

## Maischprozesssimulation – Modellbasierte Unterstützung bei der Entwicklung, Führung und Überwachung der Depolymerisation von Naturpolymeren am Beispiel des Maischprozesses

|                              |  |
|------------------------------|--|
| <b>Koordinierung:</b>        | Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn   |
| <b>Forschungsstelle I:</b>   | Technische Universität München<br>Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW<br>Lehrstuhl für Verfahrenstechnik disperser Systeme<br>Prof. Dr. Petra Först (kommiss.)/Prof. Dr. Karl Sommer/<br>Dipl.-Ing. Simon Henke |
| <b>Forschungsstelle II:</b>  | Technische Universität München<br>Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW<br>Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik<br>Prof. Dr. Heiko Briesen/M. Sc. Christoph Kirse  |
| <b>Forschungsstelle III:</b> | Technische Universität München<br>Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW<br>Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie<br>Prof. Dr. Thomas Becker/Dr. Martina Gastl   |
| <b>Industriegruppen:</b>     | Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e.V., Berlin<br>VDMA - Fachverband Nahrungsmittel- und Verpackungsmaschinen e. V.,<br>Frankfurt  |
|                              | Projektkoordinator: Dr. Erika Hinzmann<br>Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e.V., Berlin   |
| <b>Laufzeit:</b>             | 2011 – 2014  |
| <b>Zuwendungssumme:</b>      | € 927.900,--<br>(Förderung durch BMWi via AiF/FEI)   |

### Ausgangssituation:

Viele grundlegende Prozesse und Verfahrensschritte der Biowissenschaften bestehen aus der Kombination von Lösungsvorgängen suspendierter Feststoffe und dem Abbau natürlicher Makromoleküle. Im Bereich der Lebens- und Futtermittelindustrie und der Biotechnologie basieren diese zumeist auf enzymkatalysierten Spaltungsvorgängen. Die grundlegenden Prozesskausalitäten sind in all diesen Anwendungsfällen meist vergleichbar und auf die partikuläre Lösung des in der Regel dispersen Rohstoffs (z. B. Malz, Mehl, Pulver) und einer gekoppelten Stofftransport-Stoffreaktions-Prozesskaskade zurückzuführen. Sie sind maßgeblich von der prozess- und substratabhängigen Aktivität eines Enzyms und von den einflussnehmenden Stofftransportvorgängen aus den jeweiligen Einzelpartikeln in

der entsprechenden Suspension bedingt. Beispiele dafür sind die lipolytische Aktivität in einem Waschvorgang, der HFCS-Herstellung aus Maisschrot, die enzymatische Spaltung von Lignin während der Holzveredelung, die enzymkatalysierte Proteindenaturierung in der Lederveredelung, die Polymerhydrolyse bei der Biogaserzeugung oder Bioethanolherstellung oder aber der Maischprozess bei der Getränkeherstellung.

Vor diesem Hintergrund erklärt sich, dass bei enzymkatalysierten Depolymerisationsvorgängen in den verschiedenen Anwendungen nicht nur technologische Größen zu betrachten sind, sondern immer das Gesamtsystem von Lösungsvorgängen, Enzymkinetik und Stofftransportphänomenen gekoppelt zueinander untersucht werden muss. Die Auswirkung dieser stark verflochtenen Kaskade auf die Auslegung und das Ver-

ständnis einer Prozesstechnologie, in der gerade nicht die Einzelphänomene von Bedeutung sind, ist ohne eine modellbasierte Betrachtung nicht möglich.

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines Analyse- und Auslegungswerkzeuges, das die Zusammenhänge der molekülgrößenabhängigen Enzymkinetiken und des Stofftransports der Reaktanten in einem populationsdynamischen Modell in der Weise zur Verfügung stellen kann, dass der Abbau von Polysacchariden zielgenau über Prozesstrajektorien nachgebildet werden kann. Als zu untersuchender Beispielprozess wurde die Stärkedepolymerisation während des Maischprozesses gewählt.

#### **Forschungsergebnis:**

Im Rahmen des Projektes wurde die Stärkedegradation sowohl über die molekülgrößenabhängigen Enzymkinetiken sowie über den Stofftransport der Reaktanten untersucht und ein populationsdynamisches Modell für die Enzymkinetiken des Stärkeabbaus entwickelt. Zudem wurden in Maisch- und Brauversuchen praxisnahe Temperatur-Zeit-Profile in realen Matrixsystemen (Gerstenmalzmaische) überprüft und deren Einfluss auf die Stärkedegradation untersucht, um eine Übertragung und Anwendbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen.

Bei den Untersuchungen zum Einfluss von Stoffübertragungsprozessen auf den enzymatischen Stärkeabbau konnte gezeigt werden, dass die Verkleisterungsreaktionen die Wasseraufnahme sowie die Stärkopolymerfreisetzung, mit den Gesetzmäßigkeiten der Stoffübertragung beschrieben werden können. Um ein prädiktives mechanistisches Modell des enzymatischen Stärkeabbaus zu generieren, war es notwendig, die am Stärkeabbau beteiligten Stoffübertragungsmechanismen zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck wurden die notwendigen Diffusionskonstanten experimentell ermittelt. Die Widerstandslage der Stoffübertragung konnte zweifelsfrei am primären Stärkepartikel ausgemacht werden. Maßnahmen zur Intensivierung der konvektiven Stoffübertragung in der fluiden Phase der Stärkesuspension sind vernachlässigbar. Gleiches gilt für die Zerkleinerung des Rohstoffs. Lediglich eine Zerkleinerung der Stärkeprimärpartikeln wäre zielführend, diese ist jedoch mit den in Brauereien üblichen Zerkleinerungsmaschinen nicht umsetzbar.

Mit den erzielten Ergebnissen konnte ein erhöhter Detaillierungsgrad des entwickelten Modells

erreicht werden, wodurch der enzymatische Stärkeabbau detaillierter beschrieben werden konnte. Das im Rahmen des Forschungsvorhabens entwickelte populationsdynamische Modell zur Beschreibung der Entwicklung der Kettenlängenverteilung für Stärke beruht auf Literaturdaten zu den Wirkungsmechanismen der drei wichtigsten Enzyme ( $\alpha$ -Amylase,  $\beta$ -Amylase und Grenz-Dextrinase) und den Prozessparametern (pH-Wert, Ionenkonzentration und Temperatur). Experimentell konnte bewiesen werden, dass z.B. die Abhängigkeit der Aktivität von  $\alpha$ -Amylase im pH-Wertbereich von 3 - 9 hervorragend mit den Daten übereinstimmt. Diese Populationsbilanz kann als Basis für eine modellbasierte Regelung und Optimierung dienen und in der Praxis Anwendung finden. Für unverzweigte und verzweigte Stärke wurde je eine numerische Methode weiterentwickelt. Somit kann der Abbau basierend auf dem vorliegenden Modell gut und schnell berechnet werden. Für kurzkettige und unverzweigte Saccharide ist die entwickelte Methode rund 1.000 mal schneller als die kinetische Monte-Carlo-Methode. Es steht damit ein bedienerfreundliches Werkzeug für den Abbau von unverzweigter Stärke zur Verfügung. Eine durchgeführte Identifizierbarkeitsstudie und Parameterschätzungen aus experimentellen Daten deuten darauf hin, dass die Parameter durch wenige Messungen ( $<10$ ) der Kettenlängenverteilung bestimmbar sind. Dies ist eine deutliche Verbesserung gegenüber den derzeitigen Verfahren, die ca. 5 Zeitverläufe für ungefähr 10 monodisperse Anfangszustände benötigen.

Die Enzymkinetik des Stärkeabbaus (Amylolyse) der einzelnen amylytischen Enzyme in reiner Stärke systematisch über die Molmassenbestimmung der Stärkeabbauprodukte zu erfassen, erwies sich im Projektverlauf als nicht umsetzbar. Somit wurde der Versuchsaufbau um die Erfassung von Temperatur-Zeit-Profilen in realen Matrixsystemen (Gerstenmalzmaische) und deren Einfluss auf die Stärkedegradation verstärkt. Mit den Ergebnissen ist es möglich, eine Anpassung der Stärkedegradation über die Maischparameter (Zeit und Temperatur, Maischverfahren) vorzunehmen sowie die Lösungseigenschaften des Malzes (Eiweißlösungsgrad) und somit den Stärkeabbau gezielt zu steuern. Erstmals konnte dies auch anhand der Molekülgrößenverteilung der Stärkeabbauprodukte mittels AF4-Methode analytisch erfasst und dargestellt werden. Die Molekulargewichtsverteilung (Stärkedegradationsprodukte) der resultierenden Biere ist maßgeblich abhängig von der verwendeten Einmaischtemperatur sowie von der Rohstoffquali-



tät (Malzlösung). Unabhängig von der proteolytischen Malzlösung steigt bei Anwendung eines Hochkurzmaisverfahrens (Einmischtemperatur von 63 °C) gegenüber Einmischtemperaturen von 45 °C bzw. 55 °C die Molekulargewichtsverteilung der Biere signifikant an. Das Gesamtniveau der Molekulargewichtsverteilung des Bieres liegt bei Einsatz eines unterlöstes Malzes (Eiweißlösungsgrad 36 %) deutlich höher als bei einem Eiweißlösungsgrad von 41%. Der Grad der Kornlösung und das über die Prozessführung eingestellte Polysaccharidspektrum zeigten großen Einfluss auf die resultierenden Biermerkmale (vor allem auf die Vollmundigkeit).

Unter Berücksichtigung aller erarbeiteten Ergebnisse bestätigt sich die Hypothese, dass bei enzymkatalysierten Depolymerisationsvorgängen in den verschiedenen Anwendungen nicht nur technologische Größen zu betrachten sind, sondern immer das Gesamtsystem von Lösungsvorgängen, Enzymkinetik und Stofftransportphänomenen gekoppelt zueinander untersucht werden muss. Die dargelegte modellbasierte Betrachtung der Einzelphänomene und die dazu erzielten experimentellen Ergebnisse ermöglichen ein detaillierteres Verständnis der Prozesstechnologie. Die Komplexität der experimentellen Erfassung von Enzym-Substrat-Reaktionen macht weitere Forschung im Bereich der Enzymkinetik notwendig. Jedoch steht der Implementierung zukünftiger Forschungsergebnisse in das entwickelte Modell und der Kopplung an die Erkenntnisse zur Stoffübertragung nichts im Wege.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Der Maischprozess konnte bis dato in seinem Ablauf weder berechnet noch inline kontrolliert werden. Das erarbeitete Simulationsmodell kann als Basis für eine modellbasierte Regelung und Optimierung des Stärkeabbaus im Maischprozess dienen. Eine Weiterentwicklung des Modells eröffnet die Möglichkeit der Prozessbeeinflussung und erlaubt eine individuelle Führung einzelner Sude oder Rohstoffchargen, um den Maischprozess in wirtschaftlicher Weise zu gestalten. Weiterhin konnten wichtige Erkenntnisse bezüglich der Beeinflussungsmöglichkeiten der in Verbindung mit dem enzymatischen Abbau auftretenden Stofftransportprozesse erarbeitet werden. Damit lassen sich beispielsweise energieintensive Zerkleinerungsprozesse, die dem Maischen vorangehen, optimieren. Dieses Wissen kann auch in anderen Wirtschaftsbereichen bzw. für ähnliche Prozesse der Biowissen-

schaften Anwendung finden. Erkenntnisse zur Stärkeverkleisterung, die für den enzymatischen Abbau essentiell ist, versprechen eine Optimierung der Temperatur-Zeit-Profile beim Maischen insbesondere bei schwankenden Rohstoffqualitäten.

Letztendlich konnten aufgrund der Reproduzierbarkeit des Messsystems, bedingt durch das ungenügende In-Lösung-Bringen der reinen Stärke sowie durch die enorme Reaktionsgeschwindigkeit des enzymatischen Stärkeabbaus von < 1 min., sobald die Stärke gelöst vorliegt, nur bedingt Temperatur-Zeit-Profile der Enzymkinetik der einzelnen amylolytischen Enzyme erfasst werden. Hierfür bedarf es weiterer Forschungsaktivitäten. Im Rahmen des Projektes konnten jedoch erfolgreich Temperatur-Zeit-Profile in realen Matrixsystemen (Gerstenmalzmaische) und deren Einfluss auf die Stärkedegradation untersucht werden. Mit den Ergebnissen können eine Anpassung der Stärkedegradation über die Maischparameter (Zeit und Temperatur) sowie die Lösungseigenschaften des Malzes (Eiweißlösungsgrad) erfolgen und somit der Stärkeabbau gezielt gesteuert werden. Zudem wurde eine neue Methodik zur Erfassung der Molekülgrößenverteilung der Stärkeabbauprodukte in Maische und Bier erarbeitet, die direkt in der Praxis Anwendung finden kann. Durch das über die Prozessführung eingestellte Polysaccharidspektrum kann die Bierqualität deutlich beeinflusst bzw. verbessert werden (vor allem die Vollmundigkeit). Das erarbeitete populationsdynamische Modell kann auch für die erhaltene Datenbasis des enzymatischen Abbaus in natürlicher Matrix genutzt und bestätigt werden. Die Ergebnisse sowie die erarbeitete Messmethode (AF4/aFFFF) zur Erfassung der Molekülgrößenverteilung in Maische und Bier können direkt in der Praxis angewandt werden.

Die Ergebnisse erlauben es der Brauwirtschaft, über eine Optimierung der Rezeptur bzw. eine Anpassung der Technologie deutliche Qualitätsverbesserungen zu erzielen und ggf. den Prozess wirtschaftlicher zu steuern.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2014.
2. Kirse, C. und Briesen, H.: Numerical solution of mixed continuous-discrete population balance models for depolymerization of branched polymers. *Comp. Chem. Eng.* 73, 154-171 (2015).

3. Kirse, C., Spaunhorst, P. und Briesen, H.: Simulation der enzymatischen Depolymerisation von linearen Polysacchariden. Chem. Ing. Tech. 86, 1384 (2014).
4. Rübsam, H., Gastl, M. und Becker, T.: Influence of the range of molecular weight distribution of beer components on the intensity of palate fullness. Eur. Food Res. Technol. 236, 65-75 (2013).
5. Rübsam, H., Gastl, M. und Becker, T.: Determination of the influence of starch sources and mashing procedures on the range of the molecular weight distribution of beer using field-flow fractionation. J. Inst. Brew. 119, 139-148 (2013).
6. Weber, S. und Briesen, H.: Simulation der Stärkehydrolyse mittels kinetischer Monte-Carlo Simulationen. Chem. Ing. Tech. 82, 1207 (2012).
7. Weber, S., Mathmann, K. und Briesen, H.: Virtuelle Maische: Mechanistische Simulation der Stärkehydrolyse. Der Weihenstephaner, 142-146 (2012).
8. Rübsam, H., Krottenthaler, M., Gastl, M. und Becker, T.: An overview of separation methods in starch analysis: The importance of size exclusion chromatography and field flow fractionation. Starch/Stärke 64, 683-695 (2012).

**Weiteres Informationsmaterial:**

Technische Universität München,  
Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW  
Lehrstuhl für Verfahrenstechnik  
dispenser Systeme  
Am Forum 2, 85350 Freising  
Tel.: +49 8161 71-3289  
Fax: +49 8161 71-4242  
E-Mail: k.sommer@bl.tum.de/voigt@tum.de

Technische Universität München  
Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW  
Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik  
Weihenstephaner Steig 23, 85354 Freising  
Tel.: +49 8161 71-5383  
Fax: +49 8161 71-4510  
E-Mail: briesen@wzw.tum.de

Technische Universität München  
Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW  
Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie  
Weihenstephaner Steig 20, 85354 Freising  
Tel.: +49 8161 71-3262  
Fax: +49 8161 71-3883  
E-Mail: thomas.becker@wzw.tum.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn  
Tel.: +49 228 3079699-0  
Fax: +49 228 3079699-9  
E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via:

