@tu-braunschweig.de](mailto:s.scholl@tu-braunschweig.de)

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>33486/01-32</b>	Referat	<b>32</b>	Fördersumme	<b>299.779 €</b>
----	--------------------	---------	-----------	-------------	------------------

**Antragstitel** „Umweltschonende Aufarbeitung stark salzhaltiger Lösungen bei der Herstellung hochreiner Aminosäuren durch die Integration einer Elektrodialyse“

**Stichworte**

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>30 Monate</b>	<b>29.06.2017</b>	<b>29.12.2019</b>	

Zwischenberichte	30.11.2018
------------------	------------

<b>Bewilligungsempfänger</b>	Amino GmbH	Tel	05355-9100-10
	Dr. Lutz Thomas	Fax	05355-9100-710
	An der Zucker-Raffinerie 10	Projektleitung	
	38373 Frellstedt	Dr. Lutz Thomas	
		Bearbeiter	
		Marc Evers, Michael Marx	

<b>Kooperationspartner</b>	TU Braunschweig Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl Langer Kamp 7 38106 Braunschweig
----------------------------	--

## Inhalt

<b>Projektkennblatt</b> .....	2
1 Zusammenfassung.....	5
2 Anlass und Zielsetzung des Projekts.....	5
3 Darstellung der Arbeitsschritte und Methoden .....	6
3.1 Prozesssimulation.....	6
3.2 Experimentelle Untersuchungen.....	6
3.2.1 Elektrodialyse Miniplantanlage und Online-Analytik .....	6
3.2.2 Offline Analytik .....	7
3.2.3 Kennzahlen zur Prozessbewertung .....	10
3.2.4 Kontinuierliche Elektrodialyse.....	11
3.3 Modellierung der Elektrodialyse .....	11
3.3.1 Zellenmodell .....	11
3.3.2 Prozessmodell.....	13
4 Ergebnisse.....	14
4.1 AP1: Aufstellung der Massen- und Energiebilanzen des bestehenden Prozesses .....	14
4.1.1 Prozessmodellierung .....	14
4.1.2 Stoffdaten und Modelle .....	15
4.2 AP2: Beschaffung und Aufbau der Miniplantanlage .....	15
4.3 AP3: Experimentelle Untersuchungen anhand der Miniplantanlage.....	16
4.3.1 Salzabtrennung aus Aminosäurelösungen mittels Elektrodialyse .....	16
4.3.2 Massen- und Energiebilanz .....	20
4.3.3 Einflussgrößen .....	21
4.3.4 Aufarbeitung der Mutterlauge .....	23
4.3.5 Kontinuierlicher Betrieb .....	24
4.4 AP4: Studie zur Implementierung der ED in den bestehenden Prozess .....	25
4.4.1 Simulation vs. Experiment.....	25
4.4.2 Einbindung in den bestehenden Prozess .....	27
4.5 AP5: Beschaffung und Aufbau der Demonstrationsanlage.....	29
4.6 AP6: Experimentelle Untersuchungen anhand der Demonstrationsanlage .....	30
4.7 AP7: Aufstellung der Massen- und Energiebilanzen des neuen Prozesses .....	32
4.8 AP8: Vergleich der Prozesse und Quantifizierung des Umweltentlastungspotenzials .....	32
4.9 AP9: Ableitung eines allgemeinen Vorgehens bei der Integration von einer ED in Prozesse zur Umweltentlastung.....	33

5	Diskussion.....	34
6	Öffentlichkeitsarbeit.....	34
7	Fazit .....	34
8	Literaturverzeichnis.....	34

## 1 Zusammenfassung

Im Berichtszeitraum wurden die Arbeitspakete 1-9 des vorliegenden Projekts bearbeitet. Dabei wurde zunächst der bestehende Aufarbeitungsprozess bei der Amino GmbH untersucht und die aufgenommenen Daten zum Aufbau einer konsistenten und geschlossenen Massen-, Komponenten- und Energiebilanzierung unter Nutzung einer Fließbildsimulation genutzt. Gleichzeitig wurde eine Elektrodialyseversuchsanlage beschafft, in Betrieb genommen sowie erste Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde die Entsalzung von synthetischen Lösungen und Prozessflüssigkeiten hinsichtlich der Effizienz und den zu erwartenden Aminosäureverlusten untersucht und beurteilt. Die erzielten Ergebnisse wurden als positiv bewertet, sodass der Umbau der Versuchsanlage zu einer Demonstrationsanlage im Technikumsmaßstab durchgeführt wurde. Diese wurde für weitere Untersuchungen, insbesondere zur Beurteilung der Langzeitstabilität der Membranen, verwendet. Ebenso wurden die Abläufe der elektrodialytischen Behandlung modelliert und in einer Simulation umgesetzt. Unterstützt wurde dies durch die Versuchsergebnisse beider Versuchsanlagen. Die ED-Simulation wurde anschließend mit der Prozesssimulation verknüpft und Einbindungs- und Betriebsstrategien für die Umsetzung bei der Amino GmbH zu entwickeln und diese unter umwelttechnischen Gesichtspunkten zu bewerten.

## 2 Anlass und Zielsetzung des Projekts

Bei der Amino GmbH werden hochreine Aminosäuren für verschiedene Anwendungen produziert. Die Produktion erfolgt im Wesentlichen mittels des in Abbildung 2.1 (ohne Salzabtrennung) dargestellten Verfahrens. Die Herstellung geht aus von einem verunreinigten kristallinen Rohprodukt. Dieses wird in einem ersten Schritt gelöst (A) und die entstehende Lösung anschließend produktschonend eingedampft (B). Durch Entzug des Lösungsmittels wird die enthaltene Zielaminosäure auskristallisiert (C) und das Kristallisat von der Lösung getrennt (D). Das feuchte Rohprodukt wird abschließend getrocknet (E).

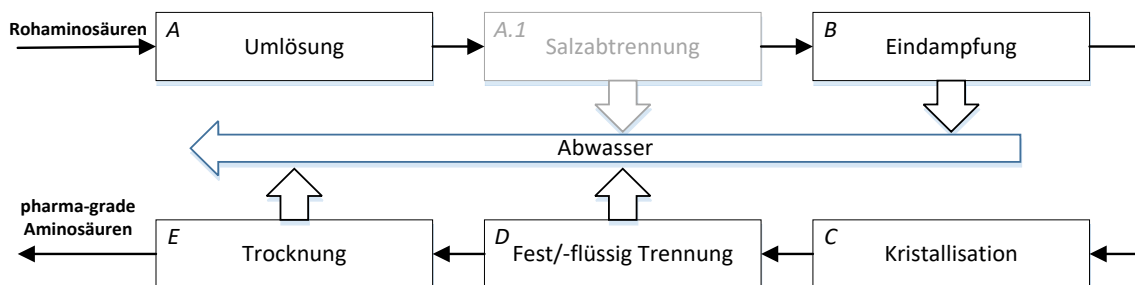


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Produktionsprozesses für pharma-grade Aminosäuren

Ziel des Projekts ist eine ökologische und ökonomische Verbesserung des bestehenden Prozesses durch die Einbindung einer Salzabtrennung. Durch diese Maßnahme werden deutliche energetische Einsparungen sowie eine Erhöhung der Wertstoffausbeute bei gleichzeitiger Reduzierung der zu entsorgenden Rückstandströme erwartet. Des Weiteren kann durch eine Reduzierung der Salzkonzentration der Instandhaltungs- und Wartungsaufwand durch den Einsatz weniger korrosionsbeständiger Anlagen und Apparate deutlich reduziert werden. Entsprechend ist neben den wirtschaftlichen Verbesserungen auch eine deutliche Reduzierung der Umweltbelastungen zu erwarten.

Die Entsalzung soll durch die Integration einer Elektrodialysestufe erreicht werden. Dabei handelt es sich um ein Membranverfahren, mit dem, unter Zuhilfenahme eines aufgeprägten elektrischen Feldes, Ionen aus Lösungen entfernt werden können. Zur Beurteilung der Nutzbarkeit werden erste Versuche in einer Laboranlage durchgeführt und die Ergebnisse anschließend mit Hilfe simulativer Methoden

zur Konstruktion einer Pilotanlage sowie zur Entwicklung von Einbindungsstrategien in den bestehenden Prozess genutzt.

### 3 Darstellung der Arbeitsschritte und Methoden

Für die Bearbeitung des Projekts bzw. der einzelnen Arbeitspakete wurden Arbeitsschritte definiert sowie Vorgehens- und Auswertungsmethoden etabliert. Diese sind im Folgenden beschrieben.

#### 3.1 Prozesssimulation

Die Abbildung des bestehenden Prozesses sowie Einbindung der neuen Prozessstufen zur Umgestaltung und Optimierung des bestehenden Verfahrens wird über eine Fließbildsimulation realisiert. Verwendet wird die kommerzielle Software CHEMCAD der Firma Chemstations Europe GmbH.

Bei CHEMCAD handelt es sich um eine Steady State Simulationssoftware, die in Industrie und Forschung eine breite Anwendung findet. Der Aufbau der Prozesssimulation erfolgt über verschaltbare Module. Für die in der Verfahrenstechnik üblichen und gut erforschten Prozessstufen, wie z. B. Rektifikation, Wärmeübertragung etc., sind bereits Modelle im Umfang des Programms enthalten. Weniger etablierte Verfahren, wie auch die Elektrodialyse, müssen vom Anwender modelliert und in die Fließbildsimulation integriert werden. Zu diesem Zweck stehen verschiedene Schnittstellen (C++, Matlab, VBA etc.) zur Verfügung.

Den physikalischen Hintergrund der CHEMCAD-Simulation bildet die integrierte umfangreiche Stoffdatenbank. Die enthaltenen Daten werden laufend anhand des Stands der Technik aktualisiert und geprüft. Des Weiteren können eigene Stoffdaten durch den Benutzer integriert sowie fehlende Datensätze selbstständig ergänzt werden.

Das bestehende Programm und die integrierte Datenbank werden im vorliegenden Projekt als Ausgangsbasis genutzt. Um den Prozess wiedergeben zu können, wird dieses um die spezifischen Module erweitert und die Datenbank um die fehlenden Komponenten ergänzt. Zusätzlich ist die Wahl einer geeigneten Bezugsgröße zur Darstellung eines Batchprozesses im Steady State Umfeld notwendig.

Um die Projektziele zu erreichen, wird die erarbeitete Fließbildsimulation für prozessbewertende Studien genutzt. Insbesondere die Identifikation von prozessspezifischen Key Performance Indikatoren spielt dabei eine wichtige Rolle. Durch dieses Vorgehen wird ein Vergleich zwischen dem bestehenden und dem überarbeiteten Verfahren möglich.

#### 3.2 Experimentelle Untersuchungen

Für die experimentellen Untersuchungen war es zunächst notwendig, die Anforderungen an die zu beschaffende Anlage zu definieren und die Anschaffung zu planen. Dafür ist es insbesondere notwendig, eine ausreichende Messtechnik zur Verfügung zu stellen. Ebenso wird im Folgenden auf die Bewertungsmethoden der experimentellen Ergebnisse eingegangen.

##### 3.2.1 Elektrodialyse Miniplantanlage und Online-Analytik

Für die experimentellen Untersuchungen zur Aufreinigung von Aminosäurelösungen mittels Elektrodialyse wurde eine Miniplantanlage beschafft und mit der notwendigen Messtechnik ausgestattet. Mit dieser können verschiedene Betriebsweisen (Batch vs. kontinuierlich) untersucht werden. Daneben ist es möglich, durch den Wechsel des verwendeten Elektrodialysestacks größere Mengen zu verarbeiten. Somit kann der Maßstab hin zu einer Demonstrationsanlage im Technikumsmaßstab als Umbau der bestehende Miniplant erfasst werden. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung der Anlage.

Herzstück der Versuchsanlage ist der Elektrodialysestack (ED). In diesem befinden sich ionenselektive Membranen mit entgegengesetzter Ionendurchlässigkeit, die alternierend angeordnet sind. Die Membranen trennen den ionenabgebende Diluat- von dem ionenaufnehmenden Konzentratkreislauf. Beide Kreisläufe werden über Vorlagebehälter (D1, K1) gespeist und sind über Rohrleitungen mit dem Stack verbunden. Zusätzlich ist ein dritter Kreislauf in die Anlage integriert, der den Elektrolyten enthält (E1). Dieser dient der Elektrodenspülung und ermöglicht die Aufrechterhaltung des elektrischen Feldes. Die Kreisläufe sind mit Kugel und Nadelventile zur Entlüftung und Entleerung versehen. In jedem Kreislauf befindet sich eine separate Pumpe (P1, P2, P3). Diese wird so ausgelegt, dass auch ein ausreichender Volumenstrom für einen größeren Stack gefördert werden kann. Die Einstellung des Volumenstroms erfolgt über Regelventile (RV1, RV2). Zur Realisierung des kontinuierlichen „Bleed and Feed“-Verfahrens ist im Diluat ein zusätzliches Auslassventil zur Entnahme des Endprodukts vorgesehen.

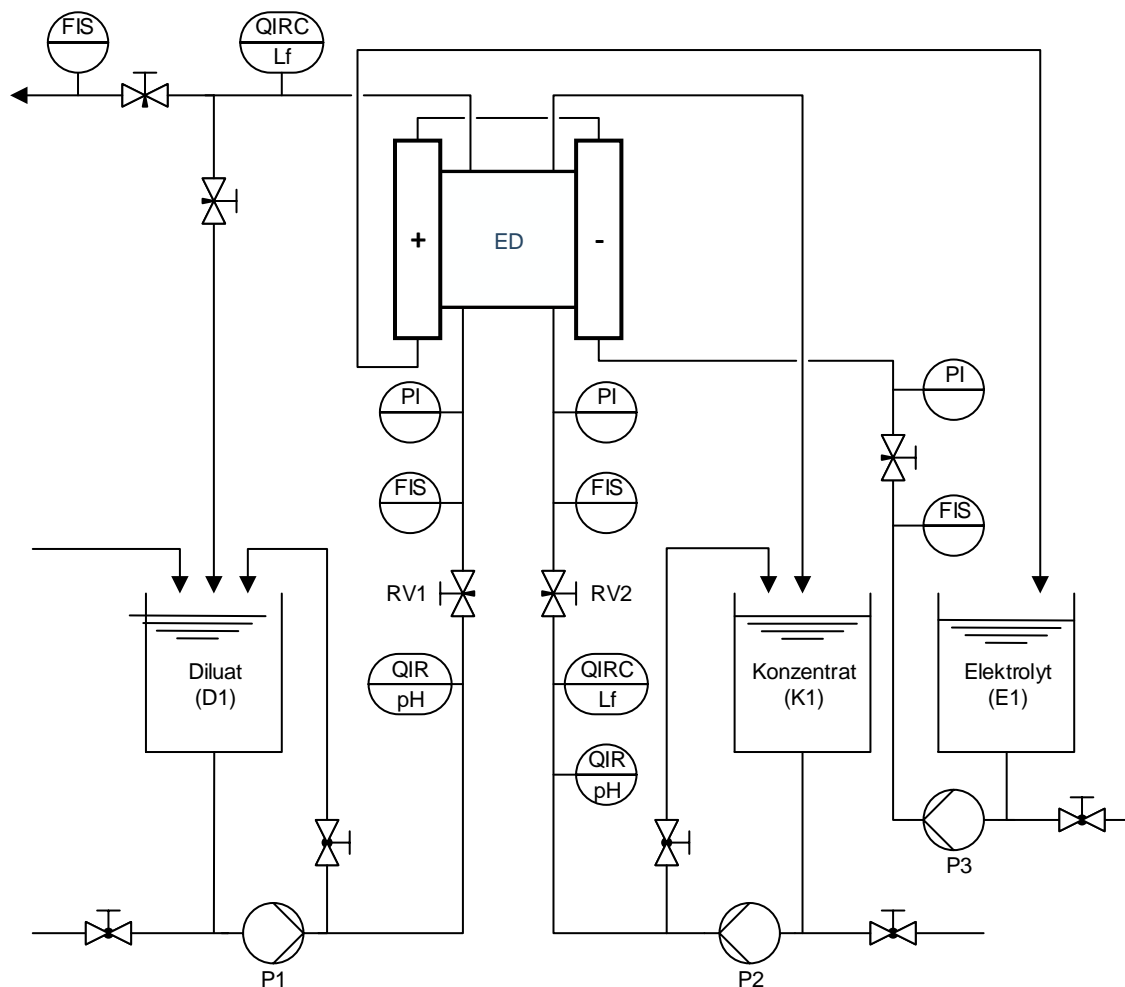


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der für die Untersuchungen notwendigen Versuchsanlage

Alle Kreisläufe sind mit Geräten zur Messung des geförderten Volumenstrom und des Vordrucks am Stack ausgerüstet. Daneben sind Diluat- und Konzentratkreislauf mit Leitfähigkeit- und pH-Sensoren gerüstet. Diese ermöglichen die Aufnahme aller für die Auswertung notwendigen Daten.

### 3.2.2 Offline Analytik

Die verwendete Online-Analytik wurde durch zusätzliche Analytik ergänzt. Dies betrifft zum einen die Konzentrationsbestimmung der beinhalteten Aminosäuren, da diese nicht direkt oder indirekt online nachgewiesen werden können. Zum anderen ist auf Grund der Qualitätskriterien für Pharmaprodukte die Kenntnis der Chloridionenkonzentration des Endprodukts notwendig. Mit der eingesetzten Online-

Leitfähigkeitsmessung kann zwar indirekt auf den Salzgehalt der Lösung geschlossen aber nicht zwischen den verschiedenen Ionentypen unterschieden werden. Daneben liegt die Nachweisgrenze der verbauten Sensoren weit über den geforderten Werten.

### 3.2.2.1 Aminosäureanalytik

Der Nachweis der enthaltenen Aminosäuren wird über eine HPLC-Methode erbracht. Dabei handelt es sich um eine isokratische Trennung über eine Reversed-Phase-Chromatographiesäule. Verwendet wird eine UHPLC Anlage der Firma Thermo Fisher Scientific. Alle notwendigen Informationen zur verwendeten Methode sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: HPLC-Methode zum Nachweis von Aminosäuren

Säule	Synergi Hydro RP (Phenomenex)
Dimensionen	250 x 4,6 mm ID
Typ	Isokratisch
Eluent	20mM NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Puffer – pH = 5
Flussrate	0.5 ml/min
Elutionszeit	18 min
Temperatur	30 °C
Injektionsvolumen	1 µl
Detektion	UV/VIS @ 205 nm

Der quantitative und qualitative Nachweis erfolgt über die Vermessung von Verdünnungsreihen mit bekannter Konzentration. Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft das resultierende Chromatogramm für die Aminosäure Leucin unter Variation der Konzentration. Für die Erstellung der Standardproben und das verwendete Laufmittel wurden die in Tabelle 3.2 zusammengefassten Chemikalien verwendet.

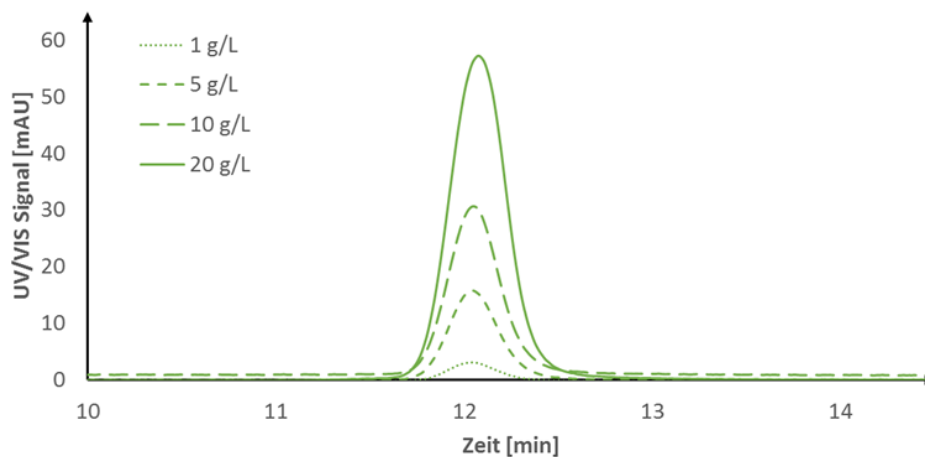


Abbildung 3.2: Chromatographische Verdünnungsreihe für die Aminosäure Leucin gemessen bei 205 nm Wellenlänge

Tabelle 3.2: Für den Aminosäurenachweis mittels Chromatographie verwendete Chemikalien und Lösungen

Bezeichnung	Reinheit	Hersteller
Valin	> 98,5 %	Appli-Chem
Leucin	> 99,0 %	Appli-Chem
NaCl	> 99,5 %	Fisher
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	> 98,0 %	Roth
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	> 99,0 %	Roth

In den durchgeführten Untersuchungen war die Konzentration der Aminosäuren durchweg zu gering, um eine aussagekräftige Analyse durchführen zu können. Aus diesem Grund wurden die vermessenen



Proben vor der Analyse ausreichend reduziert. Die Reduktion wurde mittels Thermoschüttelblock bei 80 °C schonend durchgeführt. Unter Kenntnis der Masse vor und nach der Eindampfung kann über Gl. 3-1 der Eindampffaktor zur Umrechnung der gemessenen Werte berechnet werden.

$$F = \frac{m_1 - m_B}{m_0 - m_B} \quad 3-1$$

$m_B$  = Masse Behälter [kg]

$m_0$  = Masse Probe vor dem Eindampfen [kg]

$m_1$  = Masse Probe nach dem Eindampfen [kg]

### 3.2.2.2 Chloridionenanalytik

Die im Produkt vorhandenen Chloridionen wurden mittels Ionenchromatographie nachgewiesen. Verwendet wurde ein Ionenchromatographieaufbau der Firma Metrohm. Die verwendete Methode ist in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Ionenchromatographie-Methode zum Nachweis von Chloridionen

Säule	Metrosep A Supp 5 – 250
Typ	Isokratisch
Eluent	3.2 mM Natriumcarbonat, 1.0 mM Natriumhydrogencarbonat
Flussrate	0.7 ml/min
Elutionszeit	20 min
Temperatur	20 °C
Injektionsvolumen	20 µl
Detektion	Leitfähigkeit

Der qualitative und quantitative Nachweis erfolgt analog zum Aminosäurenachweis über die Vermessung von Standardproben (Abbildung 3.3). Die verwendeten Chemikalien und Lösungen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

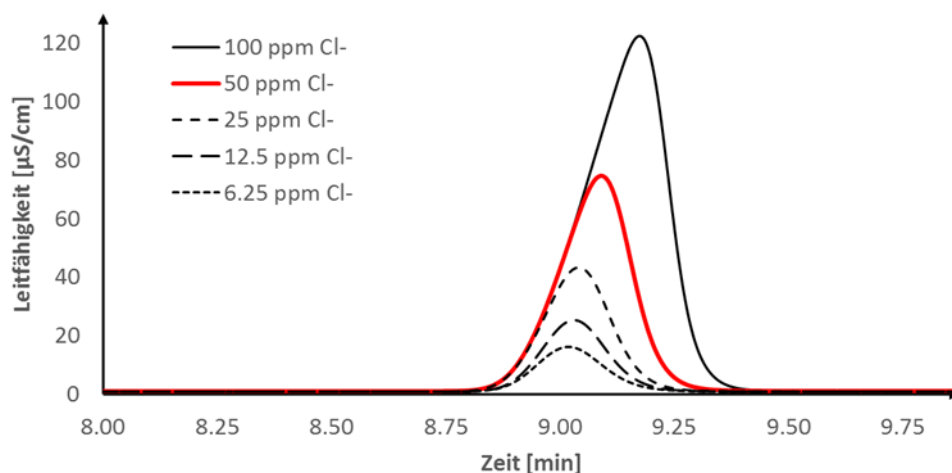


Abbildung 3.3: Verdünnungsreihe für Chloridionen anhand von Natriumchlorid

Tabelle 3.4: Für den Chloridionennachweis mittels Ionenchromatographie verwendete Chemikalien und Lösungen

Bezeichnung	Reinheit	Hersteller
NaCl	> 99,5 %	Fisher
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	> 99,0 %	Roth
NaHCO <sub>3</sub>	> 99,0 %	Roth

Die Ionenkonzentrationsbestimmung ist sehr sensitiv. Bei hochkonzentrierten Proben wurde eine ausreichende Verdünnung durchgeführt.

### 3.2.3 Kennzahlen zur Prozessbewertung

Für die Bewertung der durchgeführten Versuche werden verschiedene Kennzahlen herangezogen. Dadurch ist zum einen ein qualitativer Vergleich der einzelnen Versuche untereinander möglich und zum anderen die Auswirkung verschiedener Prozessparameter darstellbar. Die Kennzahlen richten sich auf Grund des industriellen Hintergrunds an wirtschaftliche Aspekte.

Die Stromausbeute oder Effizienz beschreibt den Anteil des Stroms, der für die Entsalzung der Lösung genutzt wurde. Entsprechend wird auch beschrieben, wieviel Leistung durch Nichtidealitäten verloren geht bzw. überschüssig zugeführt werden muss.

$$\text{Stromausbeute} = \frac{\dot{m}_{NaCl,real}}{\dot{m}_{NaCl,ideal}} \cdot 100 [\%] \quad 3-2$$

$$\dot{m}_{NaCl,real} = \text{Real transportierter Massenstrom an NaCl} \left[ \frac{kg}{h} \right]$$

$$\dot{m}_{NaCl,ideal} = \text{Ideal transportierter Massenstrom an NaCl} \left[ \frac{kg}{h} \right]$$

Die Entsalzungsleistung beschreibt die Menge an Salz, die über Membranfläche und Zeit aus dem System entfernt werden kann und ist somit ein Maß für die Performance. Der Kennwert kann für Scale-Up Operationen herangezogen werden.

$$\text{Entsalzungsleistung} = \frac{m_{NaCl}}{A \cdot t} \left[ \frac{kg}{m^2 \cdot h} \right] \quad 3-3$$

$m_{NaCl}$  = Masse NaCl [kg]

$A$  = Membranfläche [m<sup>2</sup>]

$t$  = Zeit [h]

Die Entwässerungsquote quantifiziert den Wasseranteil, der mit dem Salz aus dem Diluatkreislauf entfernt wurde. Die entfernte Wassermenge muss im anschließenden Prozess nicht mehr aus der Lösung verdampft werden und stellt damit eine energetische Entlastung dar.

$$\text{Entwässerungsleistung} = \left( 1 - \frac{V_{D,Ende}}{V_{D,Start}} \right) \cdot 100 [\%] \quad 3-4$$

$V_{D,Start}$  = Anfangsvolumen im Diluatkreislauf [m<sup>3</sup>]

$V_{D,Ende}$  = Endvolumen im Diluatkreislauf [m<sup>3</sup>]

Der Energiebedarf beschreibt die zugeführte Energie, die zur Ausführung der Elektrodialyse aufgebracht werden muss und kann sowohl auf die entfernte Salzmenge als auch auf die Masse an erzeugtem Produkt bezogen werden. Dabei kann sowohl die gesamte Energie, inklusive des Bedarfs der Pumpen sowie der Mess- und Regelungstechnik, oder nur der Bedarf des verwandten Stacks berücksichtigt werden.

$$\text{Energiebedarf} = \frac{E_{Stack}}{m_{NaCl}} \left[ \frac{kWh}{kg} \right] \quad 3-5$$

$E_{Stack}$  = Energiebedarf des Stacks [kWh]

$m_{NaCl}$  = Massen NaCl [kg]

Die Produktverluste beschreiben den Aminosäureanteil, der durch die Prozessierung verloren geht. Dadurch hat der Kennwert direkten Einfluss auf die wirtschaftliche Betrachtung.

$$\text{Produktverluste} = \left(1 - \frac{m_{AS,D,Ende}}{m_{AS,D,Start}}\right) \cdot 100 [\%] \quad 3-6$$

$m_{AS,D,Start}$  = Anfangsmasse der Aminosäure im Diluatkeislauf [kg]

$m_{AS,D,Ende}$  = Endmasse der Aminosäure im Diluatkeislauf [kg]

### 3.2.4 Kontinuierliche Elektrodialyse

Zur Realisierung einer kontinuierlichen Betriebsführung wird das sogenannte „Bleed and Feed“-Verfahren angewandt. Dabei wird die Salzabtrennung zunächst wie im Batchverfahren durchgeführt. Ist die gewünschte Salzkonzentration erreicht, wird dem Diluatkeislauf am Ausgang des Stacks kontinuierlich Produkt entnommen. Gleichzeitig wird dem Vorlagebehälter ein gleich großer Strom neuer Aufgabelösung zugeführt. Bei richtiger Einstellung und ausreichender Durchmischung kann das zugeführte Material in einem Durchlauf durch den Elektrodialysestack vollständig aufgereinigt werden und es wird ein stationärer Zustand erreicht. Ebenso ist es möglich, die Lösung des Konzentratkeislaufs kontinuierlich auszutauschen. Wird das Konzentrat nicht ausgetauscht, verlässt das System aufgrund des angereicherten Salzes nach einer bestimmten Zeit den stationären Zustand. Um das beschriebene Verfahren umzusetzen, ist mindestens für die Diluatzuführung ein zusätzlicher Vorlagebehälter, inklusive Pumpe, notwendig.

## 3.3 Modellierung der Elektrodialyse

Aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen, kann in Verbindung mit einem geeigneten Modell der Ablauf des Elektrodialyseprozesses abgebildet und berechnet werden. Im vorliegenden Fall wird zur Abbildung der eigentlichen Elektrodialyse ein Gleichgewichtsstufenmodell genutzt. Dieses wird übergeordnet mit einem Prozesssimulationsmodell verbunden, um sowohl den Batch- als auch den kontinuierlichen Prozess abbilden zu können.

### 3.3.1 Zellenmodell

Um die Elektrodialyse abbilden zu können, muss der transmembrane Stoffstrom berechnet werden. Dafür wird zunächst die Massenbilanz einer einzelnen Zelle des Elektrodialysestacks betrachtet. Der Bilanzraum beschreibt dabei ausschließlich ein Volumenelement des Diluattraums. Dieser ist von einer Kationen- und einer Anionentauschermembran eingeschlossen, siehe

Abbildung 3.4.

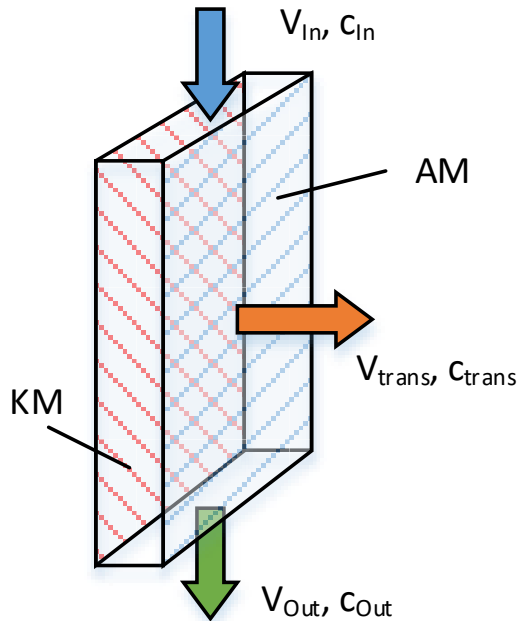


Abbildung 3.4: Darstellung des Bilanzraums zur Berechnung des transmembranen Stoffstroms

Während der Elektrodialyse wird die Zusammensetzung des Volumenelements durch die folgenden Mechanismen beeinflusst:

- Ionenwanderung entlang des aufgeprägten elektrischen Feldes
- Diffusionserscheinungen über die verwendeten Membranen
- Wassertransport durch die Ausbildung von Hydrathüllen um die wandernden Ionen
- Fehlströmungen durch Fehlstellen

Im vorliegenden Fall ist für die Komponenten der Lösung nicht jede Größe im gleichen Maße ausschlaggebend. So dissoziiert das enthaltene Salz, sobald es gelöst wird. Die Ionen können sich entlang des elektrischen Feldes bewegen und der Strom wird hauptsächlich über diese Größe definiert. Diffusionserscheinungen und Rückströmungen lassen sich über einen Effektivitätsfaktor in das Modell integrieren. Dafür wird zunächst der maximal transportierte Ionenstrom berechnet und mit der Effizienz gemäß Gl. 3-7 verrechnet.

$$\dot{n}_I = \frac{\eta \cdot I}{F \cdot A} \quad 3-7$$

$$\dot{n}_I = \text{Stoffmengenstrom} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right]$$

$$\eta = \text{Effizienz} [-]$$

$$F = \text{Faradaykonstante} = 96485,33289 \left[ \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}} \right]$$

$$I = \text{Strom} [\text{A}]$$

$$A = \text{Querschnittsfläche} = \text{Membranfläche} [\text{m}^2]$$

Unter der Annahme, dass sich der fließende Strom ideal über die gesamte Membranfläche verteilt und die Oberfläche eine homogene Struktur aufweist, kann nun der transportierte Salzstrom berechnet werden. Die Effizienz  $\eta$  fasst alle Nichtidealitäten, wie Fehlströmungen, Rückdiffusion, Membranfouling und Spannungsverluste, zusammen. Sie wird aus einer Anpassung von Gl. 3-7 an den experimentell bestimmten Salzstrom berechnet. Erfahrungswerte zeigen, dass für die Elektrodialyse Werte zwischen 0,85 und 0,95 zu erwarten sind [Huschka, 2018]. Ebenso ist zu beachten, dass es durch Ablagerungen und Membranbeschädigungen zu einer Effizienzabnahme über die Betriebszeit kommen kann. Eine Abschätzung dieser Abnahme muss ebenso experimentell erfolgen.

Der Aminosäuretransport über die Membran ist stark abhängig vom pH-Wert in Diluat- und Konzentratkreislauf. Dies ist auf die zwitterionischen Eigenschaften der Aminosäuren zurückzuführen. Aminosäuren besitzen sowohl eine basische Aminogruppe als auch eine saure Carbonsäuregruppe. Je nach Protonierungsgrad ergibt sich dadurch eine variierende Gesamtladung des Moleküls bzw. eine Ladungswahrscheinlichkeit innerhalb der Molekülgruppe. Entsprechend ergibt sich durch diesen Zusammenhang die Bewegungsmöglichkeit der Aminosäuren im elektrischen Feld. Der sogenannte isoelektrische Punkt kennzeichnet den pH-Wert, an dem die Ladung der Moleküle im Gesamten neutral ist. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 3.5 zusammenfassend dargestellt.

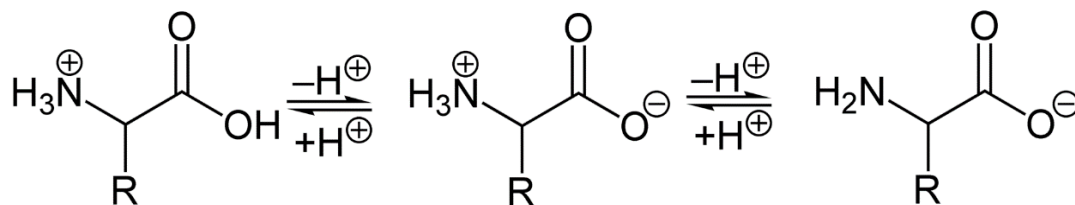


Abbildung 3.5: Ladungsverschiebung am Aminosäuremolekül in Abhängigkeit des pH-Werts [Wikipedia, 2018]

Dadurch ergibt sich am isoelektrischen Punkt ein überwiegend diffusiver Transport über die Membran. Dies gilt allerdings nur für die Aminosäuren, deren pKs-Wert ausreichend entfernt des isoelektrischen Punktes liegt. Für die in diesem Projekt verwendete Aminosäure ist dies der Fall, sodass für die Abbildung des Aminosäuretransports ein Diffusionsmodell in Abhängigkeit des pH-Werts etabliert werden kann. Dabei wurde zunächst auf ein lineares Diffusionsmodell in Abhängigkeit der Zeit zurückgegriffen. Dieses ist allerdings nur für Versuche nahe des isoelektrischen Punkts gültig und soll im Laufe der Arbeiten verfeinert werden.

### 3.3.2 Prozessmodell

Die oben beschriebene Simulation der eigentlichen Elektrodialyse wurde anschließend in ein Modell des industriellen Prozesses eingebettet. Dabei wird der Fokus auf mögliche Prozessierungsarten (Batch vs. kontinuierlicher Prozess) und deren verschiedene Ausführungsarten sowie Reinigungsabläufe gelegt. Daneben kann auf diese Weise ein Scale-Up der Produktionsanlage unter Variation der apparativen Einflussgrößen, wie Stackgröße, Membranfläche etc., untersucht und verglichen werden. Dafür müssen zunächst die notwendigen Parameter wie Eingangs- und Ausgangsvolumenströme sowie Regelparameter festgelegt werden.

## 4 Ergebnisse

Im Berichtszeitraum wurden die Arbeitspakete 1 bis 9 bearbeitet. Die Darstellung der erzielten Ergebnisse und Abläufe erfolgt chronologisch anhand der durchgeführten Arbeitspakete.

### 4.1 AP1: Aufstellung der Massen- und Energiebilanzen des bestehenden Prozesses

Im Arbeitspaket 1 wurde der bestehende Batchprozess der Amino GmbH untersucht und in die Fließbildsimulation überführt. Das dabei entstandene Fließbild ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

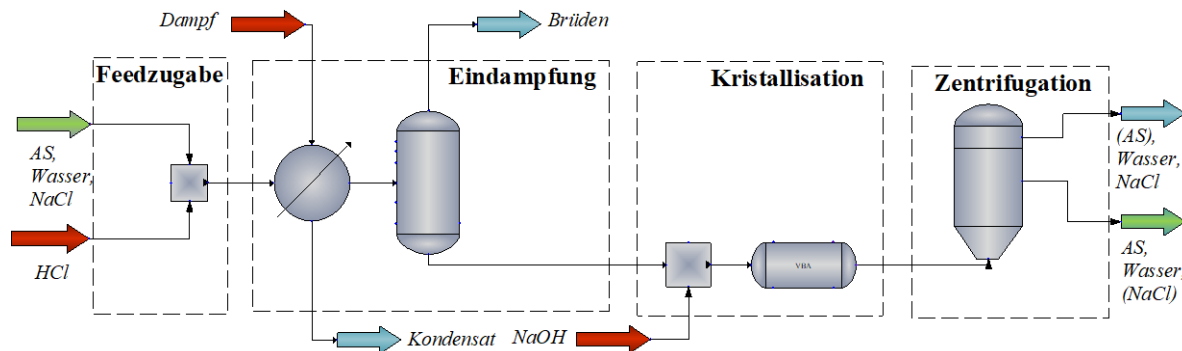


Abbildung 4.1: Fließbild des bestehenden Produktionsprozesses für pharma grade Aminosäuren bis zur Herstellung des feuchten Kristallisats

Der betrachtete Prozess wird absatzweise betrieben, in der Fließbildsimulation jedoch als quasi-kontinuierlich abgebildet. Als Bezugssystem wurden an dieser Stelle die Verweilzeiten der einzelnen Prozessstufen genutzt. Der Prozess lässt sich in die Prozessstufen Feedzugabe, Eindampfung, Kristallisation und Zentrifugation unterteilen. An diesen Prozessschritt schließt die Trocknung des erstellten Feuchtkristallisats an. Gleichzeitig fällt an dieser Stelle die Mutterlauge als Zentrat an. Diese soll mittels der anvisierten Salzabtrennung durch die Elektrodialyse weiter aufgearbeitet werden. Neben der Prozessmodellierung ist die Wahl geeigneter Stoffdaten von zentraler Bedeutung. Hierbei sind insbesondere Daten und Einflussparameter für die nicht in der CHEMCAD Datenbank enthaltenen Stoffe von Bedeutung. Im Folgenden wird zunächst auf den Aufbau der Prozesssimulation eingegangen und anschließend werden die gewählten Modelle und Daten für die enthaltenen Stoffe beleuchtet.

#### 4.1.1 Prozessmodellierung

Zu Beginn des Prozesses wird die Ausgangslösung, bestehend aus der Zielaminosäure und den Verunreinigungen mittels Salzsäure stark angesäuert, um die Löslichkeit der Aminosäuren zu erhöhen (siehe Kapitel 4.1.2). Die Zumischung ist mit der in CHEMCAD enthaltenen Mischoperation realisiert. Das Gemisch wird anschließend im Vakuum produktschonend in einem Rührkessel eingedampft. Dies wurde durch eine Kopplung der Unit Operations „Wärmeübertrager“ und „Flash“ umgesetzt. Simulativ wird das Gemisch auf eine vorgegebene Temperatur erhitzt und errechnet, welcher Anteil der fluiden Phase verdampft. Die Flashoperation trennt die beiden Ströme voneinander. Eingedampft wird bis nahe an die Löslichkeitsgrenze der enthaltenen Salzverunreinigung. Zur Kristallisation der Zielaminosäure wird die eingedampfte Lösung zunächst mittels Natronlauge neutralisiert. Die anschließende Kristallisation ist mit der in CHEMCAD vorhandenen Kristallisationsoperation aufgrund der vielfältigen Löslichkeitsabhängigkeit der Zielaminosäure (siehe Kapitel 4.1.2) nicht zufriedenstellend abzubilden. Entsprechend wird die Berechnung der Kristallmasse mittels „User designed Unit Operation“ über die VBA Schnittstelle realisiert. Die anschließende Zentrifugation wird über die beinhaltete Operation mit Hilfe von Gerätekennzahlen berechnet.

#### 4.1.2 Stoffdaten und Modelle

Zur Nutzung der beschriebenen Prozesssimulation wurden geeignete Modelle für die gegebenen Zusammenhänge gewählt. Für den vorliegenden Prozess können alle Zusammenhänge durch in CHEMCAD integrierte Modelle beschrieben werden. Für die Beschreibung der vorkommenden Ionen wurde das ENRTL Modell verwendet. Die Abbildung der anfallenden Feststoffe erfolgt über die Deklaration eines Stoffduplikats, das als „fest“ definiert ist. Eine Verschiebung erfolgt für ionisierte Spezies über das oben stehende Modell, für alle weiteren Stoffe über eine Berechnung über Löslichkeitskurven.

Daneben ist eine für die Simulation ausreichende Datenbasis zu gewährleisten. Für den vorliegenden Anwendungsfall war es notwendig, die gewählten Aminosäuren in die Datenbasis zu integrieren und die grundlegenden Daten einzupflegen. Diese können in vielen Fällen Internetdatenbanken (z.B. [ChemSpider, 2018]) entnommen werden. Insbesondere die bereits erwähnte Abhängigkeit der Aminosäurelöslichkeit von einer Vielzahl an Faktoren kann durch CHEMCAD alleine nicht berücksichtigt werden. Entsprechende Löslichkeitsdaten wurden der Literatur entnommen. Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft Daten für die Aminosäure L-Leucin unter Variation von pH-Wert und NaCl-Gehalt. Die aus der Literatur bekannten Werte sind nicht ausreichend, um alle Zusammenhänge darstellen zu können. Deshalb wurden außerhalb des Forschungsprojekts weitere Untersuchungen zur experimentellen Löslichkeitsbestimmung aufgenommen.

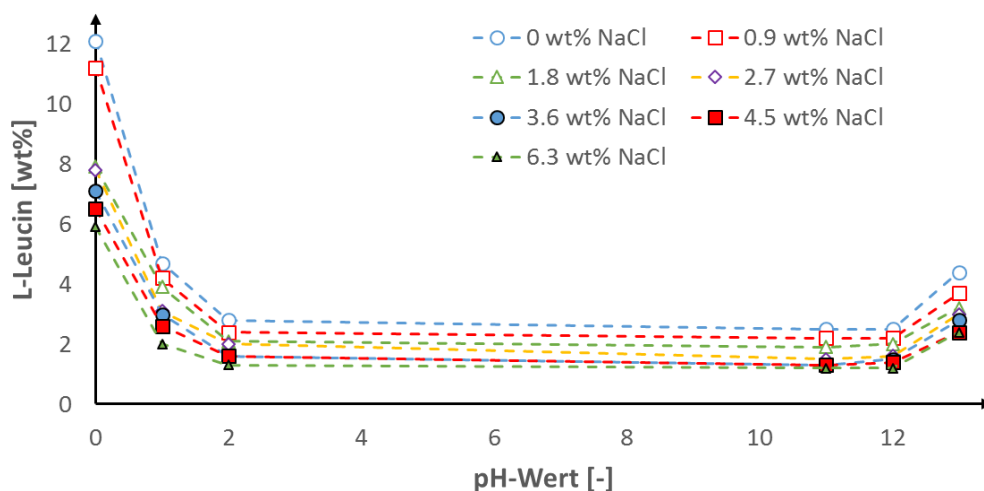


Abbildung 4.2: Löslichkeit der Aminosäure L-Leucin unter Variation des pH-Werts und des NaCl-Gehalts bei 25 °C [Carta und Tola., 1996]

#### 4.2 AP2: Beschaffung und Aufbau der Miniplantanlage

Die beschaffte Anlage besteht aus einem Elektrodialysestack und der notwendigen Peripherie. Die einzelnen Bauteile werden im Folgenden beschrieben. Der Aufbau der Anlage erfolgte am ICTV in einem begehbaren Abzug.

Die Elektrodialyseversuchsanlage ist in Abbildung 4.3 (links) dargestellt. Diese verfügt über drei separate Kreisläufe, die jeweils mit einem Vorlagebehälter, einer Pumpe und der notwendigen Messtechnik ausgestattet sind. Um die Dimensionen des verbauten Stacks zu verringern, werden die Prozessflüssigkeiten über einen längeren Zeitraum über den Stack zirkuliert. Der Diluat- und Konzentratkreislauf verfügen über eine maximale Vorlagekapazität von 5 L Lösung, der Elektrolytkreislauf fasst max. 2 L Lösung. Alle Kreisläufe sind mit Durchflussmessern und Manometern zur Bestimmung des Vordrucks ausgestattet. Diluat- und Konzentratkreislauf verfügen zusätzlich über Messsonden zur Bestimmung der Leitfähigkeit, des pH-Werts und der Temperatur. Ebenso werden die angelegte Spannung und der fließende Strom kontinuierlich aufgezeichnet.

Zur Überwachung des gesamten Energiebedarfs wurde die Anlage durch eine entsprechende Messvorrichtung ergänzt. Die Steuerung und Datenaufnahme des Prozesses erfolgt über einen integrierten Computer und ein Touch-Panel. Zusätzlich ist die Steuerung über einen externen PC vorgesehen, um beispielsweise eine weiterführende Überwachung des Prozesses zu ermöglichen.



Abbildung 4.3: Verwendete Versuchsanlage: Gesamtansicht (links) und Membranstack (oben)

Zentrales Bauteil ist der Elektrodialyseanlage ist der verbaute Stack (Abbildung 4.3 (oben)). Dieser beinhaltet die alternierend angeordneten Ionenaustersmembranen und die beiden Elektroden. Verbaut wurden Membranen der Typen FKS und FAS (gut verfügbare Membranen), die jeweils über eine effektive Fläche von  $100 \text{ cm}^2$  verfügen. Der Stack verfügt insgesamt über 20 Zellen, und somit über eine effektive Transferfläche von  $0,2 \text{ m}^2$  pro Membrantyp. Die beschafften Membranen weisen eine hohe Stabilität im sauren Bereich auf und sind somit im betrachteten Beispielprozess sowohl zur Verarbeitung der angesäuerten als auch der neutralen Lösung geeignet. Die maximal anlegbare Spannung und der maximal fließende Strom orientieren sich an den verbauten Zellen. Der genutzte Stack darf bis  $3,5 \text{ A}$  oder  $30 \text{ V}$  betrieben werden.

### 4.3 AP3: Experimentelle Untersuchungen anhand der Miniplantanlage

Mit der beschafften Versuchsanlage wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Diese adressieren die Abreicherung des Salzes und auftretende Produktverluste unter Variation verschiedener Prozessparameter. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

#### 4.3.1 Salzabtrennung aus Aminosäurelösungen mittels Elektrodialyse

Die allgemeinen Abläufe bei der Salzabtrennung aus Aminosäurelösungen sollen im folgendem zunächst anhand der typischen Verläufe der aufgenommenen Werte verdeutlicht werden. Die gewählten Versuchsparameter für den dargestellten Versuch sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.



Zur Beurteilung der Salzabreicherung im Laufe der Versuche werden die aufgenommenen Leitfähigkeitsverläufe bzw. die mit Hilfe der durchgeführten Kalibrierung ermittelten Konzentrationswerte herangezogen. Werden diese auf die Ausgangskonzentration bezogen ist die Darstellung als Salzabreicherung möglich. Diese Zusammenhänge für den Demonstrationsversuch sind in Abbildung 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Versuchsparameter des gewählten Demonstrationsversuchs

Aufgabelösung (Diluatkreislauf)	
Konzentration Natriumchlorid	80 [g/L]
Konzentration Aminosäure	4 [g/L]
Volumen	2 [L]
Salzlösung (Konzentratkreislauf)	
Konzentration Natriumchlorid	10 [g/L]
Volumen	2 [L]
Elektrolytlösung (Elektrolytkreislauf)	
Konzentration Natriumsulfat	25 [g/L]
Volumen	1 [L]
Anlagenparameter	
Sollwert Spannung	30 [V]
Sollwert Strom	3 [A]

Die gestrichelte senkrechte Linie kennzeichnet das Anlegen der elektrischen Spannung. Im vorangehenden Zeitraum wurden die Prozessflüssigkeiten lediglich über den Stack zirkuliert. Hier wird ersichtlich, dass die ablesbaren Salzkonzentrationen nicht den für die Medien angegebenen Werten entsprechen. Dies ist zum einen auf sich in Toträumen befindliche Flüssigkeitsreste zurückzuführen, zum anderen führt die integrierte Kalibrierung der Messsonden zu Abweichungen. Nach Anlegen der Spannung reduziert sich die Salzkonzentration im Diluat innerhalb von ca. 85 Minuten auf 0 g/L. Der Versuch wird beendet, sobald der Zielwert über 5 Minuten gehalten wurde. Gleichzeitig erhöht sich die Salzkonzentration im Konzentrat, bis zum Ende des Versuchs der Höchstwert erreicht wird. Die Abreicherung des Salzes lässt sich prozentual als zeitlicher Verlauf darstellen und ermöglicht einen schnellen Vergleich verschiedener Versuche.

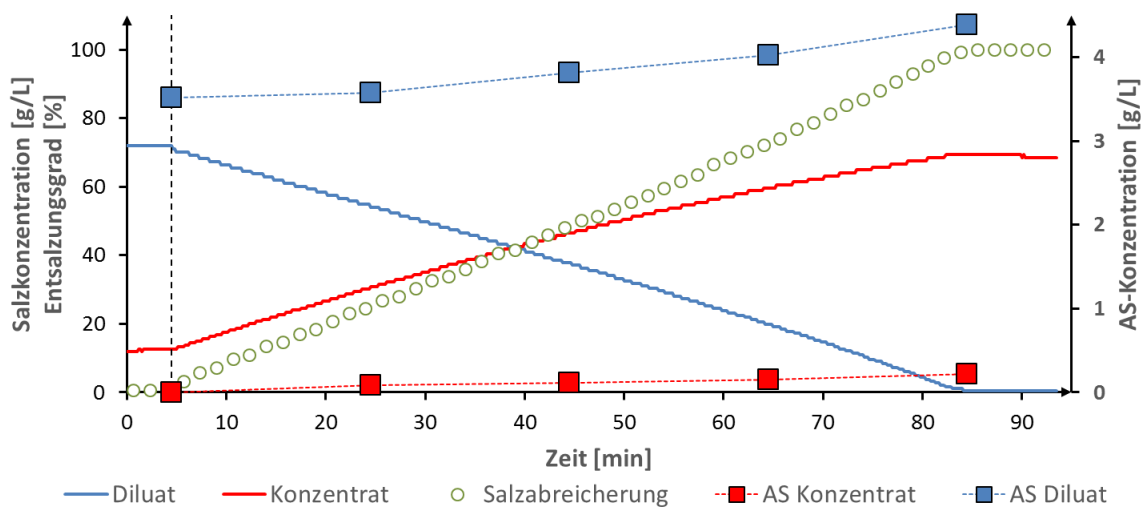


Abbildung 4.4: Entwicklung der Salzkonzentration in Diluat- und Konzentratkreislauf sowie die daraus abgeleitete prozentuale Salzabreicherung während der Durchführung des Demonstrationsversuchs

Für pharmazeutischen Anwendungen erfolgt der Nachweis der Chloridionen-Konzentrationen im erzeugten Produkt. Diese darf 50 mg/L nicht überschreiten. Um dieses Kriterium zu überprüfen wurde am Ende des Versuchs eine Probe zur Analyse mittels Ionenchromatographie gezogen. Im vorliegenden Beispiel wurde auf diese Weise eine Chloridionen-Konzentration von 31 mg/L nachgewiesen.

Neben der Salzabreicherung ist die Änderung der Aminosäurekonzentration in Diluat- und Konzentratkreisläufen aufgetragen. In beiden Kreisläufen zeigt sich eine über die Zeit steigende Konzentration. Im Fall des Diluats ist dies auf den Wassertransport und den damit einhergehenden Volumenverlust zurückzuführen. Die Aminosäuren werden also aufkonzentriert. Der Anstieg im Konzentrat ist im Vergleich mit der Konzentrationsentwicklung im Diluat deutlich geringer. Die Entwicklung erklärt sich durch einen diffusiven Aminosäuretransport. Die Steigung wird zusätzlich durch die auftretende Verdünnung verringert.

Die angelegte Spannung und der in Verbindung mit dem aktuellen Widerstand resultierende fließende Strom sind die maßgeblichen Größen zur Beschreibung des Ablaufs des Elektrodialyseversuchs. Daneben werden Strom und Spannung als Regelparameter genutzt, um eine Schädigung der Membranen zu verhindern. Die Verläufe sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Im vorliegenden Beispiel wurden eine maximale Spannung von 30 V und ein maximaler Strom von 3 A gewählt. Diese Werte liegen nur knapp unter den maximal zulässigen Werten (30 V und 3,5 A)

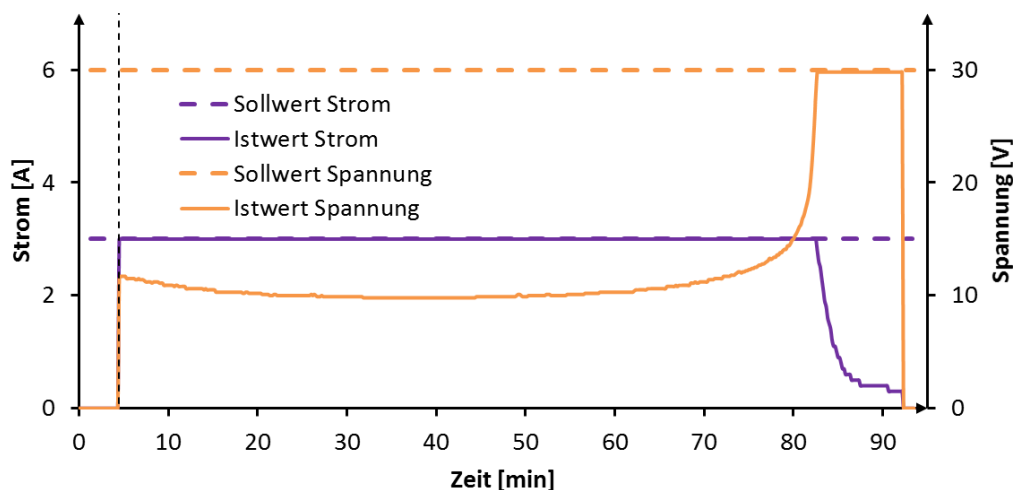


Abbildung 4.5: Verlauf von angelegter Spannung und fließendem Strom im Verlauf des Demonstrationsversuchs

Die gestrichelten Linien stellen die Sollwerte dar. Zu Beginn des Versuchs wird die Spannung erhöht, bis sich ein Strom von 3 A ergibt. Durch die gute Leitfähigkeit in beiden Kreisläufen müssen dafür lediglich 11 V angelegt werden. Der Spannungswert ändert sich im Laufe des Versuchs durch die Verschiebung der Salzionen in den Konzentratkreisläufen und der sich dadurch ändernden Leitfähigkeit der Lösungen. Ab ca. 80 Minuten wird die Konzentration im Diluat so gering, dass ein nennenswerter Widerstand auftritt. Folglich ist eine höhere Spannung zur Aufrechterhaltung der 3 A notwendig und diese erhöht sich bis der maximale Wert von 30 V erreicht wird. Nach ca. 90 min reichen diese nicht mehr aus um den Widerstand zu überbrücken, sodass nun der fließende Strom sinkt bis deionisiertes Wasser vorliegt. Wird durch den angelegten Strom eine Wasserspaltung induziert, kann der fließende Strom wieder steigen. Dies ist nach Möglichkeit zu unterbinden, um die Bildung von Wasserstoffgas zu verhindern.

An der Entwicklung der pH-Werte in den Kreisläufen gemäß Abbildung 4.6 ist gut erkennbar, dass durch die schnelle Erhöhung der Spannung eine Wasserspaltung einsetzt und durch die Verschiebung der  $H^+$

und OH<sup>-</sup> den pH-Wert beider Lösungen verändert wird. Dieser Effekt kann auch gezielt zur Änderung des pH-Werts ohne zusätzliche Einsatzstoffe genutzt werden.

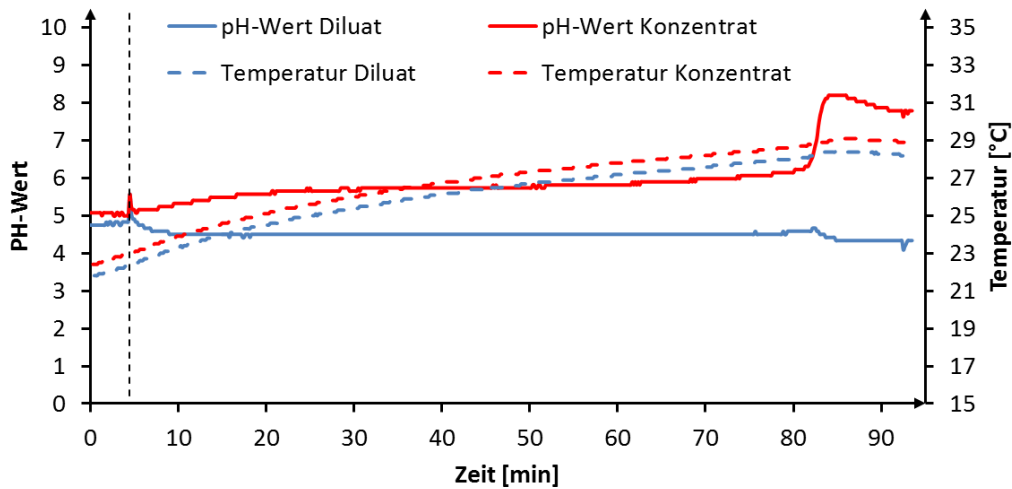


Abbildung 4.6: pH-Wert und Temperaturverläufe während des Elektrolyseversuchs

Ebenso ist ein konstanter Temperaturanstieg über den Versuchsverlauf zu beobachten. So steigt die Temperatur in 90 Minuten um ca. 10 K an. Grund sind der Energieeintrag der Pumpen sowie der Anteil der elektrischen Energie, der durch den bestehenden Widerstand in Wärmeenergie umgewandelt wird. Durch diesen Effekt wird die Verdampfungsrate während des Versuchs erhöht. Durch die dennoch niedrigen Temperaturen ist der Einfluss aber als gering zu bewerten.

Die Messung der Durchflusssensoren für die drei Kreisläufe ist in Abbildung 4.7 aufgetragen. Der Volumenstrom wird zu Beginn des Versuchs über Ventile so eingestellt, dass sich ein Vordruck vor dem Stack von etwa 0,5 bar Überdruck für Diluat- und Konzentratkreislauf ergibt. Im Elektrolytkreislauf wird der Vordruck etwas geringer, bei ca. 0,3 bar Überdruck eingestellt. Die aufgezeichneten Werte geben Aufschluss über eine Änderung der Lösungen in den einzelnen Kreisläufen während der Versuche. Zu sehen ist, dass die Volumenströme nahezu konstant bleiben. Die geringe Abnahme im Verlauf des Versuchs ist zurzeit nicht erklärbar. Ein Vergleich zwischen mehreren Versuchen kann u.U. zur Identifikation von auftretendem Fouling genutzt und in einer späteren Umsetzung des Projekts als Schwellenwert für die Auslösung von Reinigungsprozeduren genutzt werden.

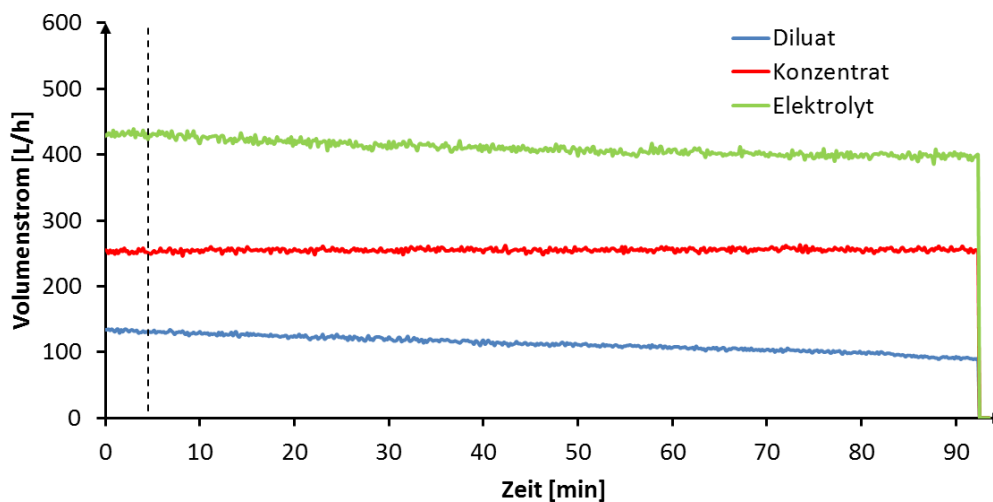


Abbildung 4.7: Änderung des Volumenstroms in Elektrolyt-, Diluat- und Konzentratkreislauf

#### 4.3.2 Massen- und Energiebilanz

Zur Bewertung der Versuche über die in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Kennzahlen ist es notwendig, die Massen- und Energiebilanz um die Elektrodialyse aufzustellen. Der Bilanzraum und alle ein- und ausgehenden Stoff- und Energieströme sind in Abbildung 4.8 zusammengefasst.

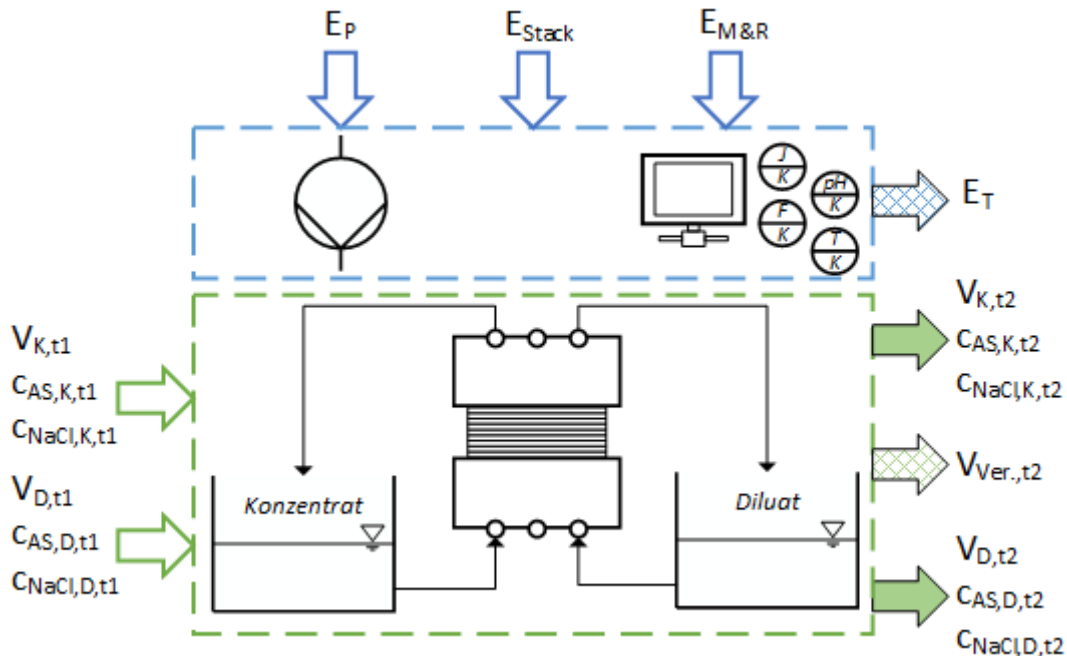


Abbildung 4.8: Massen- (Grün) und Energiebilanz (Blau) für die Elektrodialyse

Zur Ermittlung der insgesamt benötigten Energie wurde die Versuchsanlage mit einem Strommessgerät ausgestattet. Die wichtigste Größe der Energiebilanz ist die Energiemenge, die über den Elektrodialysestack zur Entsalzung der Lösung geleitet wird. Die benötigte Energie ergibt sich aus den über den Versuchszeitraum aufgenommenen Spannungs- und Stromwerten. Daneben wird elektrische Energie zum Betrieb der Pumpen sowie der Mess- und Regeltechnik benötigt. Durch den Widerstand im System ergibt sich zusätzlich eine Verlustenergie. Diese führt beispielsweise zur Erhitzung der Medien und wird über Wärmeleitung aus dem System abgeleitet. Insgesamt ergibt sich die folgende Bilanzgleichung.

$$E_{Ges} = E_P + E_{Stack} + E_{M\&R} - E_{Ver.} \quad 4-1$$

$E_{Ges}$  = Gesamtenergie [kWh]

$E_P$  = Pumpenenergie [kWh]

$E_{Stack}$  = Energie zum Betrieb des Elektrodialysestacks [kWh]

$E_{Ver.}$  = Verlustenergie [kWh]

Die Energie zum Betrieb des Elektrodialysestacks ist mit durchschnittlich 25 W deutlich kleiner als die Energie, die zum Betrieb der Pumpen benötigt wird (ca. 200 W). Zur Verallgemeinerung der Ergebnisse wird deshalb für die Berechnung der Kenngrößen nur die Energie für den Elektrodialysestack herangezogen. So kann sehr einfach die benötigte Energiemenge in einem größeren Stack abgeschätzt werden. Die Energie zum Betrieb der Peripheriegeräte in einem späteren industriellen Verfahren muss entsprechend der Leistungsaufnahme der konkreten Geräte mit in die Bilanzierung aufgenommen werden.

Die Massen der beinhalteten Stoffe lassen sich über die ein- und austretenden Volumenströme in Diluat und Konzentrat bilanzieren. Daneben muss ein Verlustterm berücksichtigt werden. In diesem

werden die Verluste durch Verdampfung, Undichtigkeiten sowie in Totzonen verbleibende Flüssigkeitsreste zusammengefasst. Dadurch ergeben sich die folgenden Bilanzgleichungen:

$$V_{K,t1} + V_{D,t1} = V_{K,t2} + V_{D,t2} - V_{Ver.,t2} \quad 4-2$$

$$V_{K,t1} * c_{K,t1} + V_{D,t1} * c_{K,t1} = (V_{K,t2} - V_{Ver.,K,t2}) * c_{K,t2} + (V_{D,t2} - V_{Ver.,D,t2}) * c_{D,t2} \quad 4-3$$

$V_{K,t1/2}$  = Zugeführtes/Entnommenes Volumen im Konzentratkreislauf [ $m^3$ ]

$V_{D,t1/2}$  = Zugeführtes/Entnommenes Volumen im Diluatkreislauf [ $m^3$ ]

$V_{Ver.,K/D}$  = Auftretende Flüssigkeitsverluste [ $m^3$ ]

$c_{K,t1/2}$  = Konzentratkonzentration [ $m^3$ ]

$c_{D,t1/2}$  = Diluatkonzentration [ $m^3$ ]

Für den gewählten Beispielversuch ergeben sich die in Tabelle 4.2 aufgeführten Größen und Kennzahlen.

Tabelle 4.2: Im Demonstrationsversuch ermittelte Kenngrößen

Kenngröße	Wert	
Stromausbeute	87,2	[%]
Entsalzungsleistung	0,57	[kg/m <sup>2</sup> h]
Entwässerungsleistung	12,92	[%]
Energiebedarf	0,29	[kWh/kg]
Produktverluste	6,3	[%]

#### 4.3.3 Einflussgrößen

Nach der Inbetriebnahme der Versuchsanlage wurde diese zur Identifizierung geeigneter Betriebsparameter verwendet. Dafür wurden die in Tabelle 4.3 aufgeführten Größen variiert und der Einfluss auf den Elektrodialyseprozess untersucht.

Tabelle 4.3: Experimentell variierten Größen und deren Einfluss auf den Elektrodialyseprozess

Prozessgröße	Variationsbereich	
Volumenstrom	200 – 300	[L/h]
Maximale Spannung und Strom	10 – 30	[V]
Aminosäurekonzentration	4 – 8	[g/L]
Salzkonzentration im Konzentrat	10 – 20	[g/L]
pH-Wert im Diluat	1 – 10	[-]

Die Bewertung der Einflussgrößen erfolgt über die bereits beschriebenen Kenngrößen, die für die Experimente berechnet wurden. Der dabei entstandene Schwankungsbereich für die Versuche zum Volumenstrom, Spannung und Strom sowie Aminosäurekonzentration ist in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Tabelle 4.4: Experimentell variierten Größen und deren Einfluss auf den Elektrodialyseprozess

Kenngröße	Schwankungsbereich	
Entsalzungsleistung	0,18 – 0,26	[kg/m <sup>2</sup> h]
Energiebedarf des Stacks	0,18 – 0,29	[kWh/kg]
Entwässerungsleistung	14 – 26	[%]
Aminosäureverluste	1,95 – 6,5	[%]
Stromausbeute	80 - 95	[%]

Der gewählte Volumenstrom zeigte keinerlei Einfluss im gewählten Variationsbereich. Theoretisch ist davon auszugehen, dass eine starke Reduktion des Volumenstroms aufgrund der nicht mehr

gegebenen Turbulenz und der damit einhergehenden starken Ausbildung einer Grenzschicht zu einer Verschlechterung der Entsalzungsleistung führt. Eine starke Erhöhung des Volumenstroms könnte dazu führen, dass die Zeit für einen vollständigen Transport der Ionen nicht ausreicht und sich somit ebenfalls eine geringere Entsalzungsleistung einstellt.

Eine Variation der Regelparameter der maximalen Spannung und des Stroms wirkt sich auf die Versuchszeit aus. Höhere fließende Ströme führen zu einer schnelleren Entsalzung. Da die Aminosäurewanderung im neutralen Bereich größtenteils auf Diffusion zurückzuführen ist, siehe Kapitel 4.3.3.2, ist die Versuchszeit ein wichtiger Parameter zur Minimierung von Verlusten. Entsprechend ist für den Betrieb der Elektrodialyseanlage eine möglichst hohe Spannung zu wählen. Die maximalen Werte richten sich nach zulässigen Werten der eingesetzten Membranen. Ebenso ist zu erkennen, dass eine hohe Aminosäurekonzentration zu höheren Verlusten führt. Dies ist auf den höheren Konzentrationsgradienten und die damit verbundene Aminosäurewanderung zurückzuführen.

#### 4.3.3.1 Einfluss Salzgehalt des Konzentrats

Im Konzentrat wird für den Elektrodialyseprozess eine Salzlösung vorgelegt, um eine Leitfähigkeit der Lösung sicherzustellen. Würde reines Wasser vorgelegt, ergäben sich hohe Widerstände im Stack und es könnte zu unerwünschten Nebeneffekten kommen. Im Rahmen des experimentellen Vorgehens wurde untersucht, ob durch eine Erhöhung der Salzkonzentration im Konzentrat eine positive Wirkung erzielbar ist. Zu diesem Zweck wurde die Entsalzung einer synthetischen Lösung vier Mal mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen im Konzentrat durchgeführt. Die daraus resultierenden Kennzahlen sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

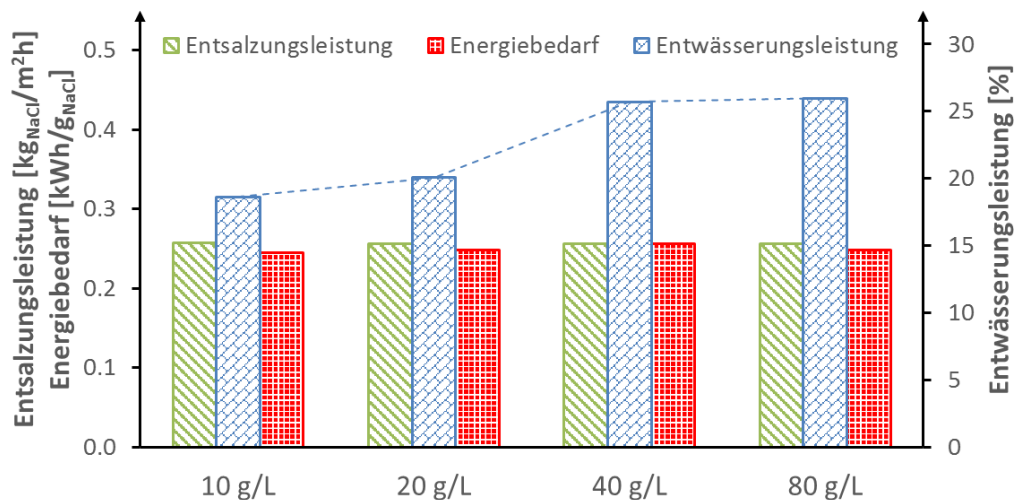


Abbildung 4.9: Bewertung des Einflusses des anfänglichen Salzgehalts im Konzentrat anhand der Kenngrößen Entsalzungsleistung, Energiebedarf und Entwässerungsleistung

Die anfängliche Salzkonzentration zeigt keinen Effekt auf die Entsalzungsleistung und den Energiebedarf des Prozesses. Allerdings kann die Entwässerungsleistung erhöht werden. Diese erreicht ab 40 g/L ein Plateau. Für die vorliegende Anwendung ist eine starke Entwässerung auf Grund der nachfolgenden Eindampfung vorteilhaft und sollte entsprechend unterstützt werden. Deshalb ist es sinnvoll, den anfänglichen Salzgehalt des Konzentrats auf 40 g/L einzustellen.

#### 4.3.3.2 Einfluss pH-Wert

Eine Zusammenstellung der Versuche mit variiertem pH-Wert ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass der pH-Wert der Lösung einen sehr starken Einfluss auf den Elektrodialyseprozess hat. Dies ist im Falle des Salzes auf eine erhöhte Leitfähigkeit und die Anwesenheit weiterer Ionen zurückzuführen.

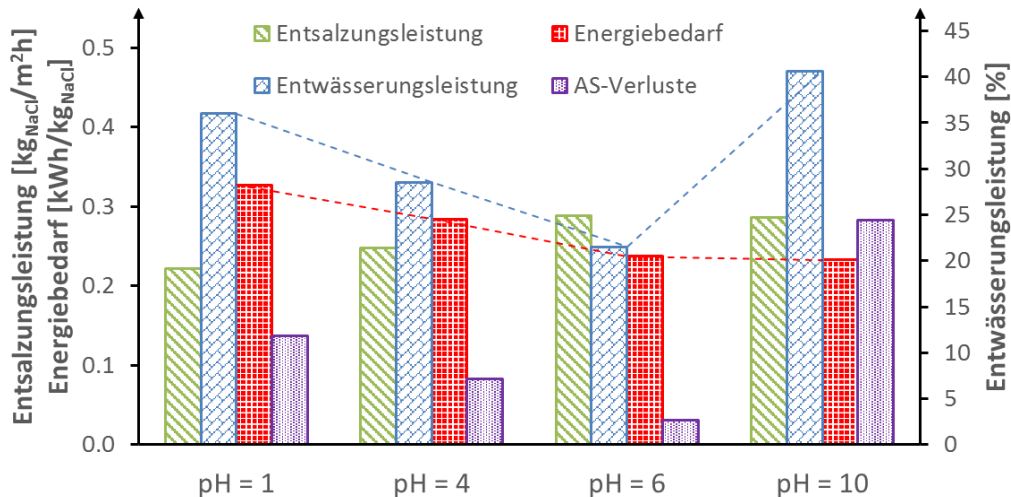


Abbildung 4.10: Elektrodialyseversuche unter Variation des pH-Werts zwischen 1 und 10

Wird der pH-Wert verschoben lassen sich im Vergleich zur neutralen Lösung deutlich höhere Entwässerungsleistungen erzielen. Gleichzeitig ergeben sich, durch den erhöhten Ionengehalt, ein höherer Energiebedarf sowie eine verringerte Entsalzungsleistung. Ebenso erhöhen sich die Produktverluste sehr stark. Dadurch ist die Prozessierung bei verschobenen pH-Wert nicht wirtschaftlich und für einen industriellen Prozess nachteilig.

Für den industriellen Prozess ist es sinnvoll, einen pH-Wert nahe des isoelektrischen Punkts der Aminosäure zu wählen. Allerdings ändert sich der pH-Wert der Lösung im Verlauf der Elektrodialyse. Für eine industrielle Anwendung könnte deshalb eine Regulierung während des Verlaufs sinnvoll sein. Im vorliegenden Fall wurden Membranen mit einer hohen pH-Resistenz genutzt. Bei der Verwendung alternativer Membranen ist darauf zu achten, dass diese in dem betrieblich vorteilhaften pH-Bereich stabil sind.

#### 4.3.4 Aufarbeitung der Mutterlauge

Im industriellen Prozess fallen zwei verschiedene Arten von Mutterlauge (im folgendem ML I und ML II genannt) an. Bei der sehr salzhaltige ML I handelt es sich um die Produktionslösung, aus der die ausgefallenen Aminosäurekristalle direkt abgetrennt werden. ML II entsteht durch die Waschung des Kristallisats. Auf diese Weise wird salzhaltige Zwickelflüssigkeit aus dem Kristallisat entfernt. Gleichzeitig kann aber eine Teillösung der Aminosäure nicht verhindert werden.

Die geplante Elektrodialyseanlage soll zur Entsalzung der ML I eingesetzt werden. Entsprechend wurde die Entsalzung dieser Lösung untersucht. Daneben wurde geprüft, ob eine Zumischung von ML II und eine damit einhergehende Reduzierung des Salzgehalts zu Vorteilen führt. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

Die Entsalzung der ML I kann mittels Elektrodialyse und den beschafften Membranen sehr gut durchgeführt werden. Am Ende des Versuchs liegt eine entsalzte Lösung mit einer Cl<sup>-</sup>-Restkonzentration von 22 mg/L vor. Somit ist das Verfahren gut geeignet und eine Übertragung in den industriellen Maßstab kann betrachtet werden. Eine Zumischung von ML II führt zu verringerten Aminosäureverlusten, ist aber mit einem erhöhtem Energiebedarf und verringerten Entsalzungs- und Entwässerungsleistungen verbunden. Die verringerten Verluste sind vermutlich auf die geringere Konzentration zurückzuführen. Unter dieser Annahme ist dieses Vorgehen nicht zielführend. Für eine konkrete Bewertung sollten die zugrunde liegenden Transportmechanismen der Aminosäurediffusion weiter untersucht werden. Für den industriellen Prozess wird zunächst eine Mischung der entsalzten ML I und der ML II für die weitere Aufarbeitung empfohlen.

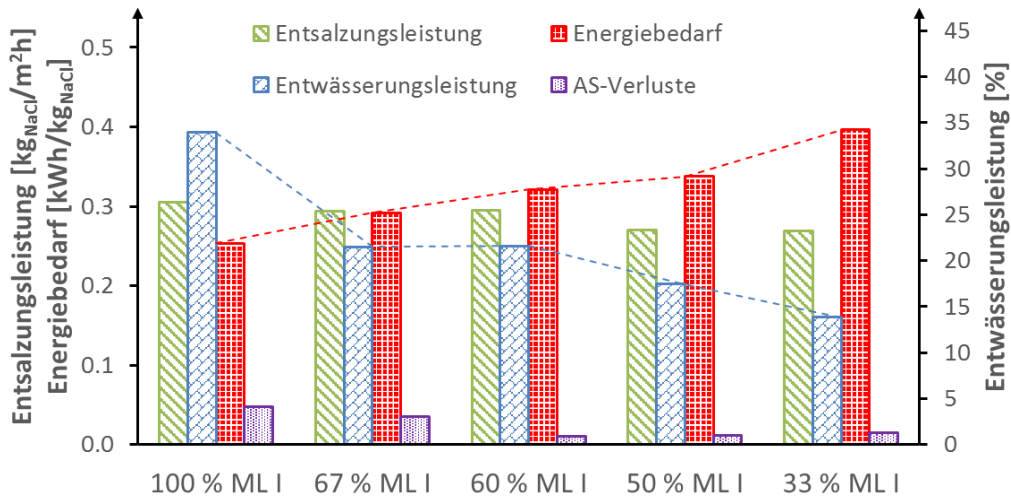


Abbildung 4.11: Entsalzung der MLI unter Variation des Anteils an MLII mittels Elektrodialyse

#### 4.3.5 Kontinuierlicher Betrieb

Für die industrielle Umsetzung ist neben der Aufarbeitung von Batches auch eine kontinuierliche Ausführung möglich. Dort fällt ein größeres Volumen ML I über einen bestimmten Zeitraum in einzelnen Batches an. Die anfallende Mutterlauge muss innerhalb von 22 Stunden aufgearbeitet werden. Eine kontinuierliche Aufarbeitung würde damit zu einer deutlichen Reduzierung des notwendigen Anlagenvolumens und der notwendigen Membranfläche führen. Zusätzlich wäre auf diese Weise der Austausch verbrauchter Membranen nicht so kostenintensiv. Im Gegenzug erhöht sich der Überwachungs- und Steuerungsaufwand der Anlage. Im einfachsten Fall wird ein „Bleed- and Flood“-Verfahren verwendet. Dabei wird ein erster Batch bis zum Erreichen der Zielentsalzung aufgearbeitet. Anschließend wird hinter dem Stack fertiges Produkt entnommen und im Vorlagebehälter neue Aufgabelösung zugegeben. Dazu wurden erste Untersuchungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die beschaffte Versuchsanlage durch eine weitere Pumpe zur Zuführung der Aufgabelösung ergänzt. Ein typischer zeitlicher Versuchsablauf ist in Abbildung 4.12 aufgetragen.

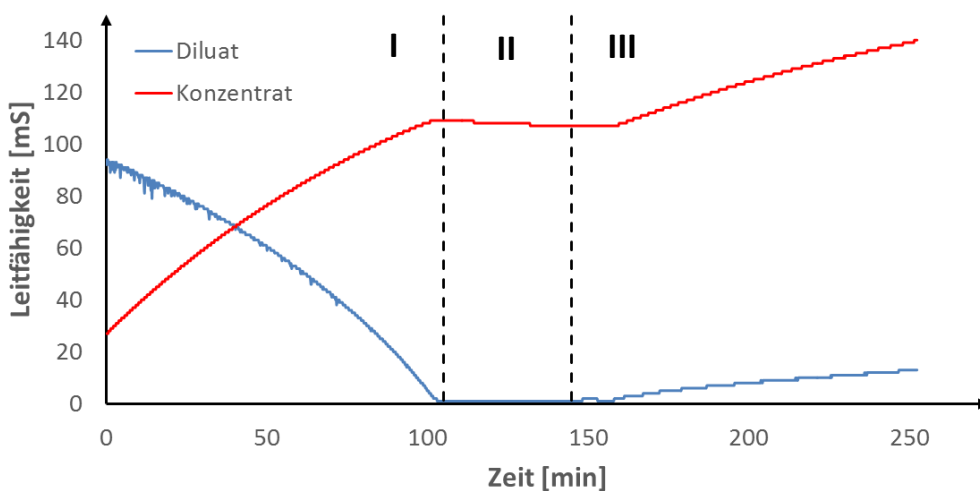


Abbildung 4.12: Typischer Versuchsablauf für die durchgeführten Feed and Bleed Versuche

In Phase I wurde ein herkömmlicher Entsalzungsvorgang durchgeführt. Die Versuchsanlage wurde bis zur vollen Entsalzung der im Diluatkreislauf befindlichen Lösung betrieben. Nach Erreichen dieser Grenze (II) wurde die zusätzliche Pumpe zugeschaltet und neue Lösung in den Diluatkreislauf gepumpt.



Gleichzeitig wurde das Ablassventil hinter dem Stack geöffnet, um entsalzte Produktlösung zu entnehmen. Der zeitliche Verlauf ist in dieser Phase konstant. Nach einiger Zeit beginnt zunächst die Salzkonzentration im Diluat gefolgt von der Salzkonzentration im Konzentrat zu steigen. Der Zeitraum bis zum Erreichen des Anstiegs im Diluat beschreibt die Verweilzeit des zugeführten Volumens im Diluatkreislauf. Gelangt die neue Lösung in den Stack, beginnt auch die Konzentration im Konzentrat zu steigen. Dieser Verlauf zeigt, dass sich Zu- und Ablauf nicht vollständig im Gleichgewicht befinden sowie die Durchmischung im Vorlagebehälter an dieser Stelle nicht ausreichend ist. Für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Zu- und Ablauf können im vorliegenden Fall aufgrund der kleinen effektiven Membranfläche nur geringe Mengen zugegeben werden, der Ablauf ist aber für höhere Volumenströme ausgelegt. Weiterführende Untersuchungen sollten daher an der geplanten Demonstrationsanlage durchgeführt sowie eine ausreichende Durchmischung in den Kreisläufen durch das Hinzufügen von Rührern gewährleistet werden.

#### 4.4 AP4: Studie zur Implementierung der ED in den bestehenden Prozess

Mit Hilfe der durchgeführten experimentellen Untersuchungen können erste Aussagen zur Implementierung des Verfahrens in den bestehenden Prozess getätigt werden. Die beschriebene Modellierung wurde dafür als Excel VBA Programm umgesetzt. VBA wurde auf Grund der guten Schnittstelle zu CHEMCAD gewählt um eine schnelle Verschaltung zu ermöglichen. Die Ergebnisse der erstellten Prozesssimulation werden im Folgenden zunächst mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Anschließend werden Prozessalternativen sowie deren Verschaltung mit der Fließbildsimulation betrachtet.

##### 4.4.1 Simulation vs. Experiment

Ziel der Modellierung und Simulation ist eine Bewertung unterschiedlicher Prozessalternativen sowie die Abschätzung der Möglichkeiten zum Up-Scale in einen industriellen Maßstab ohne größere experimentelle Versuchsreihen durchführen zu müssen. Eine Bewertung des Trennprozesses erfolgt über die oben beschriebenen Kenngrößen. Entsprechend wurden sowohl die Konzentrationsentwicklung in den Kreisläufen als auch der Energiebedarf berechnet. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 4.13, für die in einem Entsalzungsversuch erzielten Ergebnisse im Vergleich mit berechneten Werten, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Experiment und Simulation zufriedenstellend übereinstimmen. Die kleineren Abweichungen sind auf unberücksichtigte Nichtidealitäten und Verluste zurückzuführen. Somit ist die Qualität der Ergebnisse für die geplanten Aufgaben ausreichend und diese können für weitere Abschätzungen eingesetzt werden.

Die Abbildung der Aminosäureverluste lässt sich durch ein lineares Modell beschreiben. Dabei werden die gemessenen Aminosäureverluste auf die Zeit und die effektive Membranfläche bezogen und so eine skalierbare Kennzahl generiert. Die Ergebnisse dieses Vorgehens sind in Abbildung 4.14 für den Versuch gemäß Abbildung 4.13 im Vergleich mit den experimentellen Werten dargestellt.

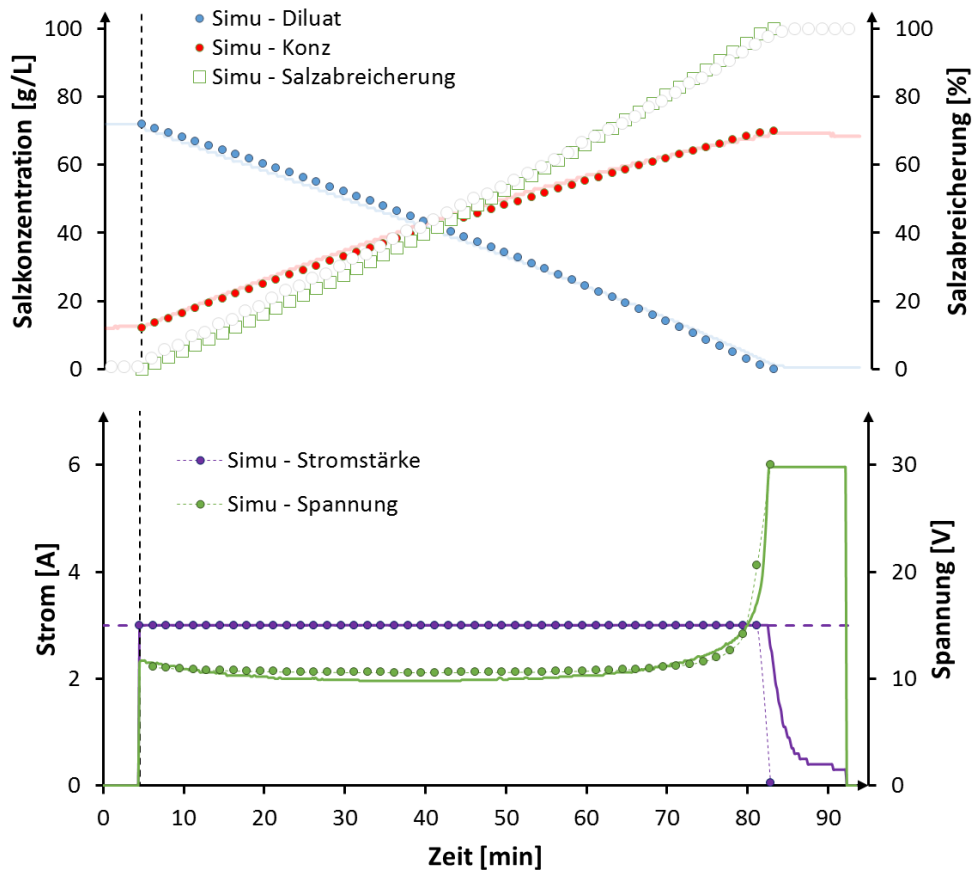


Abbildung 4.13: Simulierter Verlauf der Entsalzung mittels Elektrodialyse im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Im industriellen Umfeld kann die Elektrodialyse sowohl absatzweise als auch kontinuierlich eingesetzt werden. Die Ausführung als Batchprozess erlaubt auf Grund der absatzweise anfallenden Mutterlauge und der im Vergleich einfachen Ausführung eine gute Einbindung in den bestehenden Prozess. Eine kontinuierliche Ausführung ist mit mehr Regelungstechnik aber deutlich geringeren Anlagenausmaßen verbunden. Eine Abschätzung der Anwendbarkeit der konkurrierenden Verfahren kann über eine Simulation unterstützt werden. Dafür muss die bestehende Simulation in eine übergeordnete Struktur eingebunden und Regelparameter definiert werden. Abbildung 4.13 zeigt beispielsweise die geplante Regelung für die Ausführung als Batchprozess.

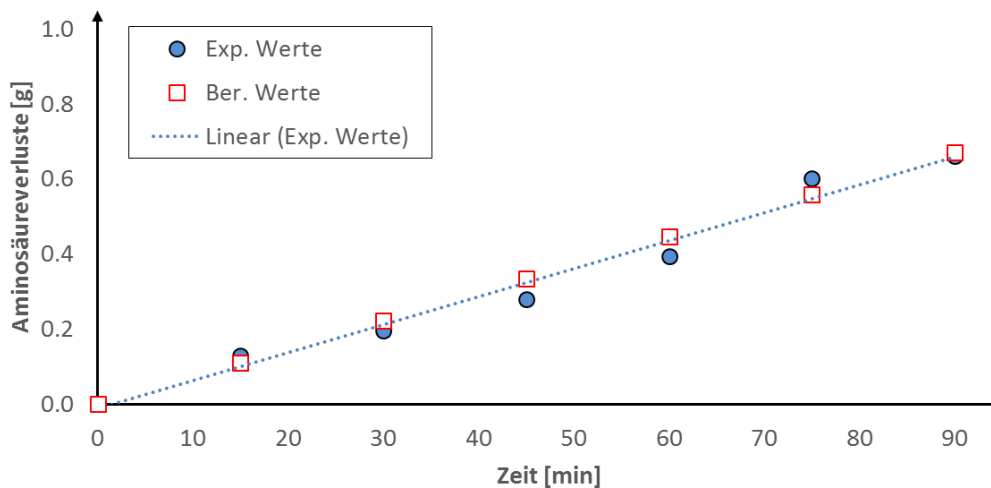


Abbildung 4.14: Experimentelle und berechnete Aminosäureverluste

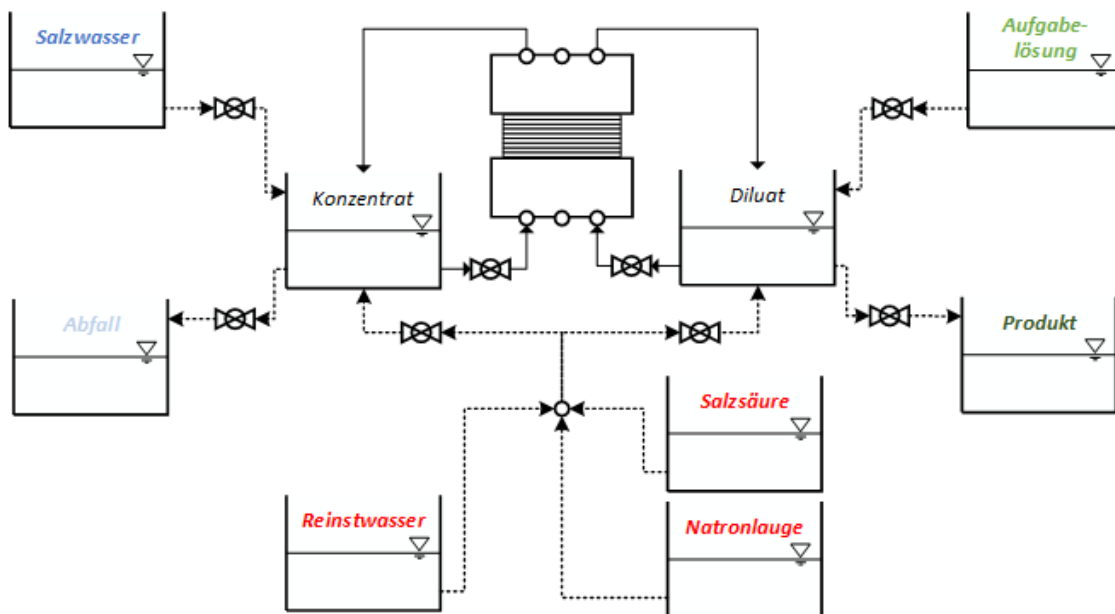


Abbildung 4.15: Potenzieller Aufbau für ein Semi-Batch Elektrodialyseverfahren in der industriellen Anwendung

Während des dargestellten Verfahrens wird der Elektrodialyseprozess wie beschrieben durchgeführt. Wird im Diluatkreislauf ein definierter Salzgehalt unterschritten wird der Behälter bis zu einer minimalen Füllmenge abgelassen und anschließend durch Aufgabelösung wieder befüllt. Auf diese Weise kann der Stack durchgängig betrieben werden. Gleiches Vorgehen gilt für den Konzentratkreislauf. In diesem ist eine maximale Salzkonzentration ausschlaggebend. Zudem muss die Abnutzung der verwendeten Membranen sowie die Ausbildung von Foulingschichten betrachtet werden, um Standzeiten berechnen zu können. Nimmt die Stromausbeute auf Grund der Foulingschichten bis zu einem kritischen Wert ab, wird ein Reinigungsschritt eingeleitet. Dabei wird der Stack nach einem vorgegebenen Protokoll mit verdünnter Salzsäure, Natronlauge und Reinstwasser gespült.

Für eine zuverlässige Vorhersage des Prozesses sind an dieser Stelle weitere Informationen notwendig, die experimentell bestimmt werden müssen. Insbesondere eine Bewertung des reversiblen Effizienzverlusts durch Foulingscheinungen sowie eine dauerhafte Erhöhung des Spannungsverlusts durch Membranschädigungen im Laufe der Nutzung sind zu ermitteln und zu bewerten. Ebenso sind angewandte Reinigungsprozesse zu bewerten und weiter zu entwickeln. Diese Effekte werden zurzeit im Rahmen einer Masterarbeit [Li, 2019] untersucht.

#### 4.4.2 Einbindung in den bestehenden Prozess

Die entwickelte Simulationsroutine kann zu einer ersten Untersuchung genutzt werden. Dies wird anhand des folgenden Szenarios beschrieben. Im gegebenen Prozess fallen  $10 \text{ m}^3$  Mutterlauge in Chargen à  $500 \text{ L}$  über 24 Stunden an. Jede Charge muss somit innerhalb von 1,5 Stunden aufgearbeitet werden. Um eine Beschädigung der Membranen zu verhindern dürfen maximal  $1,5 \text{ V}$  pro Zellpaar sowie  $350 \text{ mA/m}^2$  Membranquerschnittsfläche angelegt werden. Anhand der gegebenen Bedingungen kann der Stack auf verschiedene Weise ausgelegt werden. Ein potenziell nutzbarer Stackaufbau ist in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Für die Regelung der Prozedur werden die Salzkonzentrationen als Führungsgröße verwendet. Der Diluatkreislauf wird abgelassen, sobald die Salzkonzentration einen Wert von  $0,01 \text{ mg/L}$  unterschreitet, die Konzentratlösung wird verworfen, sobald  $120 \text{ g/L}$  Salz überschritten werden. Mit diesen Einstellungen ergibt der in Abbildung 4.16 dargestellte Konzentrationsverlauf für Diluat- und Konzentratkreislauf sowie die Entwicklung des Produktvolumens und der Konzentrationen.

Aus den 10 m<sup>3</sup> Mutterlauge können mit Hilfe dieses Verfahrens 7,4 m<sup>3</sup> salzfreie Aminosäurelösung gewonnen werden. Diese kann anschließend eingedampft werden, um das Produkt zu gewinnen. Die Aminosäureverluste belaufen sich auf etwa ein Prozent.

Tabelle 4.5: Möglicher Stackaufbau für die Aufreinigung von 500 L Mutterlauge in 1,5 Stunden

Größe	Wert	
Membranmaße	70 x 70	[cm]
Anzahl Zellen	250	[-]
Fluidgeschwindigkeit	3250	[L/h]
Max. Strom	171,5	[A]
Max. Spannung	75	[V]

Unsicherheit der Simulation ist die unbekannte Langzeitstabilität der verwendeten Membranen. Dies wurde im Rahmen einer Masterarbeit [Li, 2019] untersucht. Zudem sollten weitere Langzeittests in der Pilotanlage bei der Amino GmbH erfolgen.

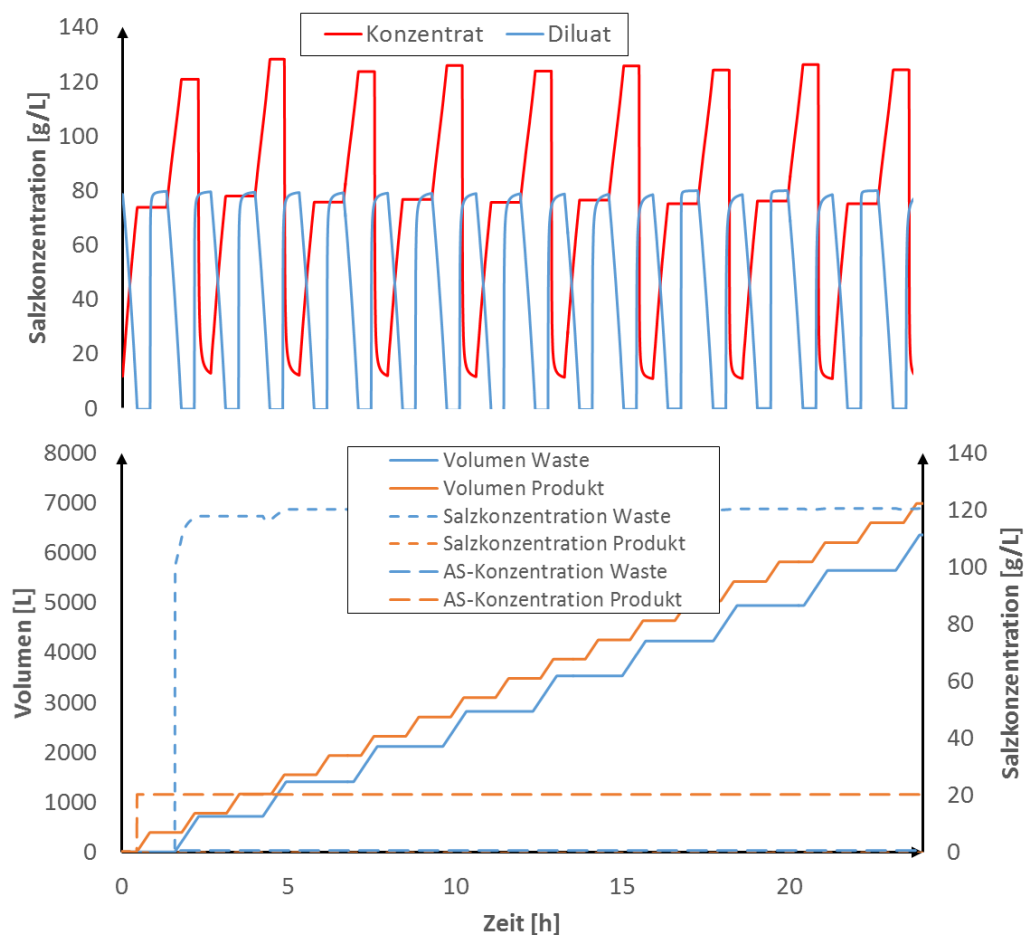


Abbildung 4.16: Simulierter Ablauf einer semikontinuierlichen Aufreinigung von 10 m<sup>3</sup> Mutterlauge in 24 Stunden

Zur Einbindung in CHEMCAD muss die vorhandene ED-Simulation in die Fließbildsimulation integriert werden. Dieser Schritt erlaubt auch die Erfassung der Auswirkungen auf das prozessliche Umfeld im industriellen Kontext. Die Einbindung erfolgt über die VBA Schnittstelle, die Kommunikation muss definiert werden. Die verwendete Fließbildsimulationssoftware arbeitet im Steady State, somit können Standzeitentwicklungen der Membranen nicht berücksichtigt werden.

#### 4.5 AP5: Beschaffung und Aufbau der Demonstrationsanlage

Basierend auf den Erkenntnissen der vorangegangenen Arbeitspakete wurde ein Konzept zum Aufbau einer Demonstrationsanlage im Technikumsmaßstab erarbeitet, welches den weitgehenden Umbau der bestehenden Miniplant im Labormaßstab umfasst. Das Ziel dieser Umbaumaßnahmen war neben der Steigerung der Kapazität und des Durchsatzes insbesondere eine umfassende Automatisierung des Anlagenbetriebs. Letzteres stellt eine Notwendigkeit dar, um gleichermaßen die Einbindung in den bestehenden Produktionsprozess zu gestatten und produktionsnahe Bedingungen zu gewährleisten.

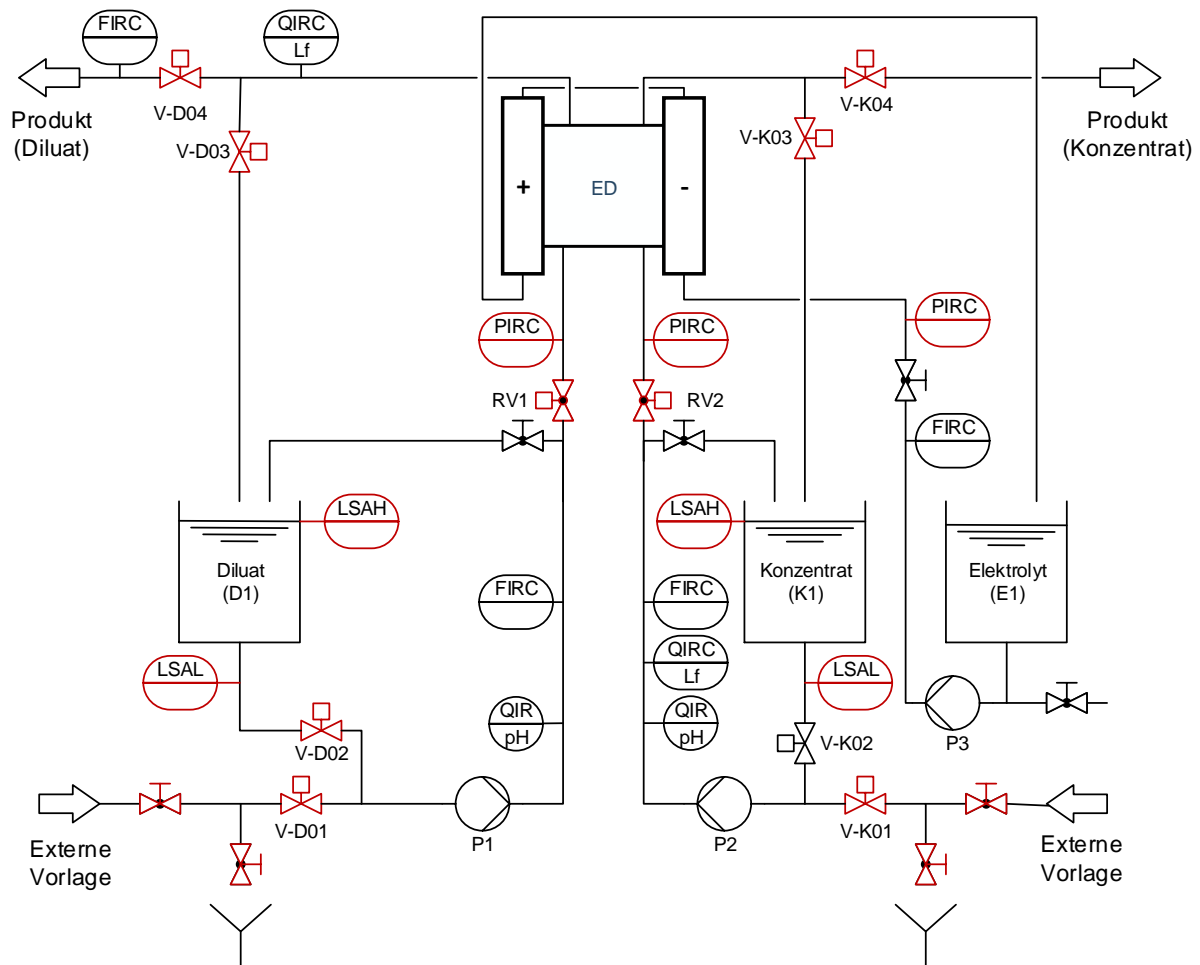


Abbildung 4.17: Fließbild der Demonstrationsanlage als Umbau der bestehenden Miniplant.

Abbildung 4.17 zeigt das Fließbild der Demonstrationsanlage. Die Umbaumaßnahmen und Ergänzungen im Vergleich zur Miniplant sind rot hervorgehoben. Im Detail umfassen diese die Erweiterung um 8 Magnetventile (V-D01 – V-D04, V-K01 – V-K04), welche die Mehrheit der zuvor verbauten manuellen Kugelventile ersetzen und den Wechsel zwischen den verschiedenen automatisierten Prozesszuständen ermöglichen. Zu diesen zählen das Befüllen der Behälter, die Elektrodialyse sowie das Entleeren der Behälter und die Reinigung. Die Regelung der Volumenströme beider Kreisläufe folgt aus dem Einsatz von Regelkugelhähnen mit elektrischem Stellantrieb (RV1, RV2) jeweils in Kombination mit einem Durchflusssensoren (FIC). Die automatische Befüllung und Entleerung der Behälter des Diluat- und Konzentratkreislaufts erfolgt anhand der Signale von je zwei Füllstandsensoren für das obere (LSAH) und untere Füllstandsniveau (LSAL). Weiterhin gewährleistet je ein digitaler Drucksensor im Diluat- und Konzentratkreislauft die Überwachung des Drucks und einen für die Membranen des Elektrodialysestacks schonenden und sicheren Betrieb.

Die getätigten Umbaumaßnahmen mit dem Ziel der nahezu vollständigen Automatisierung der Demonstrationsanlage gingen mit einer Überarbeitung und Ergänzung der bestehenden Anlagensteuerung einher. Diese erfolgt auch weiterhin durch Nutzung der Programmierumgebung VBASE sowie Einbindung von I/O- und Reglermodulen zur Erfassung und Steuerung der Magnet- und Stellventile sowie Pumpen und Sensoren.

Die vorangegangenen Umbaumaßnahmen automatisieren die einzelnen Prozessschritte und gestatten den Einsatz im bestehenden Produktionsprozess. Aus letzterem folgt weiterhin die Erhöhung der Membranoberfläche und damit Wechsel des Elektrodialysestacks, welches die notwendige Steigerung des Durchsatzes und Kapazität bei der Skalierung zum Technikumsmaßstab gestattet. Der Wechsel des Elektrodialysestacks führt zu einer Steigerung der Membranfläche pro Membrantyp von 0,2 m<sup>2</sup> auf 1,28 m<sup>2</sup>, siehe Anlage 1 für den Laborstack und Anlage 2 für den Technikumsstack. Das Membranmaterial wurde analog zur Miniplant mit FKS für die Kationenaustauschermembran und FAS für die Anionenaustauschermembran beibehalten.

#### 4.6 AP6: Experimentelle Untersuchungen anhand der Demonstrationsanlage

Nach Fertigstellung des Umbaus wurde die Anlage in den Produktionsbetrieb verbracht. Geplant war, die Anlage im Bypass zur Produktion zu betreiben, wo sie mehrere Zyklen autonom arbeiten sollte. Die Elektrodialyse-Anlage sollte mehrere Tage eigenständig arbeiten und dabei batchweise Mutterlauge entsalzen, bevor eine Nachjustierung der Regelparameter, durch anwesende Produktionsmitarbeiter, nötig sein würde. Es zeigte sich allerdings, dass die Programmierung bzw. die Programmierbasis nicht ausreichte, um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten. Es kam regelmäßig zu Anomalien, siehe z. B. Abb. 4.18, die dazu führten, dass die Regelung aus dem Gleichgewicht geriet und als Konsequenz große Druckschwankungen auf den Membranen lasteten. Aus diesem Grund wurde die Elektrodialyse-Anlage im Technikum der Amino GmbH aufgestellt und dort weiter an der Programmierung und Feinjustierung der Komponenten (Drucksensoren, Kugelhähne) gearbeitet. Trotz intensiver Bemühungen war es jedoch nicht möglich, einen stabilen automatischen Betrieb der Anlage zu ermöglichen.

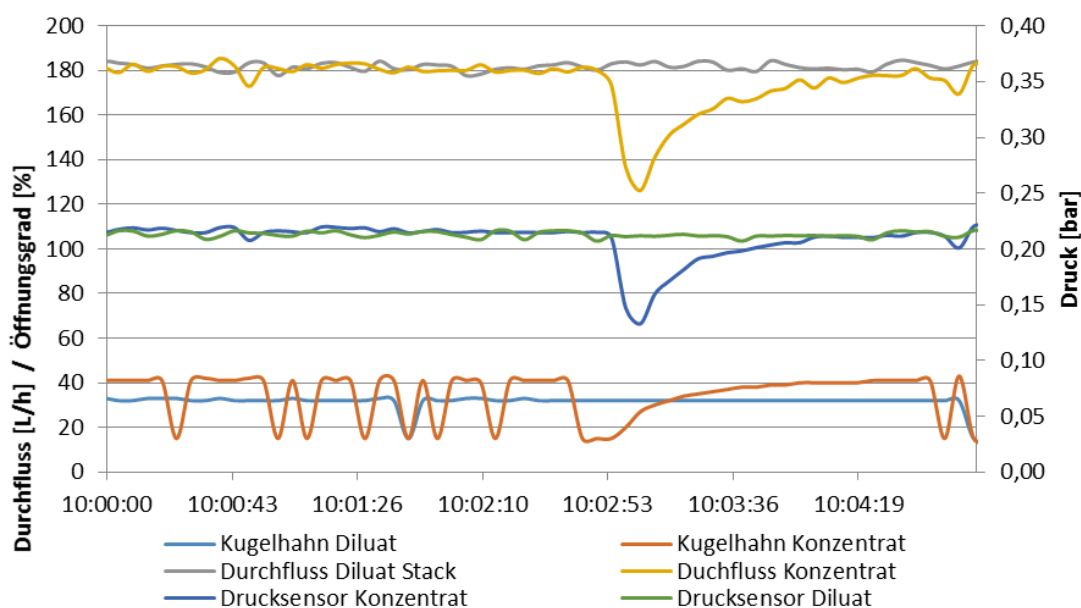


Abbildung 4.18: Regelungs-Anomalie während der Elektrodialyse im Automatik-Betrieb

Maximal drei Zyklen konnten an einem Stück gefahren werden, bevor die Anlage in einen instabilen Zustand überging und es schließlich zum Programmabbruch kam. Das hatte unter anderem zur Folge, dass die resultierenden Deionate einen höheren Restsalzgehalt auswiesen als gewünscht (Abb. 4.19).

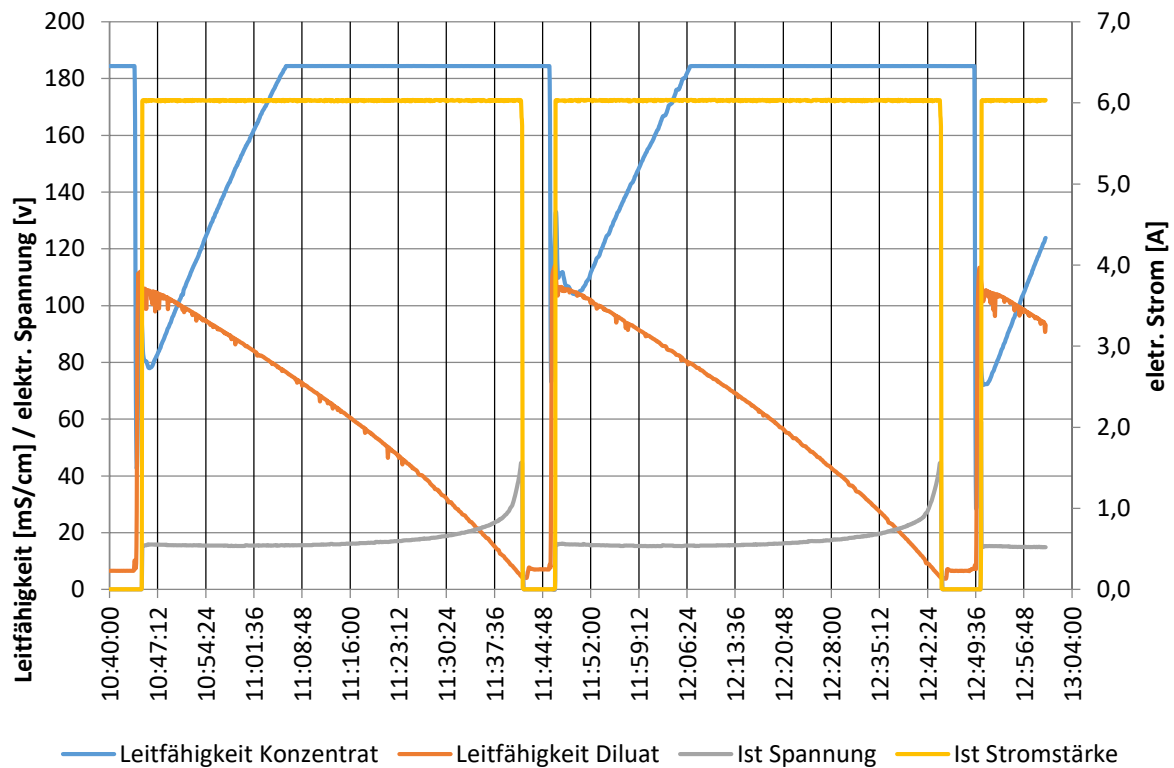


Abbildung 4.19: Elektrodialyseläufe im Automatikmodus (2. Zyklen)

Um die Integrität der Membranen nicht zu gefährden, wurde davon abgesehen, diese weiter in einem automatischen Modus zu betreiben. Der Betrieb im Handmodus wurde schließlich gewählt, um einen sicheren Anlagenbetrieb zu gewährleisten. Das hatte allerdings den Nachteil der ständigen Kontrolle und die durch die Arbeitszeit begrenzte Betriebsdauer. Eine Aussage über die Standzeit der Membranen kann deshalb nicht getroffen werden. Das Ziel, die Anlage mehrere Wochen bzw. Monate zu betreiben, musste aufgegeben werden.

Sowohl die im automatischen Modus als auch die im manuellen Modus gefahrenen Zyklen wurden gesammelt und im Kleinmaßstab weiterverarbeitet. Im manuellen Modus wurden die Zyklen bis zum Erreichen der Grenzspannung gefahren, noch einige Zeit dort gehalten und der Restsalzgehalt der Aminosäure-Fraktion (Deionat) somit auf ein Minimum reduziert. Im automatischen Modus kam es sofort nach Erreichen der Grenzspannung zum Zyklusabbruch, was zu etwas höheren Restsalzgehalten, gemessen als Leitfähigkeit von 5,2 mS/cm im Gegensatz zu 0,53 mS/cm im manuellen Modus, führte.

Die Ausbeuten lagen jeweils bei etwa 95 % bezogen auf den Leucin-Gehalt der eingesetzten Mutterlauge. Es wurden jeweils etwa 5,2 kg der Mutterlauge eingesetzt und 3,5 kg der entsalzten Lösung ausgewogen. Dieser Konzentrationsfaktor spiegelt sich auch in dem Konzentrationsanstieg des Deionates von 1,5 % zu 2,2 % Leucin wieder. Die Produktverluste durch das Ableiten des Konzentrat-Stroms waren analytisch nicht genau messbar. Durch dem gewählten Strom von 6 A und einer Grenzspannung von 45 V lag die Zykluszeit (reine Elektrodialyse, ohne Füllzeiten) bei etwa 60 Minuten.

Durch Eindampfung der Deionate zu einem Kristallmagma und der anschließenden Zentrifugation und Abtrennung des Kristalls konnten nur etwa 60 % des enthaltenen Leucins als Kristall, mit einem Rest-Chloridgehalt von 500 ppm, zurückgewonnen werden. Die angestrebten 85 % Ausbeute sollten sich durch Anpassung der Verdampfungsparameter erzielen lassen. Dieser Umstand muss allerdings weiter untersucht werden. Eine exakte Ausbeute und Kostenberechnung ist auf Basis der Datenlage der durchgeführten Versuche noch nicht möglich.

#### 4.7 AP7: Aufstellung der Massen- und Energiebilanzen des neuen Prozesses

Abb. 4.20 zeigt eine Gegenüberstellung der Mengenbilanzen des heute ausgeübten und eines neuen Verfahrens unter Einsatz einer Elektrodialyse. In beiden Szenarien fallen pro Batch, d.h. in ca. 20 h, 12 m<sup>3</sup> der hoch salzhaltigen Mutterlauge ML 3 und 8 m<sup>3</sup> der schwach salzhaltigen Mutterlauge ML 4 an. Wie oben ausgeführt trägt die Elektrodialyse zur Entwässerung der Mutterlauge 3 bei, da dem Salz gut ein Viertel des Wasservolumens durch die Membran permeiert. Dies reduziert den entsprechenden Heizdampfbedarf in der Eindampfstufe in etwa gleicher Größenordnung. D.h. je Batch sinkt der Heizdampfbedarf um ca. 3,8 t.

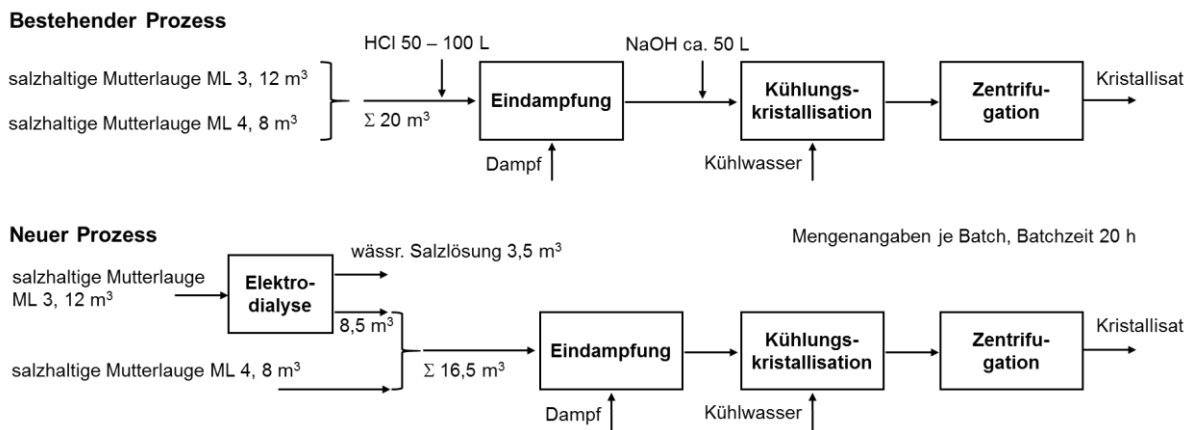


Abbildung 4.20: Gegenüberstellung der Mengenbilanzen des heute ausgeübten (oben) vs. eines neuen Verfahrens (unten) unter Einsatz einer Elektrodialyse

#### 4.8 AP8: Vergleich der Prozesse und Quantifizierung des Umweltentlastungspotenzials

Das Umweltentlastungspotential ergibt sich einerseits aus einem verminderten apparativen Aufwand bei Eindampfung einer mittels Elektrodialyse entsalzten Mutterlauge wie auch aus verminderten energetischen Aufwendungen. Bei Eindampfung einer entsalzten ML 3 kann der Eindampfapparat inkl. der gesamten Peripherie, Verrohrung etc. aus gewöhnlichem Edelstahl, z. B. 1.4571, ausgeführt werden. Bei einer Neubeschaffung liegt der Anschaffungspreis einer Verdampferanlage (Rührwerksverdampfer) mit einer Verdampfungsleistung von 1-2 m<sup>3</sup>/h und einen maximalen Nennvolumen von 10 m<sup>3</sup> ausgeführt in Edelstahl bei ca. 250 T€. Darin sind enthalten: Behälterkorpus, Antrieb, Rohrleitungsbau, umgebene Arbeitsbühne und Elektrik/Steuerung. Auf die produktberührenden Teile entfallen ungefähr 100 T€. Eine Ausführung dieser Teile in korrosionsbeständigen Titan hätte, nach derzeitigen Weltmarktpreisen, eine Kostenerhöhung um den Faktor 5 zur Folge. Demnach ließen sich bei der Integration einer Elektrodialyseanlage zur Eliminierung des Salzes anlagenseitig ca. 500 T€ einsparen. Diese ökonomischen Einsparungen gehen einher mit entsprechend reduzierten Umweltbelastungen bei der Gewinnung, Verarbeitung und Einsatz von Titan als Apparatewerkstoff vs. Edelstahl.

Die potentielle Umweltentlastung aufgrund eines verminderten Energiebedarfs für die Eindampfung basiert auf einer Reduzierung des Dampfbedarfs um ca. 3,8 t Heizdampf je Batch, s. AP 4.7.



Je nach eingesetztem Energieträger zur Erzeugung des Heizdampfes entspricht dies einer CO<sub>2</sub>-Einsparung von 0,76 t CO<sub>2</sub>/Batch bei Einsatz von Öl bzw. 1,26 t CO<sub>2</sub>/Batch bei Einsatz von Erdgas.

#### 4.9 AP9: Ableitung eines allgemeinen Vorgehens bei der Integration von einer ED in Prozesse zur Umweltentlastung

Die Integration einer Elektrodialyse in ein ausgeübtes Verfahren erfordert – wie hier am Beispiel einer Salzausschleusung verfolgt – ein zweistufiges experimentelles Vorgehen. Im Labormaßstab wird die prinzipielle Eignung der ED zur Erfüllung der Verfahrensfunktion überprüft. Dies bezieht sich auf die gewünschte Ausschleusung der Störkomponenten bei gleichzeitiger hinreichender Rückhaltung der Wertkomponente, hier der Aminosäure. Geht eine Salzabreicherung mit einem zu hohen Permeatfluss der Wertkomponente einher, mindert dies die Ausbeute bzgl. der Wertkomponente und damit letztlich die potentielle Wirtschaftlichkeit des ED-Einsatzes. Kann im Labormaßstab eine prinzipielle Eignung der ED festgestellt werden, müssen in einem zweiten Skalierungsschritt die Trennleistung, der Permeatfluss sowie die Standzeit/Integrität der Membran über einen längeren Zeitraum getestet werden. Während die Laboruntersuchungen ggf. noch mit synthetischen Gemischen durchgeführt werden können, müssen diese Langzeittests mit der originalen Produktlösung, idealerweise im Bypass zur Produktionsanlage, durchgeführt werden. Als Ergebnis werden die im Dauerbetrieb erzielbare Trennleistung bzw. Selektivität und Permeatfluss gewonnen. Erstere definiert den Wertproduktverlust bei Einhaltung der geforderten Salzabreicherung, zweiter die erforderliche Membranfläche für die vorgesehene Kapazität. Im Grenzfall muss angenommen werden, dass die Membran unmittelbar nach der Dauer des Langzeittests gereinigt oder – worst case – ersetzt werden muss. Ebenso können Phänomene wie eine Belegung, Verblockung, Fouling der Membran erkannt werden. Eine evtl. erkannte Reinigungsnotwendigkeit hat Auswirkungen auf die Wahl der Bauweise des Membranmoduls. Ist eine regelmäßige Reinigung, z. B. durch Strömungsumkehr, notwendig, ist zu prüfen, in wie weit dadurch die initiale Trennleistung und Permeatfluss wiederhergestellt werden können oder ob mit einem graduellen Performanceverlust mit zunehmenden Reinigungszyklen zu rechnen ist.

Die Ergebnisse der Langzeittests erlauben letztlich eine Abschätzung der zu erwartenden Wirtschaftlichkeit der ED. In dem hier durchgeführten Projekt konnte dies leider letztlich nicht geklärt werden, wenn auch die prinzipielle Eignung der ED zur Entsalzung der Aminosäurelösung auch für Realgemische gezeigt werden konnte.

## 5 Diskussion

Ziel des Projekts war es, die Anwendbarkeit der Elektrodialyse für das gestellte Problem zu untersuchen und durch eine Pilotanlage zu belegen. Die gewonnenen Ergebnisse sind als positiv zu bewerten und das Vorgehen hat sich bewährt, auch wenn kein finaler Nachweis der Wirtschaftlichkeit geführt werden konnte. Entsprechend ist an der Strategie festzuhalten, um eine spätere Umsetzung doch noch zu ermöglichen. Die Zusammenarbeit der Kooperationspartner gestaltete sich sehr gut. In bilateralen Treffen wurden die jeweils erzielten Ergebnisse besprochen und mögliche Umsetzungen diskutiert. Beide Partner streben an, die Zusammenarbeit auf diesem Gebiet fortzusetzen.

## 6 Öffentlichkeitsarbeit

Die erzeugten Ergebnisse werden zum einen von der Amino GmbH zur Überarbeitung der bestehenden Prozesse genutzt. Eine praktische Umsetzung ist vorgesehen, sobald die positiven Ergebnisse anhand der Pilotanlage bestätigen werden. Die geplanten Umstrukturierungen sind mit einer sofortigen Umweltentlastung verbunden.

Zum wurden die Ergebnisse durch die TU Braunschweig einem wissenschaftlichen Publikum präsentiert. Ein entsprechender Beitrag wurde auf dem Jahrestreffen 2019 der ProcessNet Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik und Membrantechnik vorgestellt. Daneben ist geplant, die Ergebnisse in nationalen und internationalen Fachzeitschriften zu veröffentlichen.

## 7 Fazit

Die in dem Kooperationsprojekt erzielten Ergebnisse sind als positiv zu bewerten. Die prinzipielle Eignung der Elektrodialyse zur selektiven Entsalzung wässriger Aminosäurelösungen konnte auch für Realgemische gezeigt werden. Auftretende Probleme konnten schnell beseitigt werden. Eine Übertragung ins industrielle Umfeld erscheint möglich. Die Projektpartner Amino GmbH und ICTV werden dieses Ziel in weiteren nachfolgenden kooperativen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten weiter verfolgen.

## 8 Literaturverzeichnis

- [Carta und Tola, 1996] **R. Carta, G. Tola:** *Solubilities of L-Cystine, L-Tyrosine, L-Leucine, and Glycine in Aqueous Solutions at Various pHs and NaCl Concentrations*, J. Chem. Eng. Data, 1996, 41, 414-417
- [ChemSpider, 2018] **Internetquelle:** *Onlinedatenbank*, Abruf 2018
- [Huschka, 2018] **H. Huschka:** Mündliche Aussage, Hescon GmbH – Hersteller ED-Anlage
- [Li, 2019] **Y. Li:** *Integrationsstrategien für eine Elektrodialysestufe in einen Herstellungsprozess für pharma-grade Aminosäure*, Masterarbeit, ICTV, TU Braunschweig
- [Wikipedia, 2018] **Internetquelle:** Wikipedia, „Artikel Aminosäuren“, Abruf 2018

**BETRIEBSPARAMETER****Stackdaten:**

Stack:	Typ 100
Effektive Membranfläche:	100 cm <sup>2</sup> pro Membran
Anzahl Zellpaare:	20
Membranen:	20 Stk. Anionentauschermembran 21 Stk. Kationentauschermembranen
Spacer:	einteilig, Silikon / PES

**Betriebsparameter:**

Für die Entsalzung gelten folgende maximal zulässigen Einstellwerte für Gleichstrom und Gleichspannung:

**Maximale Stromdichten bei konventioneller Elektrodialyse:**

Sehr hohe Leitfähigkeit der Medien:	35 mA/cm <sup>2</sup> effektiver Membranfläche = 3,5 A
Mittlere Leitfähigkeiten (> 10 mS/cm)	20 mA/cm <sup>2</sup> effektiver Membranfläche = 2,0 A
Kleine Leitfähigkeiten (< 2 mS/cm)	5 mA/cm <sup>2</sup> effektiver Membranfläche = 0,5 A
Maximale Spannung:	1,5 V / Zellpaar

**Maximale Stromdichte bei bipolarer Elektrodialyse:**

80 mA/cm<sup>2</sup> effektiver Membranfläche = 8,0 A

Maximale Betriebstemperatur: 39 °C

Data sheet module type 320 (quadro)

application	: electro dialysis demo unit
module type	: 320 quadro
membrane packages	: 1
membranes	: FumaTech FKS, FumaTech FAS
number of membranes	: FKS :41; FAS :40
active cells (cell pairs)	: 40
membrane area effective (Faraday)	: 1,28 m <sup>2</sup> ( 40 x 0,032 m <sup>2</sup> ) - 2,592 overall
spacers	: 270 µm PES / silicon
number of spacers	: 82 (including 2 end-spacers)
recommended flow rate	: 200 l/h (diluate, concentrate) – 3 cm/s
electrode rinse	: adjust flow to reach same pressure as in other loops
electrodes	cathode: stainless steel anode: titanium/mixed oxides
max. temperature recommended	: max. 50°C (membrane stability)
pH	: 1 – 10
torque	: 10 Nm
voltage	: depending on application
current	: depending on application ( ! use suitable cable diameter / check for heat development / provide good contact to electrodes ! )
pressure range	: 0,2 – 1,0 bar
pressure difference between compartments	: max. 0,2 bar
prefiltration	: 10 µm PP cartridge filter recommended
operation mode	: not suitable for reversing polarity