

# **Heterogene Prozesse am Beispiel der Verbrennung fester Stoffe und der Kristallisation aus Lösungen**

## **Habilitationsschrift**

von Dr. rer. nat. Heike Lorenz  
geb. am 17. 11. 1964 in Hasselfelde/Harz

zur Verleihung des akademischen Grades

**Doktor rerum naturalium habilitatus/habilitata**  
**(Dr. rer. nat. habil.)**

genehmigt von der Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg am 06. 07. 2004

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Rau

Prof. Dr.-Ing. habil. A. Seidel-Morgenstern

Prof. Dr. rer. nat. habil. A. König

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Chemischen Institut der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg und am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme in Magdeburg.

In der Abteilung Technische Chemie/Verbrennung, geleitet von Herrn Professor Helmut Rau, beschäftigte ich mich mit physikalisch-chemischen und chemisch-technischen Problemen der Verbrennung. Ziel war es, experimentell und theoretisch einen Beitrag zum besseren Verständnis der komplizierten Vorgänge bei heterogenen Gas/Feststoff-Umsetzungen am Beispiel der Verbrennung und der Vergasung zu leisten und in diesem Zusammenhang zur Erweiterung der Messmöglichkeiten (im Sinne einer In-situ-Sensorik) beizutragen. Im Vordergrund stand die Charakterisierung des Abbrandverhaltens fester Stoffe, d. h. relevanter fester Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffe. Die Arbeiten waren experimentell auf die Untersuchung des Verbrennungsverhaltens unter praxisnahen Bedingungen ausgerichtet. Sie beinhalteten die Entwicklung von gaspotentiometrischen Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren, die es erlauben, in situ und unabhängig vom eingesetzten Brennstoff (fest, flüssig, gasförmig), im Labor- und Technikumsmaßstab sowie unter technischen Feuerungsbedingungen, Aussagen zum Abbrandverhalten, zur Brennstoffreaktivität, zum Luft-Brennstoff-Verhältnis, zur Struktur der Wirbelschicht (Blasen- und Emulsionsphase) sowie zu flammenspezifischen Größen abzuleiten.

Die Arbeiten zur Feststoffverbrennung wurden in jeweils zwei Projekten von der DFG (Schw 492, Ra 661) und der Europäischen Kommission (JOU2-CT93-0331, JOR3-CT98-0212) gefördert. Verschiedene Mitarbeiter trugen im Rahmen ihrer Promotionsarbeiten zum Fortschreiten und Gelingen der Forschungsaufgaben bei (Dr. R. Borghardt, Dr. K. Tittmann, Dr. M. Kleindienst, Dr. E. Schotte). Die intensiven Diskussionen im Labor und bei Arbeitsbesprechungen, sowie die stets gute und enge Zusammenarbeit innerhalb der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Rau ermöglichten eine produktive und erfolgreiche Arbeitsatmosphäre. Dafür möchte ich mich bei allen Kollegen der Abt. Technische Chemie/Verbrennung des Chemischen Instituts bedanken. In dieser Zeit schätzte ich besonders die interdisziplinäre Zusammensetzung der Forschungsgruppe aus Naturwissenschaftlern und Ingenieuren verschiedener Fachrichtungen. Nur auf diese Weise können komplexe Probleme auf dem Gebiet der Technischen Chemie als Bindeglied zwischen Chemie (stofflichen Prozessaspekten) und Verfahrenstechnik (vorwie-

gend methodischen und reaktionstechnischen Prozessaspekten) fachübergreifend gelöst werden. Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor H. Rau für die stete aktive Unterstützung der Arbeiten, die zahlreichen anregenden Diskussionen, die tatkräftigen Ideen beim experimentellen Arbeiten und die Möglichkeit, unter seiner Leitung arbeiten zu können.

Ende 1998 begann ich meine Tätigkeit am neugegründeten Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme in der Fachgruppe Physikalisch-Chemische Grundlagen der Prozesstechnik, geleitet von Herrn Professor Andreas Seidel-Morgenstern. Der Aufbau einer Arbeitsgruppe, die sich mit physikalisch-chemischen und verfahrenstechnischen Problemen von Kristallisationsprozessen im Hinblick auf nicht-lineare und komplexe Phänomene befasst, stellte einen besonderen Reiz dar. Die Arbeitsgebiete erstrecken sich derzeit auf Untersuchungen zur Trennung verschiedener Stoffsysteme aus dem Bereich der Feinchemikalien und Pharmazie durch Kristallisation. Ein Konzept zur Kopplung von Chromatographie und Kristallisation zwecks Steigerung der Produktivität von bisher chromatographiebasierten Trennungen unter Mitwirkung von Industriepartnern wird in einem dreijährigen Projekt durch das BMBF gefördert (FKZ: 03C0319C). Laufende Promotionsarbeiten beziehen sich auf die Bestimmung und Beschreibung von binären und ternären fest/flüssig-Phasengleichgewichten, die Ermittlung kristallwachstumskinetischer Größen, die Entwicklung verschiedener Konzepte zur Racemattrennung unter Mitwirkung von Kristallisationsverfahren (Hybridprozesse, „Bevorzugte“ Kristallisation) sowie den Einsatz innovativer Messtechniken zur Bestimmung kristallisationsrelevanter Parameter. Allen Kollegen, die am Fortgang und Erfolg der Forschungsarbeiten beteiligt sind, danke ich in diesem Rahmen.

Herrn Professor A. Seidel-Morgenstern, dem Leiter der Fachgruppe Physikalisch-Chemische Grundlagen der Prozesstechnik am MPI, danke ich recht herzlich für die stets gewährte Unterstützung bei den Forschungsarbeiten und die Möglichkeit, selbstständig eine Arbeitsgruppe und ein neues Forschungsfeld aufbauen zu dürfen.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Professor Ernst Dieter Gilles, während der Erstellung dieser Arbeit Geschäftsführender Direktor des Max-Planck-Instituts, für das stete Interesse am Fortgang der Arbeiten und die Ermunterung zur Durchführung der Habilitation.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Eltern für die entgegengebrachte Geduld und dauerhafte Unterstützung bedanken.

Die vorliegende Habilitationsschrift hat kumulativen Charakter. In einem ersten Teil werden die Arbeiten zusammenfassend vorgestellt und diskutiert. Der zweite Teil enthält Kopien ausgewählter Publikationen, die wesentliche Ergebnisse der Habilitationsschrift in detaillierterer Weise darstellen.

Magdeburg, im August 2003

Heike Lorenz

## Inhaltsverzeichnis

<b>TEIL 1 Zusammenfassende Darstellung der Arbeiten</b> .....	VI
<b>Symbolverzeichnis</b> .....	VII
<b>1 Einleitung</b> .....	1
<b>2 Verbrennung und Kristallisation als heterogene Prozesse</b> .....	5
2.1 Typen heterogener Systeme – Einordnung von Verbrennung und Kristallisation .....	5
2.2 Makro- und Mikrokinetik heterogener fest/fluid-Prozesse .....	7
2.3 Eigenschaften und Beschreibung von fest/fluid-Reaktionen als partikuläre Prozesse .....	10
2.4 Schlussfolgerungen und Problemstellung .....	13
<b>3 Verbrennung und Vergasung fester Stoffe</b> .....	15
3.1 Einleitung .....	15
3.2 Verwendete Reaktoren und Reaktionsbedingungen .....	18
3.3 Gaspotentiometrische Methode mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren zum Einsatz in der Verbrennungsforschung .....	24
3.4 Abbrandverhalten fester Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffe unter Verbrennungs- und Vergasungsbedingungen .....	29
3.5 Modellbildung zur Bestimmung brennstoffspezifischer makro- kinetischer Parameter .....	34
3.6 Oberflächenstruktur des Feststoffs und Reaktivität .....	40
<b>4 Kristallisation aus Lösungen</b> .....	46
4.1 Einleitung .....	46
4.2 Fest/flüssig-Phasengleichgewichte als Grundlage kristallisations- basierter Verfahren zur Trennung chiraler Systeme .....	50
4.3 Alternative Methoden zur Bestimmung von Löslichkeitsgleich- gewichten .....	58
4.4 Online-Monitoring von Kristallisationsprozessen und Ermittlung kinetischer Parameter .....	63
4.5 „Bevorzugte“ Kristallisation zur Gewinnung von reinen Enantiomeren	68
4.6 Hybridprozess aus Chromatographie und Kristallisation zur effektiven Enantiomerentrennung .....	72

<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	77
<b>6 Literaturverzeichnis</b> .....	81
<b>TEIL 2 Publikationen zu ausgewählten Ergebnissen</b> .....	97
<b>Überblick</b> .....	98
1. Gas-potentiometric method with solid electrolyte oxygen sensors for the investigation of combustion	
2. A new method for investigating the combustion behaviour of solid fuels in FBC	
3. The role of char surface structure development in pulverized fuel combustion	
4. Investigating Gasification Processes of Solid Fuels by in situ Gaspotentiometric Oxygen Probes	
5. Enantiomeric Mandelic Acid System – Melting Point Phase Diagram and Solubility in Water	
6. Solubility Equilibria in Chiral Systems and Their Importance for Enantioseparation	
7. Solubility Measurement Using Differential Scanning Calorimetry	
8. Determination of crystallization relevant data for enantioseparation purposes	
9. Coupling of simulated moving bed chromatography and fractional crystallisation for efficient enantioseparation	

## **TEIL 1 Zusammenfassende Darstellung der Arbeiten**

## Symbolverzeichnis

a	-	Redoxverhältnis
$A_{\text{BET}}$	$\text{m}^2/\text{g}_{\text{wf}}$	Spezifische Oberfläche (bez. auf wasserfreien Zustand)
b	-	Erweiterungsfaktor im $\text{CO}_2$ -Bilanzmodell
$c_{\text{F}}^{\text{Rac}}$	g/l	Racematkonzentration im Feed
$c_i$	$\text{mol}/\text{m}^3$ , Vol.%	Konzentration der Komponente i
$d_{\text{p}}$	m	Partikeldurchmesser
$\bar{d}_{\text{Pore}}$	m	mittlerer Porendurchmesser
ee	-, %	Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess)
$E_{\text{A, eff}}$	J/mol	„scheinbare“ Aktivierungsenergie
$H^{\text{L}}$	J	beim Lösevorgang aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge
$k_{\text{eff}}, k'_{\text{eff}}$	1/s	effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
$k_{\text{rel}}$	-	relativer Reaktivitätswert
$K_{\text{p}}$	variabel	konventionelle Gleichgewichtskonstante bei konstantem Druck ( $K_{\text{p}} = \prod (p_i^{V_i})_{\text{eq}}$ )
m	kg	Masse
n	mol	Stoffmenge
$\dot{n}$	mol/s	Molenstrom
p	Pa	Gesamtdruck
$p_i$	Pa	Partialdruck der Komponente i im Gleichgewicht
$p_{\text{sat}}$	Pa	Sättigungsdampfdruck
PR	$\text{g}/\text{h}/\text{l}_{\text{stationäre Phase}}$	Produktivität der chromatographischen Trennung
PUR	%	Reinheit
S	Ma.%	Löslichkeit
t	s	Zeit
$t_{\text{b}}$	s	Brennzeit
T	K	Temperatur
$T_{\text{e}}$	K	eutektische Temperatur
$T_{\text{f}}$	K	Schmelztemperatur
$T_{\text{off}}, T_{\text{Peak}}$	K	Peak-Offset- und Peakmaximumtemperatur in der DSC-Kurve

$T_{\text{sat}}$	K	Sättigungstemperatur
$U_{\text{eq}}$	V	Gleichgewichtszellspannung
$\dot{V}$	$\text{m}^3/\text{s}$	Volumenstrom
w	-	Massenanteil/-bruch
x	-	Molanteil/Molenbruch
$x_e$	-	eutektische Zusammensetzung in Molanteilen
X	-	Umsatzgrad
y	mol	Anteil CO in der Gasphase im CO <sub>2</sub> - Bilanzmodell
$\alpha_{589}^T$	°	Drehwinkel, gemessen bei einer Temperatur T unter Verwendung von Licht der Wellenlänge 589 nm (Na-D-Linie)
$\Delta c$	Ma. %	Übersättigung
$\Delta c_{\text{max}}$	Ma. %	maximal mögliche Übersättigung/Breite des metastabilen Bereichs
$\Delta_f H_e$	J/mol	Schmelzenthalpie des eutektischen Anteils in binären Mischungen (abgeleitet aus der DSC-Kurve)
$\Delta_L H_{\infty}$	J/mol	partielle molare Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung
$\Delta_R H_{298}$	J/mol	molare Standardreaktionsenthalpie bei 298,15 K und 101,325 kPa
$\Delta T_{\text{max}}$	K	maximal mögliche Übersättigung/Breite des metastabilen Bereichs
$\Delta T_0$	K	Anfangsübersättigung
$\lambda$	-	Luftzahl
$\nu_i$	-	stöchiometrischer Koeffizient
$\rho$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Dichte

### Indizes

i	Zählvariable
Lös.	Lösung
MW	Mittelwert
WS	Wirbelschicht
0	Anfangswert
(+), (-)	(+)- bzw. (-)-Enantiomer

Abkürzungen

A	Fläche über der Vergasungskurve im CO <sub>2</sub> -Bilanzmodell
Bsp.	Beispiel
D-/L-Thr	D-Threonin bzw. L-Threonin
E	Eutektikum
eq	equilibrium
FBRM	Focussed Beam Reflectance Measurement (Laserrückstreusonde, Lasentec <sup>®</sup> )
FRR	Fallrohrreaktor
g	gasförmig (Aggregatzustand)
GPAA	Gaspotentiometrische Abbrandanalyse
HOK	Herdofenkoks
IPFR	Isothermal Plug Flow Reactor
l	flüssig (Aggregatzustand)
(+)-/(-)-MS	(+)-/(-)-Enantiomer der Mandelsäure
(±)-MS	racemische Mandelsäure
(O <sub>2</sub> )-FE-Sonde	Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde
R	Reaktion
s	fest (Aggregatzustand)
SLE	Solid/Liquid Equilibria
SMB	Simulated Moving Bed Chromatography (Simulierte Gegenstromchromatographie)
STP	Normzustand (273 K, 101,325 kPa) (aus dem Englischen)
ZWSF/ZWSF100	Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung, Innendurchmesser 100 mm

## 1 Einleitung

Heterogene Prozesse sind dadurch gekennzeichnet, dass sie in verschiedenen Phasen ablaufen. Dabei spielt die Phasengrenzfläche als Reaktionsort eine besondere Rolle. Die weitaus größte technische Verbreitung haben dabei Vorgänge an der Grenzfläche zwischen einer festen und einer fluiden Phase, wobei man im Allgemeinen zwischen heterogen-katalysierten und nicht-katalysierten fest/fluid-Reaktionen unterscheidet. Zu Letzteren zählen beispielsweise die industriellen Prozesse der Reduktion von Erzen, des Kalkbrennens, des Abröstens sulfidischer Erze, der Verbrennung oder Vergasung von festen Brennstoffen und der Kristallisation.

Verbrennungsprozesse dienen in erster Linie der Energieerzeugung, das Ver- bzw. Mitverbrennen von Biomassen außerdem der Brennstoffeinsparung (CO<sub>2</sub>-Neutralität) und, wie die Verbrennung von Abfallstoffen, der Entsorgung. Vergasungsvorgänge zielen dagegen auf die Herstellung von Gasgemischen verschiedener, vom weiteren Verwendungszweck abhängiger Zusammensetzung, wie Synthesegas, Reduktions- oder Brenngas. Damit sind Verbrennungs- und Vergasungsvorgänge, wie die Kristallisation, die zu den thermischen Trennverfahren und damit den Grundoperationen der Verfahrenstechnik zählt, den eigentlichen Syntheseprozessen zur Herstellung von Zwischen- und Folgeprodukten vor- oder nachgelagert. Ihre Bedeutung für die energetische Bilanz eines Verfahrens, dessen Gesamtkosten und Wirtschaftlichkeit sowie ihr Einfluss auf produktgebundene Eigenschaften, wie Ausbeute, Reinheit, Kristallgröße oder -form, ist jedoch erheblich.

Bei der Verbrennung/Vergasung fester Stoffe und der Kristallisation aus Lösungen laufen heterogene Prozesse an der Phasengrenzfläche fest/fluid ab. Die Umsetzung des festen Kohlenstoffgerüsts mit den Komponenten der Gasphase bei der Verbrennung und Vergasung einerseits sowie das Wachstum der kristallinen in der flüssigen Phase andererseits, sind Prozesse des Ab- bzw. Aufbaus eines Feststoffes. Neben der eigentlichen Grenzflächenreaktion spielen dabei auch immer physikalische Transportvorgänge eine wesentliche Rolle. Da die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses jeweils durch den langsamsten Teilschritt bestimmt wird, gewinnt dessen Kenntnis besondere Bedeutung für Konzeption und Auslegung des technischen Verfahrens.

Neben dem Aspekt des Phasenverhaltens lassen sich Verbrennungs- bzw. Vergasungs- und Kristallisationsprozesse auch in energetischer Hinsicht vergleichend betrachten. So

sind Erstere im Allgemeinen durch deutlich höhere (summarisch messbare) energetische Umsätze gekennzeichnet. Die Reaktionsenthalpien für die Umsetzung von Koks kohlenstoff mit Sauerstoff zu  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{CO}$  werden mit  $-406$  bzw.  $-123$  kJ/mol, für die Boudouard- und die heterogene Wassergasreaktion mit  $+162$  bzw.  $+119$  kJ/mol und für die bei Kohlen simultan ablaufende Verbrennung von Wasserstoff mit  $-242$  kJ/mol angegeben (Tab. 2, Abschnitt 3.1). Die mit der Kristallisation aus Lösungen verbundene Kristallisationswärme wird üblicherweise mit dem Absolutwert der Lösungswärme (tabelliert als partielle molare Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung  $\Delta_{\text{L}}H_{\infty}$ ) mit entgegengesetztem Vorzeichen ausgedrückt. Die Absolutwerte für  $\Delta_{\text{L}}H_{\infty}$  liegen für die meisten organischen Substanzen in organischen Lösungsmitteln zwischen 5 und 20 kJ/mol, in Wasser zwischen 4 und 35 kJ/mol und für anorganische Salze in Wasser gewöhnlich zwischen 20 und 60 kJ/mol [Mull] und damit deutlich unter den für die Verbrennung/Vergasung charakteristischen Werten. Sie resultieren aus den im Allgemeinen gegenläufigen und größenordnungsmäßig ähnlichen Beiträgen von molarer Gitter- und molarer Solvatationsenthalpie. So werden z. B. die hohen Gitterenergien im Fall des Ionengitters der Alkalihalogenide (ca.  $+600$  bis  $+1000$  kJ/mol) durch ebenso hohe Werte der Hydratationsenthalpie kompensiert und es ergeben sich Lösungsenthalpien zwischen  $-65$  und  $+20$  kJ/mol. Die schwachen zwischenmolekularen Bindungskräfte in den Molekülkristallen organischer Verbindungen liegen mit  $< \text{ca. } 40$  kJ/mol im Bereich der Lösungsenthalpien, die Solvatationsenthalpien sind ebenfalls entsprechend niedrig.

Bei der Verbrennung/Vergasung fester Brennstoffe dagegen werden Atombindungen (im makromolekularen, hochkondensierten Kohlenwasserstoffgerüst sowie in flüchtigen Komponenten, wie  $\text{H}_2$ ) aufgebrochen und in energieärmeren Molekülen neu geknüpft. Bei möglichst vollständiger Umsetzung des Brennstoffes in die Gaskomponenten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ergibt sich die resultierende Reaktionswärme als Zielgröße eines technischen Verbrennungsprozesses aus den kalorischen Eigenschaften des eingesetzten Brennstoffs, ausdrückbar z. B. durch den Heizwert (beispielsweise Werte zwischen 32 und 34 MJ/kg für reinen Koks [Gumz]). Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass auch Kristallisationsprozesse energetisch genutzt werden können, wie z. B. in Form von Latentwärmespeichern auf der Basis der mit 150 bis 300 kJ/kg sehr großen spezifischen Schmelzenthalpien von Salzhydraten [Baum].

Trotz der großtechnischen Verbreitung und industriellen Bedeutung haben Verbrennung und Kristallisation als heterogene Prozesse verhältnismäßig wenig Eingang in Lehr-

bücher der Technischen Chemie und Verfahrenstechnik gefunden. Die komplizierten Vorgänge bei heterogenen Reaktionen werden relativ kompakt behandelt und bleiben im Allgemeinen auf die heterogene Katalyse chemischer Umsetzungen beschränkt.

Die vorliegende Arbeit soll den komplexen Charakter heterogener Prozesse im Zusammenwirken von chemischer Reaktion und Stofftransportvorgängen am Beispiel der Verbrennung und Vergasung von Feststoffen sowie der Kristallisation aus Lösungen auf einer breiten experimentellen und theoretisch begründeten Basis darstellen.

Ein besonderer Schwerpunkt sind Untersuchungen zur Makrokinetik, der Verkopplung von chemischer Reaktionskinetik und physikalischen Transportvorgängen. Dabei wird auf die experimentelle Bestimmung der häufig schwierig erhältlichen makrokinetischen Größen unter technisch relevanten Versuchsbedingungen eingegangen. Die Erweiterung der Messmöglichkeiten durch Anwendung von Online- oder In-situ-Messtechniken (mit dem späteren Ziel des Einsatzes zur Regelung des technischen Prozesses) ist eine große Herausforderung. Messtechnische Probleme ergeben sich z. B. aus den für die Feststoffverbrennung typischen hohen Temperaturen oberhalb 800 °C sowie der Arbeit in hochkonzentrierten bzw. übersättigten Lösungen bei der Kristallisation.

Neben kinetischen Aspekten werden thermodynamische Betrachtungen zu den Phasengleichgewichten einbezogen. Die Kenntnis der einer Trennung durch Kristallisation zu Grunde liegenden fest/flüssig-Gleichgewichte (Solid/Liquid Equilibria SLE) ist von entscheidender Bedeutung für Einsetzbarkeit, erzielbare Ausbeute und Produktqualität sowie die Gesamtkonzeption des entsprechenden Verfahrens. Den binären und ternären fest/flüssig-Phasengleichgewichten wird deshalb besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Weiterhin werden im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur Verbrennung unter Rostfeuerungs-, Wirbelschicht- und Staubfeuerungsbedingungen wichtige Aspekte der Reaktorauswahl und technischen Reaktionsführung behandelt.

Der vorliegende erste Teil der Habilitationsschrift ist wie folgt aufgebaut:

Im Abschnitt 2 werden die Verbrennung und die Kristallisation als heterogene Prozesse grundlegend beschrieben. Nach Einordnung in die Typen heterogener Systeme werden allgemeine Aspekte der Makro- und Mikrokinetik sowie des partikulären Charakters der vorgestellten fest/fluid-Prozesse behandelt. Auf dieser Basis wird eine Problemstellung erarbeitet.

Die Abschnitte 3 und 4 beinhalten die Arbeiten zur Verbrennung und Vergasung fester Stoffe als Beispielkomplex 1 (Abschnitt 3) und die Untersuchungen zur Kristallisation aus Lösungen als Beispielkomplex 2 (Abschnitt 4).

Abschnitt 3 enthält **ausgewählte Aspekte der technischen Verbrennung und Vergasung fester Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffe**. Dabei wird in konzentrierter Form auf die im Rahmen unterschiedlicher Untersuchungen verwendeten Reaktionsapparate und -bedingungen, eine neu entwickelte gaspotentiometrische Methode mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren zum Einsatz in der Verbrennungsforschung, das Abbrandverhalten fester Stoffe unter Verbrennungs- und Vergasungsbedingungen, die Modellbildung zur Bestimmung brennstoffspezifischer makrokinetischer Parameter und den Einfluss der Brennstoffoberfläche auf das Verbrennungsverhalten eingegangen.

**Ausgewählte Aspekte der Kristallisation aus Lösungen** werden im Abschnitt 4 am Beispiel der Trennung chiraler Systeme behandelt. Die Arbeiten konzentrieren sich schwerpunktmäßig auf die Bedeutung, Bestimmung und Anwendung der fundamentalen fest/flüssig-Phasengleichgewichte als Grundlage kristallisationsbasierter Trennverfahren und auf die Untersuchung von Kristallisationsprozessen unter Einsatz verschiedener Online- und In-situ-Messmethoden. Weiterhin wird ein neues Konzept zur Kopplung von Trennverfahren unter Einbeziehung eines weiteren heterogenen Prozesses, der Adsorption aus der fluiden Phase, diskutiert. Betrachtet wird ein Hybridprozess aus Chromatographie und Kristallisation zur effektiven Trennung chiraler Stoffsysteme.

Im Abschnitt 5 erfolgt eine Zusammenfassung sowie ein Ausblick auf zukünftige Forschungsarbeiten auf dem vorgestellten Fachgebiet.

Die vorliegende Habilitationsschrift hat kumulativen Charakter. Bezüge auf die im zweiten Teil enthaltenen Publikationen zu ausgewählten Gesichtspunkten der Arbeit sind im Text durch Fettdruck des entsprechenden Literaturzitats gekennzeichnet.

## **2 Verbrennung und Kristallisation als heterogene Prozesse**

Chemische Reaktionen können in homogener Phase oder unter Beteiligung verschiedener Phasen ablaufen. Im ersten Fall liegt ein homogenes Reaktionssystem, im zweiten ein heterogenes System vor. Im Folgenden sollen die Typen heterogener Systeme vorgestellt und auf dieser Basis die zu untersuchenden Prozesse der Verbrennung und Vergasung fester Stoffe bzw. der Kristallisation aus Lösungen eingeordnet werden. Danach folgen grundlegende Ausführungen zur Kinetik heterogener fest/fluid-Reaktionen sowie zu deren Eigenschaften und Beschreibung als partikuläre Prozesse.

### **2.1 Typen heterogener Systeme – Einordnung von Verbrennung und Kristallisation**

In mehrphasigen Systemen können sämtliche Kombinationen von fester, flüssiger und gasförmiger Phase auftreten. Daraus ergeben sich die verschiedenen Typen heterogener Stoffsysteme, die in Tab. 1 zusammen mit Anwendungsbeispielen von technischer Relevanz erfasst sind. Tab. 1 enthält außerdem die für die zugehörigen Phasengleichgewichte gebräuchlichen Kurzbezeichnungen.

Es wird deutlich, dass heterogene Prozesse in der industriellen Praxis, insbesondere den chemischen Industriezweigen, eine wichtige Rolle spielen. Die weitaus größte technische Verbreitung haben dabei Vorgänge an der Grenzfläche zwischen einer festen und einer fluiden (gasförmigen oder flüssigen) Phase (fest/fluid-Prozesse). Diese teilt man allgemein in katalysierte und nicht-katalysierte Prozesse ein.

Liegen alle Reaktionspartner in der fluiden Phase vor und die Festkörperoberfläche dient nur der Beschleunigung des Reaktionsumsatzes (Katalysator), so spricht man von heterogen-katalysierten Reaktionen. Die feste Phase nimmt über die Bildung von Zwischenstoffen [Schw] am Gesamtprozess teil, wird aber nicht verbraucht. Die heterogenen Katalysen werden auf Grund ihrer besonderen Bedeutung für die Synthesechemie (sie sind zu etwa 68 % an chemischen Produktionsverfahren beteiligt [Hage]) in verschiedenen Monographien [Ertl, Keil, Anders] und Lehrbüchern der Chemischen Reaktionstechnik ausführlich behandelt [Baer, Hage, Fitz, Müll]. Sie sollen nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein.

**Tab. 1:** Arten heterogener Stoffsysteme und ausgewählte Anwendungsbeispiele

	Festkörper (s)	Flüssigkeit (l)	Gas (g)
Festkörper (s)	(s/s) Modifikationswechsel (z. B. S, SiO <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> Cl), Reaktionen zwischen festen Phasen (z. B. Bildung von Metallsulfiden, Herstellung von CaC <sub>2</sub> aus CaO und C)	(s/l) <b>Kristallisation</b> und Auflösung (z. B. Lösen von Salz in Wasser, Reaktion von Mg mit Salzsäure), Adsorptionsprozesse (z. B. Flotation zur Erzreinigung, Waschprozess, Flüssig-Chromatographie), Elektrolysen	(s/g) heterogen katalysierte Reaktionen, <b>Verbrennung/Vergasung</b> (z. B. Kohle, Koks) Abrösten und Reduktion von Erzen, Oxidation von Metall mit Luft (z. B. Rosten von Fe, Oxidschichtbildung auf Al)
Flüssigkeit (l)	(s/l) – siehe oben	(l/l) Reaktivextraktion (z. B. Metallsalze, Essigsäure), Herstellung von Aromatenderivaten (z. B. Nitrierung von Aromaten, Sulfurierung von Alkylbenzolen) [Fitz]	(l/g) Oxidation organischer Verbindungen mit O <sub>2</sub> (z. B. Ethen, Propen, p-Xylen), Chlorierungen (z. B. Ethen, Benzen), Hydrierung von Rückstandsölen, Absorption gekoppelt mit Reaktion (z. B. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Herstellung, Entfernen von CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> S aus Abgasen)
Gas (g)	(s/g) – siehe oben	(l/g) – siehe oben	-

Bei den nicht-katalysierten fest/fluid-Reaktionen dagegen ändert sich mit dem Fortschreiten der Umsetzung je nach ablaufendem Prozess die feste Phase in Größe, Form, Porosität und evtl. ihrer Zusammensetzung. Zu diesen zählen z. B. die großtechnisch eingesetzten Verfahren des Abröstens und der Reduktion von Erzen und der Verbrennung und Vergasung von Kohle als heterogene s/g-Reaktionen sowie Auflösungs- und Kristallisationsvorgänge unter Beteiligung einer festen und einer flüssigen Phase.

*Heterogene Prozesse/Reaktionen* werden hier als Stoffwandlungsprozesse verstanden, die in verschiedenen Phasen ablaufen und einen reaktiven Teilschritt (eine chemische Reaktion unter Knüpfen und/oder Trennen von Bindungen) beinhalten. Damit sind neben der Verbrennung/Vergasung fester Stoffe und der Kristallisation (aus Lösungen und Schmelzen) auch Adsorptions- und Desorptionsprozesse eindeutig als heterogene Reaktionen zu behandeln. Bei der Kristallisation können prinzipiell beide am Aufbau des Kristallgitters beteiligte Prozesse, Keimbildung und Kristallwachstum, als heterogene Prozesse betrachtet werden, wenn nur Keimbildungsphänomene in Gegenwart

fester Oberflächen Berücksichtigung finden. In den folgenden Ausführungen zur Makro- und Mikrokinetik von fest/fluid-Reaktionen sowie deren Beschreibung als partikuläre Prozesse werden Kristallisationsvorgänge speziell anhand des Kristallwachstums diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit sollen mit der Verbrennung und Vergasung fester Stoffe und der Kristallisation aus Lösungen zwei Beispiele industriell relevanter heterogener Reaktionen an einer festen Phasengrenzfläche näher betrachtet werden.

## **2.2 Makro- und Mikrokinetik heterogener fest/fluid-Prozesse**

Erste systematische Arbeiten zum Zusammenwirken von chemischer Umsetzung und Transportvorgängen gehen auf Publikationen von Damköhler [Damk] und Frank-Kamenetzki [Fran] zurück. Letzterer führte auch den Begriff „Makrokinetik“ für den Ablauf von Reaktionen unter technischen Bedingungen ein. Allgemein wird heute unter Makrokinetik die Geschwindigkeit von Stoffwandlungen unter Berücksichtigung des überlagerten Einflusses physikalischer Stoff- und Wärmetransportvorgänge verstanden. Dem gegenüber steht die Mikrokinetik, die Kinetik der chemischen Reaktion ohne Überlagerung durch Transportvorgänge [Fitz]. Der Reaktionsmechanismus ist häufig nicht vollständig aufgeklärt, so dass man sich sog. formalkinetischer Ansätze bedient.

Transportprozesse sind prinzipiell für Masse-, Energie- und Impulstransport zu berücksichtigen. Auf detaillierte Ausführungen zu Stoff- und Wärmetransportvorgängen und die Berechnung der entsprechenden Intensitätskoeffizienten sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [Baer, Fitz, Spec, Perr, Adol].

Heterogene Reaktionen unter Beteiligung einer festen Phase umfassen im Allgemeinen die folgenden hintereinandergeschalteten Teilschritte:

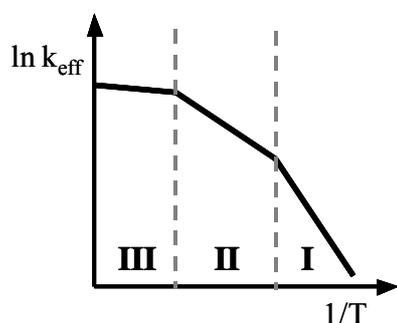
1. Diffusion der Ausgangsstoffe aus dem Phaseninneren der fluiden Phase an die Feststoffoberfläche („Andiffusion“, Stoffübergang),
2. Adsorption der Edukte an der Oberfläche,
3. Grenzflächenreaktion (reaktiver Teilschritt) an/mit der Oberfläche,
4. Desorption der Produkte,
5. Diffusion der Produkte von der Feststoffoberfläche in die fluide Phase („Abdiffusion“, Stoffübergang).

In Abhängigkeit von den Eigenschaften des Feststoffs und dessen Umsetzung können die Teilvorgänge (1) und (5) noch durch zusätzliche Diffusionsschritte unteretzt sein. Ist der beteiligte Feststoff porös, so müssen die Reaktanten in die Poren des Feststoffs diffundieren und die entstandenen Produkte wieder heraus (Porendiffusion). Typische Beispiele sind s/g-Reaktionen, wie der Abbrandprozess am Kohlekorn und heterogenkatalytische Vorgänge. Inwieweit Porendiffusionsvorgänge eine Rolle spielen, hängt im Wesentlichen von der real an der Umsetzung beteiligten Oberfläche, der sog. reaktiven Oberfläche, ab. Vorgänge, die mit der Bildung einer festen Produktschicht verbunden sind, werden außerdem durch die Diffusion der Edukte und Produkte durch die Poren dieser Produktschicht beeinflusst. Diese Prozesse kommen beispielsweise auch bei Abbrandvorgängen zum Tragen, wenn sich in Abhängigkeit vom verwendeten Brennstoff und den reaktionstechnischen Bedingungen eine mehr oder weniger stabile Ascheschicht um das Partikel bildet. Die mögliche Überlagerung der genannten Vorgänge trägt wesentlich zum komplexen Charakter der Verbrennung fester Stoffe bei.

Weiterhin können auch beim Kristallwachstum zusätzliche Prozesse eine Rolle spielen. Dabei sei nur an die mit der Kristallisation von Elektrolyten aus wässriger Lösung verbundene Dehydratation der Ionen gedacht (Oberflächendiffusion der hydratisierten/dehydratisierten Ionen, Dehydratationsschritt). Wird die gesamte Kristallisationskinetik betrachtet, so sind neben dem Kristallwachstum Keimbildung, aber auch Agglomeration und Kristallbruch zu berücksichtigen [Mers1, Schre]. Diese Prozesse laufen simultan ab und beeinflussen sich gegenseitig, was die Beschreibung der Kristallisation ebenfalls sehr komplex macht.

Der eigentliche reaktive Teilschritt (3) bezieht sich bei heterogenen Verbrennungsprozessen auf die chemische Umsetzung des Brennstoffkohlenstoffgerüsts mit Luftsauerstoff zu  $\text{CO}_2/\text{CO}$  und bei Vergasungsprozessen mit verschiedenen Vergasungsmedien (Wasserdampf, Luft oder deren Mischungen) zu Gasgemischen der gewünschten Zusammensetzung. Die Lage der die Umsetzung bestimmenden Gleichgewichte hängt von Temperatur, Druck und der Konzentration der Edukte ab. Auf die sich unter den jeweils verwendeten Reaktionsbedingungen im Gleichgewicht befindlichen Gaskomponenten und die Gleichgewichtslage wird bei der Modellbildung zur Bestimmung brennstoffspezifischer makrokinetischer Parameter im Abschnitt 3.5 eingegangen. Im Fall des Kristallwachstums besteht der reaktive Teilschritt im Einbau der Gitterbausteine (Ionen oder Moleküle) in das Kristallgitter (surface integration step) [Myer, Matz, Mull].

Bei der Beschreibung des Gesamtprozesses (makrokinetische Betrachtungsweise) sind prinzipiell alle Teilschritte zu berücksichtigen. Die tatsächliche (messbare) Geschwindigkeit (die sog. effektive Reaktionsgeschwindigkeit) wird jedoch letztendlich durch den langsamsten Teilschritt bestimmt, den sog. geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Dieser bestimmt auch die beobachtbare („scheinbare“) Reaktionsordnung des Gesamtprozesses. Je nachdem, ob im untersuchten Fall die chemische Reaktion oder Stofftransportvorgänge die langsamsten Teilschritte darstellen, spricht man von einem reaktionskontrollierten (beim Kristallwachstum einbau- oder integrationslimitierten) oder diffusionskontrollierten Prozess. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit kann über einen formalkinetischen Ansatz mit der „scheinbaren“ Reaktionsordnung und einer effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{eff}}$ ) verknüpft werden. Letztere ist ebenso eine den Gesamtprozess beschreibende (makrokinetische) Größe und gibt daher den Einfluss des Stofftransports und des reaktiven Teilschritts wieder. Sie kann als Reihenschaltung der Reaktions- und Stofftransportwiderstände verstanden werden [Müll, Matz, Level, Fitz]. Für die Temperaturabhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ergeben sich, aufgetragen in einem Arrhenius-Diagramm, drei Bereiche unterschiedlicher („scheinbarer“) Aktivierungsenergie [Hage], [Heek] (Bild 1).



**Bild 1:** Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur

Im unteren Temperaturbereich I ist der reaktive Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend (auch kinetisches Gebiet genannt [Hage]); die Aktivierungsenergie entspricht der Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion. Im mittleren Bereich II ist die Porendiffusion der langsamste Teilschritt (innere Stofftransporthemmung); die Reaktion wird durch das sich im Porengefüge ausbildende Konzentrationsgefälle gehemmt, der Anstieg der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit ist geringer als im kinetischen Gebiet. Der Wert der Aktivierungsenergie wird in diesem Bereich häufig als halb so groß wie im Gebiet I ermittelt [Heek, Jünt, Müll], was darauf zurückzuführen ist, dass die Aktivierungsenergie von Diffusionsprozessen gewöhnlich klein gegenüber der Aktivierungsenergie von

chemischen Reaktionen ist. Im Bereich III ist die Filmdiffusion geschwindigkeitslimitierend (äußere Stofftransporthemmung). Die Temperaturabhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit wird prinzipiell nur noch durch die vergleichsweise geringe Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bestimmt.

### **2.3 Eigenschaften und Beschreibung von fest/fluid-Reaktionen als partikuläre Prozesse**

Die Verbrennung und Vergasung von Feststoffen sowie die Kristallisation aus Lösungen gehören zu den sog. partikulären Prozessen (particulate processes [Randol]), d. h. Prozessen, die in dispersen Systemen ablaufen. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass die Eigenschaften des Einzelpartikels (z. B. Größe, Form, Porosität) aber auch Charakteristika des Partikelkollektivs (z. B. Korngrößenverteilung) eine zentrale Rolle spielen.

Beim Verbrennungs- bzw. Vergasungsprozess hat die Partikelgröße (über die Oberfläche) einen wesentlichen Einfluss auf die Umsetzungsgeschwindigkeit. Bei Kristallisationsvorgängen wird im Allgemeinen eine definierte (mittlere) Korngröße bzw. Korngrößenverteilung und auch Partikelform für ein gegebenes Produkt angestrebt, um nachgeschaltete Verfahrensschritte möglichst günstig zu beeinflussen (s/l-Trennung, Trocknung, Formgebung, Verpackung).

Die Korngröße und deren -verteilung ist eine Eigenschaft disperser Systeme, die durch verschiedene Definitionen (z. B. Äquivalentdurchmesser, direkte geometrische Abmessungen, mittlere Korngröße) [Stie, Alle] mathematisch beschrieben wird und mittels diverser, auf unterschiedlichen Prinzipien basierender Messmethoden experimentell erfasst werden kann. Auf eine Beschreibung der allgemein angewandten Messverfahren wird hier nicht näher eingegangen und auf Standardwerke verwiesen [Alle, Kaye, Mül, Webb]. Im Rahmen der vorzustellenden Arbeiten sind die Methoden der Siebanalyse, Laserbeugungsmessung, optischen Mikroskopie und der In-situ-Messung der Sehnenlängenverteilung mittels einer Laserrückstreuung (Lasentec<sup>®</sup>-FBRM) eingesetzt worden. Resultate werden an entsprechender Stelle diskutiert.

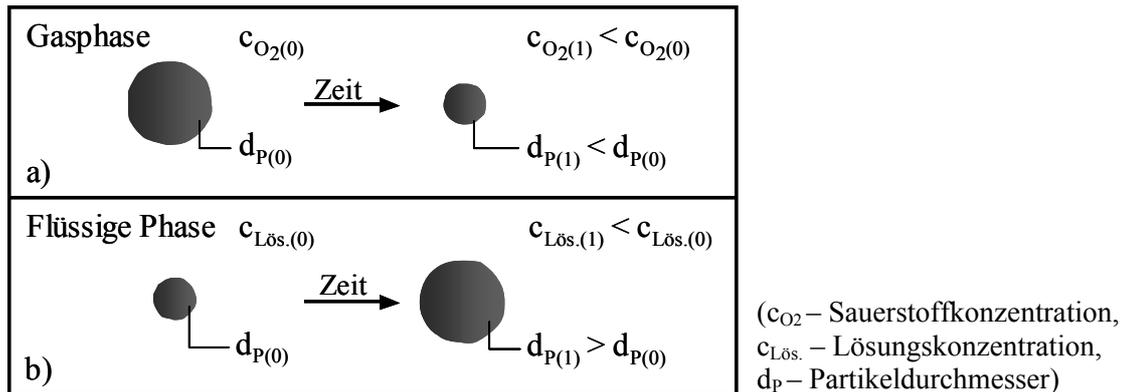
Die Korngröße als experimentell zugängliche Eigenschaft disperser Systeme lässt sich gewöhnlich nicht direkt zur Berechnung der eigentlich für heterogene fest/fluid-Umsetzungen interessierenden Feststoffoberfläche verwenden. Dies ist nur bei bekannter regelmäßiger, einheitlicher und im Prozess unveränderlicher Partikelform möglich. Häufig ist jedoch schon die Korngröße über die eingesetzte Mess- und Auswertemethode „formbe-

haftet“. Außerdem muss bei Vorliegen eines porösen Partikels neben der äußeren Oberfläche auch die innere Oberfläche, die durch die Porosität des Feststoffgerüsts bestimmt wird, Berücksichtigung finden. In jedem Fall ist bei einer heterogenen Reaktion am Feststoffpartikel die reaktive, für das jeweilige Fluid zugängliche Oberfläche entscheidend. Im Abschnitt 3.6 wird auf die Oberflächenstruktur von Brennstoffen und deren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit detaillierter eingegangen. Kokskörner nach Mahlung werden häufig als kugelförmige Partikel beschrieben, was z. B. für Biomassen oder Abfallstoffe als Brennstoff nicht möglich ist. Die Kristallform wird im Wesentlichen durch den Kristallgitteraufbau und die Reaktionsbedingungen im Kristallisator bestimmt (Bruch, Agglomeration).

Unter Berücksichtigung des oben Genannten kann die mit der Umsetzung verbundene Abnahme bzw. Zunahme der Partikelgröße zur Modellierung des Reaktionsfortschritts herangezogen werden. Solche „partikelbezogenen“ mathematischen Modelle zur Beschreibung der einzelnen, in Abschnitt 2.2 angegebenen Teilvorgänge sowie deren Kopplung sind für die Abreaktion eines kugelförmigen Feststoffteilchens mehrfach beschrieben [Wen, Baer, Spec, Müll] und theoretisch auf andere Partikelgeometrien erweitert worden [Leve1, Davi].

Prinzipiell unterscheidet man zwischen zwei idealisierten Fällen: a) dem Umsatz im gesamten Kornvolumen („Progressive-Conversion Model“, poröses Korn) und b) dem Umsatz an der äußeren *reaktiven* Partikeloberfläche („Shrinking-Core Model“, unporöses Korn) [Leve1]. Letzteres lässt sich vereinfachen, wenn keine feste Produktschicht während der Umsetzung gebildet wird („shrinking particle“). Anwendungsbeispiele sind das Rösten von vanadiumhaltigen Schlackepellets und -pulverschüttungen [Schic], die Zersetzung von Kalkstein- und Magnesitzyklindern [Spec], die Reduktion von Eisenerzen (Wüstit, Hämatit) [Spec] und die Verbrennung von kugelförmigen Elektrodenkohlepartikeln [Basu]. Die Zunahme der Partikelgröße während einer heterogenen Reaktion kann prinzipiell in gleicher Weise beschrieben werden („growing particle“) [Leve2].

Die Analogien beim Abbrand von Kohlekörnern und dem Wachstum von Kristallen sind in Bild 2 dargestellt. Es lässt sich ableiten, dass beide Prozesse sowohl über die Analyse der festen als auch der fluiden Phase untersucht werden können.



**Bild 2:** Schematische Darstellung der Verhältnisse beim Abbrand eines Kohlekorns (a) und beim Kristallwachstum (b)  
(Annahmen: nahezu kugelförmige Partikel, Kohlekorn unporös und aschefrei)

Wie bereits oben erwähnt, ist die Annahme kugelförmiger Partikel bzw. anderer einfacher Geometrien im Fall technisch relevanter Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffe sowie von Kristallen nicht mehr oder nur begrenzt gültig. Dann sind die vorgenannten partikelbezogenen Modelle nur noch eingeschränkt oder nicht mehr anwendbar. Hinzu kommt, dass die Partikelgröße unter realen Betriebsbedingungen im jeweiligen Reaktor durch mechanische Beanspruchung (Abrieb, Bruch) sowie im Fall der Kristallisation auch durch Agglomeration und Keimbildungsprozesse beeinflusst und damit verändert werden kann.

Die jeweils verwendete oder angestrebte Partikelgröße ist entscheidend für die Auswahl des Reaktortyps. So kommen z. B. bei der Verbrennung mit zunehmender Korngröße Staub-, Wirbelschicht- oder Rostfeuerungen zum Einsatz. Untersuchungen unter den genannten reaktionstechnischen Bedingungen werden im Abschnitt 3.2 vorgestellt.

In diesem Zusammenhang soll erwähnt werden, dass disperse Systeme mit Hilfe von Populationsbilanzen beschrieben werden können, auf deren Basis die Simulation und Analyse technisch relevanter partikulärer Prozesse möglich ist [Ramk, Gers]. Entsprechende Arbeiten, insbesondere auf dem Gebiet der Modellierung und Regelung von Kristallisationsprozessen, sind Gegenstand vielfältiger Forschungsaktivitäten am Max-Planck-Institut in Magdeburg [Path, Voll]. Sie sind jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

## 2.4 Schlussfolgerungen und Problemstellung

Die Vorgänge der Verbrennung bzw. Vergasung fester Stoffe und der Kristallisation aus Lösungen sind in verschiedenen Monographien detailliert beschrieben worden. Dabei seien nur die Standardwerke von Zelkowski [Zelk], Görner [Görn], van Krevelen [Krev], Smoot [Smoo], Günther [Günt], Gumz [Gumz] und Jüntgen/van Heek [Jünt] zur Verbrennung und Vergasung sowie von Mersmann [Mers2], Mullin [Mull], Myerson [Myer] und Matz [Matz] zur Kristallisation angeführt.

Eine gemeinsame Betrachtung beider Stoffwandlungsprozesse unter dem Gesichtspunkt der komplexen Vorgänge in heterogenen fest/fluid-Systemen liegt jedoch noch nicht vor. Verbrennungs- und Vergasungsprozesse mit dem Ziel der Energie- bzw. Gaserzeugung werden in der Regel nicht den chemischen Industriezweigen (Chemische Industrie und Chemische Prozessindustrie) [Fitz] zugeordnet und finden somit auch schwer Eingang in die entsprechenden Abschnitte der Chemischen Reaktionstechnik der Lehrbücher für Technische Chemie. Die Kristallisation als klassisches thermisches Trennverfahren wird üblicherweise im Zusammenhang mit den Grundoperationen der Verfahrenstechnik behandelt [Gmeh]. Beide Prozesse eignen sich jedoch auch als Beispiele für industriell relevante heterogene Reaktionen an einer festen Phasengrenzfläche. Ein weiterer Grund, der für eine gemeinsame Behandlung beider Prozesse spricht, ist der partikuläre Charakter der jeweiligen festen Phase, der Besonderheiten bei der Beschreibung der ablaufenden Vorgänge sowie in reaktionstechnischer Hinsicht bedingt (partikuläre Prozesse).

„Partikelbezogene“ mathematische Modelle zur Beschreibung der Feststoffverbrennung und der Kristallisation aus Lösungen sind auf Grund der gewöhnlichen Abweichung realer, im Prozess anfallender Partikel von regulären geometrischen Formen nur bedingt einsetzbar. Auch die Änderung der Partikelgröße mit dem Kornabbrand bzw. dem Kristallwachstum ist nur schwer mathematisch beschreibbar, da sie unter Betriebsbedingungen im Reaktor durch Einflüsse, wie mechanische Beanspruchung oder Agglomeration, verändert werden kann. Problematisch wirken sich auch die mögliche un stetige Porositäts-/Oberflächenänderung realer Brennstoffe [Wen, Lore11] sowie Veränderungen der Partikelform während des Stoffwandlungsvorganges aus. In diesem Zusammenhang stellen Modelle, die nicht primär auf den Reaktionsfortschritt am Partikel, sondern die Konzentrationsänderung der beteiligten fluiden Phase zielen, eine vorteilhafte Alternative zur Beschreibung des heterogenen Prozesses dar (siehe Bild 2).

Dies erfordert jedoch auch eine leistungsfähige Messtechnik, die, möglichst in situ oder online, die Bestimmung der jeweiligen Konzentration zulässt.

Besondere Schwierigkeiten bereiten dabei

- im Fall der Verbrennung und Vergasung fester Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffe
  - a) die Überlagerung homogener und heterogener Reaktionen, b) die üblicherweise hohen Reaktionstemperaturen oberhalb etwa 800 °C und c) die hohen Feststoffgehalte im Reaktor sowie
- bei Kristallisationsvorgängen die Arbeit in hochkonzentrierten bzw. übersättigten (metastabilen) Lösungen.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb der einzusetzenden Messtechnik besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Beispielhaft wird dabei auf die Entwicklung einer neuen In-situ-Methode zur Untersuchung des Abbrandverhaltens fester Brennstoffe unter verschiedenen reaktionstechnischen Bedingungen und deren Up-Scaling vom Labor- in den technischen Maßstab eingegangen. Für die unterschiedlichen Prozesse werden makrokinetische Auswertemodelle vorgeschlagen, die es erlauben, stoffspezifische makrokinetische Größen, wie eine effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und eine „scheinbare“ Aktivierungsenergie, zur Beurteilung der die Umsetzungsgeschwindigkeit begrenzenden Versuchsparameter abzuleiten.

### 3 Verbrennung und Vergasung fester Stoffe

Im Folgenden werden wesentliche Ergebnisse eigener Arbeiten zur Verbrennung und Vergasung fester Stoffe mit dem Hintergrund des komplexen Charakters heterogener Reaktionen dargestellt. Nach einer Einleitung zu grundlegenden Aspekten von Verbrennungs- und Vergasungsprozessen werden im Abschnitt 3.2 zunächst reaktionstechnische Gesichtspunkte (Reaktoren, Reaktionsbedingungen) behandelt. Der Abschnitt 3.3 bezieht sich auf eine neuentwickelte gaspotentiometrische Methode zur In-situ-Analyse von Verbrennungsvorgängen. Danach wird auf das Abbrandverhalten fester Brenn-, Bio-brenn- und Abfallstoffe unter Verbrennungs- und Vergasungsbedingungen (Abschnitt 3.4) sowie die Bestimmung makrokinetischer Parameter eingegangen (Abschnitt 3.5). Der letzte Abschnitt (3.6) konzentriert sich auf die Oberflächenstruktur verbrennungsrelevanter Feststoffe und deren Bedeutung für die heterogene s/g-Umsetzung.

#### 3.1 Einleitung

Vor dem Hintergrund eines stetigen Anstiegens des Weltprimärenergieverbrauchs und der zunehmenden Verknappung an fossilen Energieträgern, insbesondere Erdöl und Erdgas, kommt der Kohle und ihrem effizienten Einsatz zur Energieerzeugung eine besondere Bedeutung zu [Schif]. Im Vergleich zu Erdöl und Erdgas sind die Kohlevorkommen durch eine relativ gleichmäßige weltweite Verteilung und längerfristige Verfügbarkeit charakterisiert. Derzeit technisch und wirtschaftlich gewinnbaren Reserven an 174 Gt Steinkohleneinheiten (SKE) Erdgas und 217 Gt SKE Erdöl stehen 670 Gt SKE Kohle gegenüber (Stand 2001). Legt man die jeweiligen weltweiten Förderzahlen von 2001 zu Grunde, ergeben sich statische Reichweiten der Reserven für Kohle von ca. 200 Jahren, für Erdgas und Erdöl von 64 bzw. 43 Jahren [Bund]. Diese Zahlen variieren sicher auf Grund eines veränderten Primärenergieverbrauchs (Entwicklung der Weltbevölkerung) bzw. eventuell neu erschlossener Vorkommen, der Trend ist jedoch deutlich. Vor diesem Hintergrund werden auch die chemischen Kohleveredlungstechnologien in Zukunft wieder verstärkt Beachtung erlangen. Eine besondere Rolle spielt dabei die Vergasung fester Brennstoffe als sog. indirektes Verfahren der Kohleverflüssigung mit dem Ziel der möglichst vollständigen Umwandlung des Brennstoffs in hochkalorisches Gas, wie Synthesegas (Methanol-, Ammoniak-, Oxosynthese), Reduktionsgas zur Erzreduktion und Brenngas. Neben der Verbrennung gewinnt die Feststoffvergasung auch zur

Stromerzeugung in Kombikraftwerken (combined cycle, IGCC) oder als Hybridprozess, gekoppelt mit der Wirbelschichtverbrennung, mit dem Ziel eines verbesserten Wirkungsgrades an Bedeutung [Spli]. Für die Verbrennung und die Vergasung ist die partielle oder vollständige Substitution fossiler Rohstoffe durch regenerative ( $\text{CO}_2$ -neutrale) Kohlenstoffträger (Biomassen) und/oder Abfallstoffe im Hinblick auf die Treibhausproblematik und die Einsparung von Kohle von besonderem Interesse [Spli, Kalt, Anderl, Tusc].

Unabhängig vom verfolgten Konzept sind für die optimale Prozessführung detaillierte Kenntnisse über das Verbrennungs- bzw. Vergasungsverhalten der jeweils eingesetzten Brenn-, Biobrenn- oder Abfallstoffe unter möglichst realen Prozessbedingungen erforderlich. Die klassische Brennstoffanalytik (Elementar- und Immediatanalyse, Heizwert) gibt darüber jedoch nur bedingt Auskunft. Damit sind Untersuchungsmethoden, die in situ, direkt im jeweiligen Reaktionsraum, die Beschreibung des Abbrandverhaltes und die Bestimmung brennstoffspezifischer makrokinetischer Parameter erlauben, von besonderer praktischer Relevanz. Die vorliegende Arbeit soll diesbezüglich einen Beitrag liefern.

Verbrennung und Vergasung sind technische Begriffe, die mit dem jeweiligen Verwendungszweck verbunden sind. Dabei impliziert der Begriff „Verbrennung“ den energetischen Aspekt und die Bezeichnung „Vergasung“ den mehr stofflichen Aspekt des Gewinnens von Produktgasen unterschiedlicher Qualität. Während man bei Verbrennungsvorgängen grundsätzlich mit einem definierten Luft-/Sauerstoffüberschuss (Luftzahl  $\lambda > 1$ ) arbeitet, sind Vergasungsprozesse durch das Vorliegen reduzierender (unterstöchiometrischer) Bedingungen ( $\lambda < 1$ ) gekennzeichnet. Die das Luft-Brennstoff-Verhältnis bezogen auf stöchiometrische Bedingungen charakterisierende Luftzahl  $\lambda$  ist in diesem Zusammenhang als globaler, die Bruttoreaktion beschreibender Wert zu betrachten. Lokal treten sowohl bei Verbrennungs- als auch bei Vergasungsvorgängen reduzierende und oxidierende Verhältnisse auf, so dass die ablaufenden chemischen Teilreaktionen prinzipiell identisch sind. Auch wenn z. B. bei der Verbrennung von Kohle dem Eduktgas nicht explizit Wasserdampf zugesetzt wird, so ist er doch im Gleichgewicht, freigesetzt aus der Brennstoff- und Luftfeuchte, der Oxidation von Brennstoffwasserstoff sowie über Gleichgewichtsreaktionen primär gebildeter Produktgase, stets vorhanden. In Tab. 2 sind die wichtigsten bei der Kohleverbrennung und -vergasung ablaufenden chemischen Reaktionen zusammengestellt.

**Tab. 2:** Grundreaktionen der Kohlevergasung und -verbrennung [Jünt, Onke, Besk]

Reaktionsgleichung	$\Delta_R H_{298}$ [kJ/mol]	$K_p$ (800 °C)*	Bezeichnung	
$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$	-406	$1,8 \cdot 10^{17}$	Verbrennung	R1
$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)}$	-123	$1,4 \cdot 10^{18}$ bar	Verbrennung (unvollst.)	R2
$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$	-283	$1,4 \cdot 10^{18}$ bar <sup>-1</sup>	Verbrennung	R3
$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$	+162	7,65 bar	Boudouard-Reaktion	R4
$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$	+119	7,97 bar	heterogene Wassergasreaktion	R5
$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + CO_{2(g)}$	-42	1,04	homogene Wassergasreaktion (Konvertierung)	R6
$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)}$	-87	$4,72 \cdot 10^{-2}$ bar <sup>-1</sup>	hydrierende Vergasung, Methanisierung	R7
$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O_{(g)}$	-206	$5,92 \cdot 10^{-3}$ bar <sup>-2</sup>	Methanisierung	R8
$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$	-242	$1,7 \cdot 10^{18}$ bar <sup>-1</sup>	Verbrennung	R9
$CH_xO_y(s) \rightleftharpoons (1-y)C_{(s)} + yCO_{(g)} + \frac{x}{2}H_{2(g)}$	+17**		Pyrolyse	R10
$CH_xO_y(s) \rightleftharpoons (1-y-x/8)C_{(s)} + yCO_{(g)} + \frac{x}{4}H_{2(g)} + \frac{x}{8}CH_{4(g)}$	+8**		Pyrolyse	R11

( $\Delta_R H_{298}$ -Werte beziehen sich auf C als Kokskohlenstoff, \*  $K_p = \prod (p_i^{V_i})_{eq}$ , \*\*Beispiel für eine Gasflammkohle, R – Reaktion)

Neben Pyrolysereaktionen bei Vorliegen stark reduzierender Bedingungen (R10, R11) ist das Reaktionsgeschehen durch Überlagerung von heterogenen Reaktionen des Feststoffs mit Sauerstoff/Vergasungsmittel sowie Produktgasen (R1, R2, R4, R5, R7) und homogenen Reaktionen der Produktgase untereinander bzw. mit Sauerstoff/Vergasungsmittel (R3, R6, R8, R9) charakterisiert. Die jeweils gewünschte Produktgaszusammensetzung ist über die Lage der Gleichgewichte und damit über Art, Zusammensetzung und Konzentration des Eduktgases (Luft, Sauerstoff, Vergasungsmittel) sowie die Prozessbedingungen Temperatur, Druck und Verweilzeit einstellbar. Weiterhin ist eine zielgerichtete Verknüpfung verschiedener Reaktionen aus Tab. 2 auch für die Wärmebilanz des Gesamtverfahrens von Bedeutung (z. B. klassische autotherme Kohlevergasung).

Es wird gezeigt werden (Abschnitte 3.3 –3.5), dass sich Verbrennungs- und Vergasungsvorgänge allein über die In-situ-Messung der in der Reaktionszone vorherrschenden Redoxverhältnisse und die Anwendung auf den Verbrauch an Reaktionsgas bezogener makrokinetischer Ansätze bezüglich des Abbrandverhaltens des jeweiligen Feststoffs

und mittels brennstoffspezifischer, die Reaktivität charakterisierender makrokinetischer Parameter relativ zuverlässig beschreiben lassen.

Auf Grund der Bedeutung von Verbrennungs- und Vergasungsprozessen in der industriellen Anwendung waren und sind sie Gegenstand vielfältiger weltweiter Forschungsarbeiten. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den ingenieurtechnischen Gebieten der Prozessauslegung, -führung und -optimierung unter Anwendung komplexer Modelle. Es gibt gegenwärtig nur wenige Forschergruppen, die sich mit der Untersuchung der komplizierten heterogenen und homogenen Vorgänge bei der Verbrennung fester Stoffe aus physikalisch-chemischer Sicht befassen. Zurückzuführen ist dies u. a. auf die erheblichen messtechnischen Schwierigkeiten unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, auf die bereits im Abschnitt 2.4 eingegangen wurde.

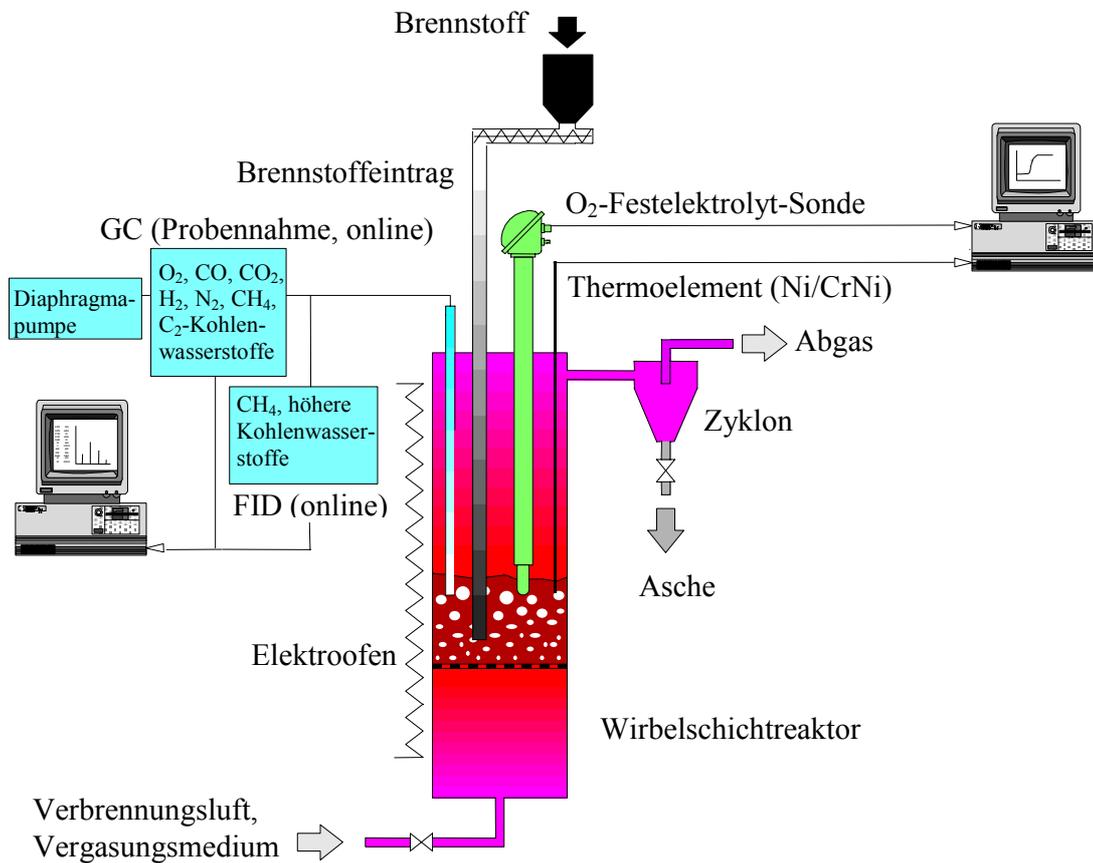
Die eigenen, in den letzten Jahren auf diesem Gebiet durchgeführten experimentellen und theoretischen Forschungsarbeiten leisten in physikalisch-chemischer und chemisch-technischer Hinsicht einen Beitrag zum besseren Verständnis der komplizierten Prozesse bei der Verbrennung und Vergasung fester Stoffe und zur Erweiterung der Messmöglichkeiten im Reaktor (In-situ-Sensorik). Im Folgenden werden ausgewählte Aspekte der durchgeführten experimentellen und theoretischen Arbeiten vorgestellt.

### **3.2 Verwendete Reaktoren und Reaktionsbedingungen**

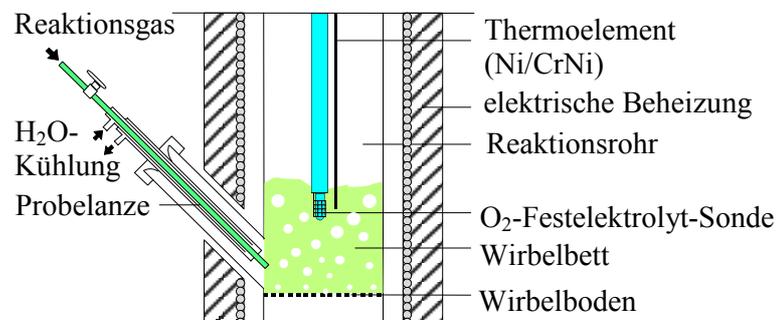
**Untersuchungen zur Feststoffverbrennung** erfolgten unter Wirbelschicht-, Rostfeuerungs- und Staubfeuerungsbedingungen und umfassen somit die drei für s/g-Reaktionen typischen Reaktorarten.

Beispielhaft für die eingesetzten stationären *Wirbelschichtapparate* ist in Bild 3 der schematische Aufbau einer Laborwirbelschichtanlage zur Verbrennung fester Stoffe dargestellt. Sie besteht prinzipiell aus dem Wirbelschichtreaktor, der Luft- und Brennstoffzuführung, dem Zyklon zur Ascheabscheidung und der jeweils eingesetzten Messtechnik mit Datenaufzeichnung und -verarbeitung. Die Brennstoffzufuhr kann kontinuierlich über eine Förderschnecke oder diskontinuierlich (batchweise) über ein Schlenkgefäß bzw. eine wassergekühlte Probelanze direkt in das Wirbelbett erfolgen. Bei den Untersuchungen war es notwendig, sowohl die kontinuierliche als auch die batchweise Brennstoffzufuhr durch Beaufschlagung mit einem Luftstrom, abgezweigt von der primären Verbrennungsluft, zu unterstützen. Als Messtechniken zum Studium der Feststoffverbrennung in der Wirbelschicht kamen Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren zur In-situ-

Messung des Sauerstoffpartialdrucks, Thermoelemente zur Bestimmung der Wirbelschicht- und Sensortemperatur sowie eine Online-Gasanalytik über Gaschromatographie (GC) und einen Flammenionisationsdetektor (FID) zum Einsatz. Bild 4 zeigt die Anordnung von Brennstoffeintrag (Probelanze) und In-situ-Messtechnik im Wirbelbett.



**Bild 3:** Laborwirbelschichtenanlage zur kontinuierlichen und batchweisen Verbrennung fester Stoffe mit Online-Gasanalytik und In-situ-Messtechnik (Reaktor: Quarz, Kanthal APM, Innendurchmesser 4 cm, Höhe 80 cm; Wirbelbett: Sand,  $d_p = 250\text{--}315\ \mu\text{m}$ , Ruhöhe 3 cm; Verbrennungstemperaturen:  $750\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$ )



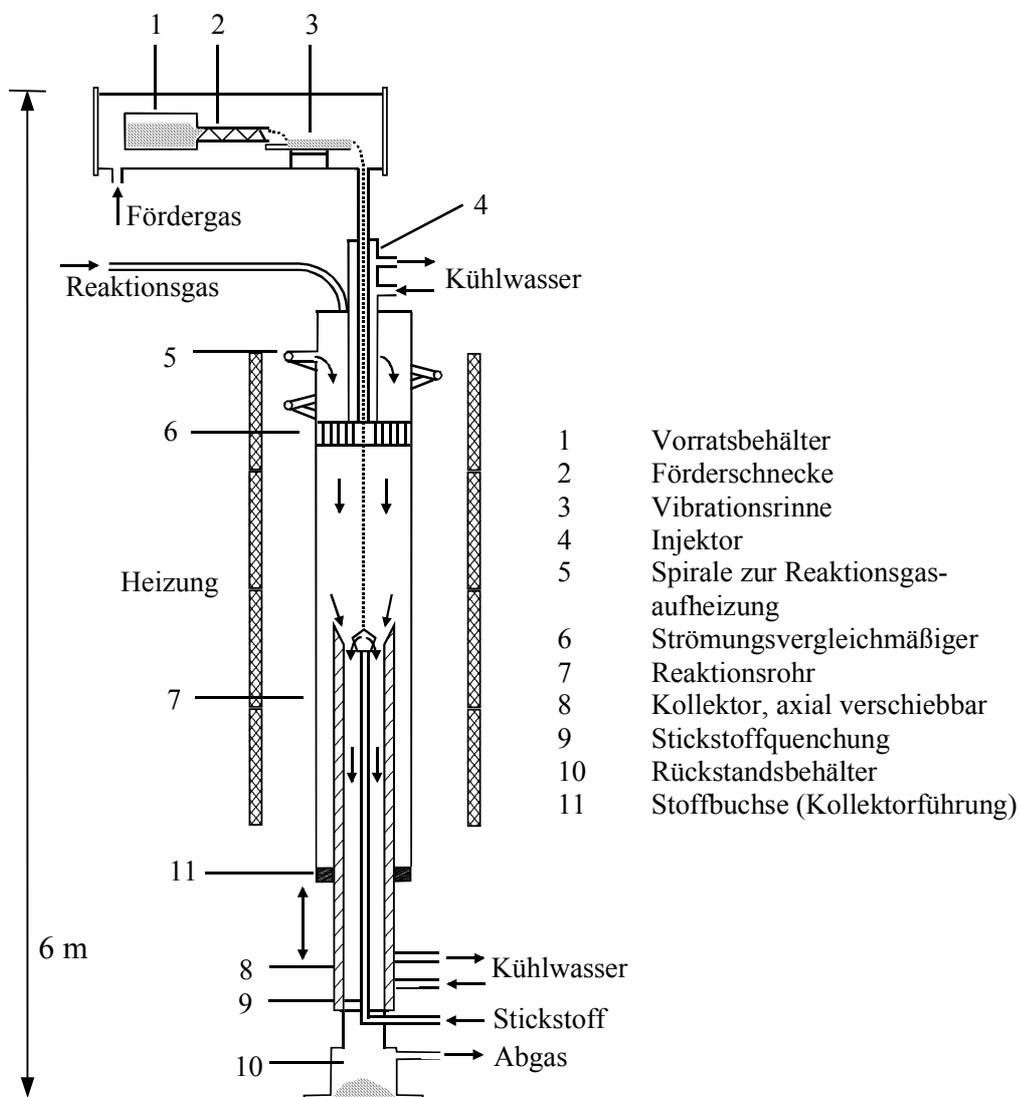
**Bild 4:** Batchweiser Brennstoffeintrag und Anordnung von Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde und Thermoelement im Wirbelbett

Als Einsatzstoffe wurden verschiedene Kohlen (Braun- und Steinkohlen), Anthrazit, Kokse (Braun- und Steinkohlenkokse unterschiedlicher Reaktivität), Torf, relevante Biomassen (Miscanthus, Holzhackschnitzel) und Abfallstoffe (Klärschlammgranulat, Depo-niematerial aus der Spanplattenproduktion) jeweils in definierten Körnungen verwendet. Bei Brennstoffen kamen hauptsächlich Kornfraktionen zwischen 0,1 und 0,5 mm, bei Biomassen und Abfallstoffen Siebfraktionen  $< 3$  mm zum Einsatz. Die Verbrennungstemperaturen lagen überwiegend im für technische Wirbelschichtumsetzungen interessierenden Temperaturbereich zwischen 750 °C und 950 °C. Neben einer Labor- und Technikumsanlage mit stationärer Wirbelschicht (Innendurchmesser 40 mm und 100 mm), kam eine Technikumsanlage mit zirkulierender Wirbelschicht (ZWSF100, Reaktorhöhe 6,9 m, Abgasanalytik auf 9 m Höhe, Innendurchmesser 100 mm) zum Einsatz [Borg1, 2, Lore7]. Untersuchungen zur Wirbelschichtverbrennung wurden unter den folgenden Aspekten durchgeführt:

- der Analyse des Abbrandverhaltens verschiedener Feststoffe unter möglichst praxisrelevanten Bedingungen [Lore1, 6, 2–5, Borg2, Klei2],
- der Bestimmung stoffspezifischer makrokinetischer Parameter zur Charakterisierung der Brennstoffreaktivität und als Eingangswerte für ingenieurtechnische Modelle zur Prozessauslegung und -simulation [Lore1, 6, 2–5, Klei2, Borg1],
- dem Studium der Mixverbrennung von Brennstoffen und Brennstoff/Biomasse-Mischungen [Lore3, 7],
- dem Zusammenhang zwischen Feststoffoberflächenstruktur und Reaktivität [Lore3] sowie
- der Entwicklung innovativer In-situ-Messtechniken zur Analyse von Feststoffverbrennungsprozessen [Lore1, 6, 2–5, 7, Scho1] und der Messung von Sauerstoffpartialdruckprofilen in Wirbelschichtfeuerungen [Borg1, 2, Lore7].

Mit dem Ziel, die aus Wirbelschichtmessungen erhaltenen Brennstoffkenngrößen mit Resultaten einer klassischen Untersuchungsmethode zu vergleichen, wurden außerdem Abbrandversuche in einem *atmosphärischen Fallrohrreaktor* (FRR) vorgenommen. Der schematische Aufbau ist in Bild 5 dargestellt. Mit dem Fallrohrreaktor lässt sich das Abbrandverhalten einzelner Kohlekörner unter den Bedingungen der differentiellen Fahrweise ( $20 < \lambda < 30$ ) untersuchen. Als Brennstoffe kamen Braunkohlen-, Steinkohlen- und Biomassekoks (Buchenholzgrillkohle) zur Anwendung. Die Verbrennung von Biomassen (Miscanthus, Holz u. a.) führte auf Grund der spezifischen Feststoff-

eigenschaften (geringe Dichte, fasrige Struktur) und des hohen Flüchtigengehalts zu erheblichen experimentellen Problemen bei der Dosierung der Partikel und beim Auffangen des Verbrennungsrückstandes. Die Verbrennungstemperaturen lagen zwischen 600 °C und 950 °C.

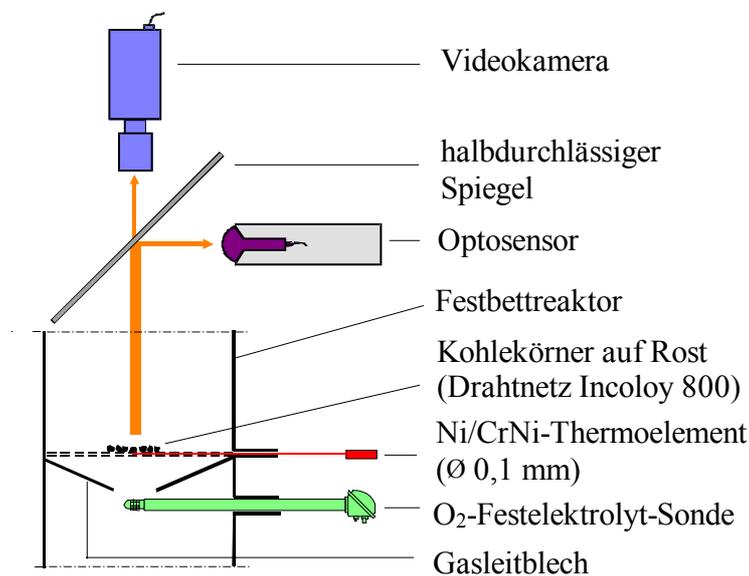


**Bild 5:** Fallrohrreaktor zur Untersuchung des Abbrandverhaltens von Kohlepartikeln (Höhe 6 m, Reaktorinnendurchmesser 56 mm, Länge der Reaktionszone variabel 0,36 bis 2 m, Partikelverweilzeiten etwa 0,3 bis 4 s in Abhängigkeit vom Brennstoff)

Zur Ermittlung kinetischer Parameter wurde ein Modell der Einzelkornverbrennung auf der Basis eines unporösen, sphärischen Partikels („shrinking particle“) angenommen. Resultate dieser Arbeiten sind ausführlich im Rahmen einer Promotionsarbeit niedergelegt [Klei1] und anderweitig publiziert worden [Klei2, Lore8]. Auf einzelne Aspekte, wie den methodischen Vergleich der Abbrandanalyse im FRR mit der gaspotentiome-

trischen Analyse in der Wirbelschicht und die Modellierung des Kornabbrandes, wird in den Abschnitten 3.4 bis 3.6 kurz eingegangen.

Die unter *Festbett-/Rostfeuerungsbedingungen* vorgenommenen Untersuchungen konzentrierten sich speziell auf das Zündverhalten von festen Brennstoffen, d. h. auf die schnellen Vorgänge der Aufheizung, Entgasung, Gaszündung und -verbrennung, die für die Zündwilligkeit des Brennstoffs von Bedeutung sind. Die im Bereich weniger Sekunden ablaufenden Vorgänge stellen mit einer hohen Dynamik bei minimaler Ansprechzeit besondere Anforderungen an die Messtechnik. Bild 6 zeigt den schematischen Aufbau des Laborversuchsstandes für die Verbrennung unter Festbettbedingungen.



**Bild 6:** Untersuchung des Abbrandverhaltens fester Brennstoffe in einem Festbettreaktor mit Hilfe von Sensormesstechniken (Reaktor: Kanthal APM, Innendurchmesser 38 mm)

Der Reaktor wird mit dem Reaktionsgas von oben angeströmt; die Brennstoffzufuhr erfolgt seitlich über eine wassergekühlte Probelanze direkt auf ein Drahtnetz (Festbett). Die Zündvorgänge werden über eine schnelle Temperaturerfassung (0,1 mm Ni/CrNi-Thermoelement), einen eigens entwickelten Optosensor zur Detektion der Flammenstrahlung, den Einsatz einer Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde und die zusätzliche Visualisierung mit einer Videokamera (exemplarisch eine Zeitlupenkamera mit 1 kHz Bildaufnahmefrequenz) untersucht. Die Arbeiten sind in [Lore9] ausführlicher beschrieben. Sie beinhalten auch die Ermittlung der Ansprechzeiten des gaspotentiometrischen O<sub>2</sub>- und des Optosensors im Bereich weniger Millisekunden. Es konnte gezeigt werden, dass

über eine Kombination der verwendeten, zum Teil selbst entwickelten Sensormess-techniken eine detaillierte Beschreibung der homogenen und heterogenen Zündvorgänge fester Brennstoffe möglich ist. So können die Prozesse der Probeaufheizung/-trocknung/-entgasung, der Zündung der flüchtigen Bestandteile sowie deren Verbrennung und der Vorgang der Kokszündung unterschieden und quantitativ bezüglich ihrer Dauer betrachtet werden. Diese Untersuchungen sind von besonderer Bedeutung für die Verbrennung von Biomassen und Abfallstoffen, bei denen der Gesamtabbrandprozess hauptsächlich über die Flüchtigverbrennung erfolgt. Weitere Arbeiten zum Abbrandverhalten fester Brennstoffe unter Rostfeuerungsbedingungen (auch im Vergleich zur Wirbelschicht) werden in [Lore10] vorgestellt.

Die Möglichkeit, die Arbeiten zur Feststoffverbrennung auf Kohlenstaubfeuerungen aus-zudehnen, ergab sich im Rahmen eines Auslandsaufenthaltes an der International Flame Research Foundation in IJmuiden (Niederlande). Die Untersuchungen erfolgten in einem isothermen Flugstromreaktor (Isothermal Plug Flow Reactor (IPFR), Höhe 4 m, Innendurchmesser 150 mm) und einer 2,5 MW<sub>th</sub> Kohlenstaubbrennkammer (Innenmaße 2 m x 2 m x 6,3 m). Sie konzentrierten sich auf die Untersuchung des Abbrandverhaltens verschiedener Steinkohlen, der Oberflächenstrukturentwicklung der Kokspartikel mit zunehmendem Abbrandgrad und das Studium des Einflusses der Koksgerüstporosität auf die Verbrennungsgeschwindigkeit in der Kohlenstaubflamme. Dazu wurden beispielsweise in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Staubflamme (d. h. in unterschiedlichen Abständen vom Brennermund (20 bis 381 cm)) Feststoffproben gezogen und mittels Gasadsorptionsanalyse bezüglich BET-Oberfläche und Porenverteilung sowie mittels Stereo- und Elektronenmikroskopie (SEM) bezüglich Form, Größe und makroskopischer Oberflächenstruktur (Poren und Vertiefungen im µm-Bereich) charakterisiert. Die experimentellen Einrichtungen und die Ergebnisse der Arbeiten sind in [Lore11, 12] detailliert beschrieben. Anhand von vergleichswisen Messungen in beiden Anlagen konnte z. B. gezeigt werden, dass die im IPFR ermittelten reaktionskinetischen Daten über ein entsprechendes Modell die Vorausberechnung des Verbrennungsumsatzes in einer halbtechnischen Kohlenstaubflamme und damit ein Scale-up erlauben [Lore11].

Die **Untersuchungen zur Vergasung** fester Stoffe erfolgten ausschließlich in der beschriebenen Laborwirbelschichtanlage (Bild 3) im Temperaturbereich zwischen 850 °C und 1050 °C. Dabei wurden verschiedene Kohlen, Kokse, Biomassen und Klärschlamm

mit Luft (im Unterschuss), Wasserdampf, CO<sub>2</sub> sowie diversen Wasserdampf/CO<sub>2</sub>-Mischungen als Vergasungsmitteln umgesetzt. Die Arbeiten zielten auf die Untersuchung des Vergasungsverhaltens mit der gaspotentiometrischen Analysenmethode bei verschiedenen Reaktionsbedingungen und die Ermittlung makrokinetischer Parameter des Vergasungsprozesses auf der Basis experimenteller Daten und eigenentwickelter Auswertemodelle. Die Ergebnisse sind in einer Promotionsarbeit und verschiedenen Aufsätzen publiziert worden [Scho5, 2–4]. Auf wesentliche Resultate wird in den Abschnitten 3.4 und 3.5 eingegangen.

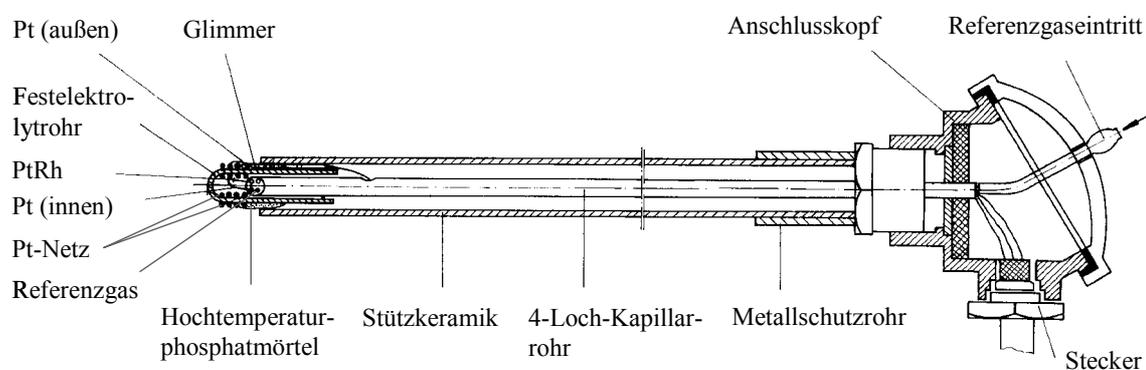
### **3.3 Gaspotentiometrische Methode mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren zum Einsatz in der Verbrennungsforschung**

Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren werden weltweit in Form von Rauchgas- bzw. Lambda-Sonden zur Verbrennungsüberwachung und -regelung in Großfeuerungsanlagen oder im Kfz eingesetzt. Weniger bekannt dagegen ist jedoch, dass sich die Methode der Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren über die In-situ-Messung des Sauerstoffpartialdrucks im Brennraum auch direkt zur Untersuchung von Verbrennungsvorgängen eignet. Dabei erweist sich neben der kurzen Ansprechzeit und der hohen Empfindlichkeit der Sensoren insbesondere deren Arbeitstemperaturbereich (etwa 500 bis 1600 °C) als vorteilhaft, womit eine direkte Positionierung im Reaktionsraum möglich wird. Der Messbereich erstreckt sich über den gesamten Brennstoff-Luft-Bereich, so dass sowohl freier, molekularer Sauerstoff im oxidierenden Milieu als auch im Reaktionsgleichgewicht befindlicher Sauerstoff (sog. „Gleichgewichtssauerstoff“) im reduzierenden Bereich zugänglich ist. Damit boten sich diese Sensoren auch für die Erforschung von Vergasungsvorgängen an.

Die gaspotentiometrische Methode, basierend auf Untersuchungen zum Einsatz von Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren in Gas- und Ölflammen [Rau1], auch *zum Studium der Verbrennung und Vergasung fester Stoffe unter realen Feuerungsbedingungen* in der Wirbelschicht, dem Festbett und der Staubfeuerung als In-situ-Messtechnik einzusetzen, war eine große Herausforderung und zugleich Motivation der eigenen Arbeiten der letzten Jahre. Der Einsatz leistungsfähiger In-situ-Methoden in der Verbrennungsforschung zielt zum einen auf die möglichst verzögerungsfreie Erfassung der ablaufenden Vorgänge und andererseits auf die Charakterisierung des Abbrandverhaltens fester Stoffe unter praxisrelevanten Reaktionsbedingungen.

Voraussetzung für die optimale Anwendung eines gaspotentiometrischen Messfühlers ist, dass der Aufbau von Messsonde und Sensor den vorherrschenden Verbrennungsverhältnissen und dem jeweiligen Messziel angepasst wird. Speziell entwickelte Konfigurationen von Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden zum Einsatz in Gas- und Ölflammen sowie der Feststoffverbrennung sind in [Lore1, 7, 13] sowie [Rau2] beschrieben. Dabei wird auf den Aufbau, die Einsatzmöglichkeiten, Beispielmessungen und die Leistungsfähigkeit dieser Messtechnik eingegangen. Bezüglich der Feststoffverbrennung werden z. B. die Ergebnisse der Vermessung des axialen Sauerstoffkonzentrationsprofils in der Technikumswirbelschichtfeuerung ZWSF100 über eine Höhe von 8 m bei der Verbrennung eines Kohle/Biomasse-Gemisches vorgestellt [Lore7].

Bild 7 zeigt den prinzipiellen Aufbau der bei der Feststoffverbrennung verwendeten gaspotentiometrischen Messsonden, Bild 8 ein typisches Beispiel zum Einsatz in der zirkulierenden Wirbelschicht. Allgemein haben sich Sensoren mit „nackten“ ungeschützten Platinnetzelektroden bewährt. Sie gewährleisten Ansprechzeiten im Millisekundenbereich, aber auch eine für die Arbeit unter Wirbelschichtbedingungen zufriedenstellende mechanische Stabilität. So gefertigte Sonden erreichten Standzeiten von mehreren 100 Versuchsstunden in Labor- und Technikumsanlagen [Lore8, Scho1].



**Bild 7:** Schematischer Aufbau einer gaspotentiometrischen Messsonde



**Bild 8:** Festelektrolyt-Sonde mit Prallblech zum Einsatz in der zirkulierenden Wirbelschicht

Auf das Up-Scaling gaspotentiometrischer Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren zur In-situ-Messung in technischen Feuerungen wird in [Scho1] eingegangen, wobei Beispiele für den Einsatz entsprechend konfigurierter Sonden in einer 80 MW-Kohlenstaubfeuerungsanlage und eine neuentwickelte Sondenkombination aus Hochtemperaturanemometer und gaspotentiometrischem Sensor zur simultanen Messung von lokaler Gasgeschwindigkeit und Sauerstoffkonzentration vorgestellt werden. Diese kombinierte Sonde konnte zwischenzeitlich auch erfolgreich im Rahmen eines EU-Projektes im heißen staubbeladenen Abgas einer 500 kW- und einer 10 MW-Rostfeuerung für Biomasse eingesetzt werden [Rath].

Das Prinzip der Messung von Sauerstoffpartialdrücken mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren ist gut bekannt [Möbi1]. Es beruht auf dem Aufbau einer elektrochemischen Sauerstoffkonzentrationskette mit oxidionenleitendem CaO- oder  $Y_2O_3$ -stabilisiertem Zirkoniumdioxid als Festelektrolyt und Platinelektroden auf der Mess- und Referenzgasseite. Das Zellsymbol kann wie folgt angegeben werden:

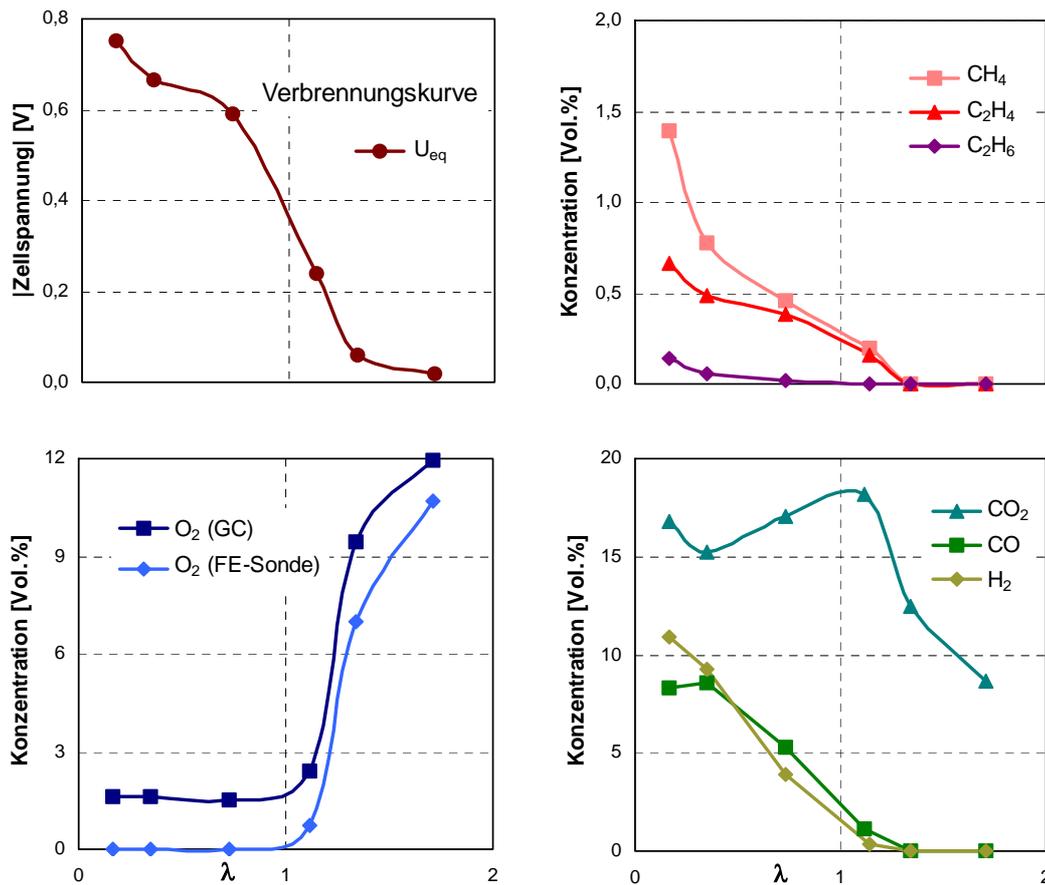


mit  $p_{O_2}'$  und  $p_{O_2}''$  den Sauerstoffpartialdrücken im Mess- bzw. Referenzgas. Die Gleichgewichtszellspannung  $U_{eq}$  der Konzentrationskette wird thermodynamisch durch die Nernst-Gleichung bestimmt, womit keine Kalibrierung des Sensors erforderlich ist.

Die unter Verbrennungs- bzw. Vergasungsbedingungen gemessene Gleichgewichtszellspannung spiegelt bei gegebener Reaktor- und Sensortemperatur die im Brennraum vorherrschenden Redoxverhältnisse wider. Diesbezügliche experimentelle Untersuchungen zur Analyse des Zusammenhangs zwischen den bei Verbrennungsprozessen gemessenen Zellspannungswerten und der zugehörigen Gaszusammensetzung werden in [Lore1, 10] beschrieben. In Abhängigkeit vom Luft-Brennstoff-Verhältnis resultiert eine charakteristische „Verbrennungskurve“, die prinzipiell einer Titrationskurve von Luft mit Kohle entspricht (Bild 9).

Die klar zu unterscheidenden Bereiche mit hohen negativen Zellspannungswerten zwischen 600 und 800 mV ( $\lambda < 1$ ) und niedrigen Zellspannungswerten unter ca. 50 mV ( $\lambda > 1$ ) können in Analogie zu Gasflammen [Rau3] dem sog. Wassergasbereich bzw. Abgas-Luft-Bereich ( $/U_{eq}/ > 350$  mV bzw.  $/U_{eq}/ < 350$  mV) zugeordnet werden. Der starke Sprung am Äquivalenzpunkt ( $\lambda = 1$ ,  $/U_{eq}/ \approx 350$  mV) repräsentiert stöchiometrische Verhältnisse zwischen Brennstoff und Luft. Im Wassergasbereich liegen die Komponenten des homogenen Wassergasgleichgewichts (R6, Tab. 2) nebeneinander am

Reaktionsort vor. Auch die Bildung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Methan, setzt ein und indiziert den steigenden Anteil von Brenngas. Unter reduzierenden Bedingungen wird die gemessene Gleichgewichtszellspannung durch den Sauerstoffpartialdruck bestimmt, der aus den Dissoziationsgleichgewichten der im Reaktionsgemisch befindlichen Oxide stammt. Entsprechende, von der klassischen Nernst-Gleichung abgeleitete Zellspannungsfunktionen tragen dem Rechnung [Rau1, Möbi2].



**Bild 9:** Interpretation des Sensorsignals: Beziehung zwischen gemessener Zellspannung und zugehöriger Gaszusammensetzung als Funktion der Luftzahl  $\lambda$  (Laborwirbelschichtenanlage, kontinuierliche Umsetzung von Braunkohle mit Luft, mittlere Verbrennungstemperatur: 850 °C)

Auf der Basis dieser grundlegenden Zusammenhänge zwischen gemessener Gleichgewichtszellspannung und den im Brennraum vorherrschenden Redoxverhältnissen war es dann möglich, die beim batchweisen Feststoffeintrag in den Verbrennungs- oder Vergasungsreaktor über das Sensorsignal erhaltenen charakteristischen Zellspannungs-Zeit-Kurven (Abbrandkurven) zu interpretieren. Als Ergebnis konnte die Methode der Gaspotentiometrischen Abbrandanalyse (GPAA) als neue, alternative Methode zur

effizienten und praxisnahen Charakterisierung des Abbrandverhaltens von beliebigen Feststoffen eingeführt werden [Lore6, 2]. Der erzielte Entwicklungsstand der GPAA führte nach Optimierung von Versuchsaufbau und -durchführung in Zusammenarbeit mit der Firma SensoTech GmbH zum Bau eines Gerätemusters des „Oxyfuel – einem neuen Gerät zur Abbrandanalyse von festen Brennstoffen“ und dessen Präsentation [Lore4]. Eine detaillierte Beschreibung der GPAA und ihrer Anwendung auf ein breites Spektrum von Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffen ist in [Lore6, 2, 3, 5] enthalten. Die gemessenen Abbrandkurven spiegeln das Abbrandverhalten des jeweiligen Feststoffes in spezifischer Weise wider. Auf ihrer Grundlage können neben der qualitativen und quantitativen Beschreibung des Abbrandverlaufs makrokinetische Größen, wie eine effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, ein Reaktivitätsparameter und die „scheinbare“ Aktivierungsenergie, ermittelt werden. Die möglichen Resultate der GPAA und damit ihre Leistungsfähigkeit sind in Tab. 3 zusammengefasst.

**Tab. 3:** Resultate der Gaspotentiometrischen Abbrandanalyse (GPAA)

Ergebnisse	mögliche Aussagen
Abbrandkurve	qualitative und quantitative Aussagen zum Abbrandverlauf (Entgasung, Koksabbrand), Ausbrand der „letzten 5 %“
Brennzeit	zum vollständigen Ausbrand des Brennstoffes benötigte Verweilzeit, mittlere Verbrennungsgeschwindigkeit
Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	mittlere Verbrennungsgeschwindigkeit, Aussage über Wärmeentbindung/Zeiteinheit, Eingangsgröße in verbrennungstechnische Modelle
Relative Reaktivität	Vergleich verschiedener Brennstoffe bezüglich ihrer Verbrennungsgeschwindigkeit
Aktivierungsenergie	Temperaturabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit, Makrokinetik des Gesamtprozesses

Zusammenfassend ist hinzuzufügen, dass die Entwicklung der gaspotentiometrischen In-situ-Methode einen wichtigen Beitrag zur Optimierung von technischen Verbrennungs- und Vergasungsprozessen fester Stoffe darstellt. So kann z. B. der Betrieb einer Feuerung schnell und kostengünstig auf eine neue Brennstoffqualität eingestellt werden. Damit ergeben sich insbesondere Vorteile bei der Mixverbrennung verschiedener konventioneller Brennstoffe bzw. bei der Mitverbrennung von Biobrenn- und Abfallstoffen

durch Messung des resultierenden Abbrandverlaufs und die Ermittlung optimaler Mischungsverhältnisse. Die Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren zur Untersuchung der Feststoffverbrennung und -vergasung zeichnet sich im Vergleich zu ebenfalls neuentwickelten laserspektroskopischen Methoden [Wolf] durch ihre konstruktive Anpassbarkeit an den jeweiligen Verwendungszweck, die Einsetzbarkeit bei hohen Feststoffbeladungen und großen Brennraumtiefen, die einfache Handhabung sowie einen deutlich geringeren materiellen und technischen Aufwand bei hoher Leistungsfähigkeit (Vielzahl erhältlicher brennstoffspezifischer Parameter) aus. Die Abbrandanalyse im Fallrohrreaktor ist vergleichsweise mit um Größenordnungen längeren Messzeiten und wesentlich höheren Mengen an einzusetzenden Betriebs- und Versuchsstoffen sowie besonderen Anforderungen an die zu untersuchenden Brennstoffe bezüglich Körnung, Förderbarkeit, Reaktivität und Porosität verbunden.

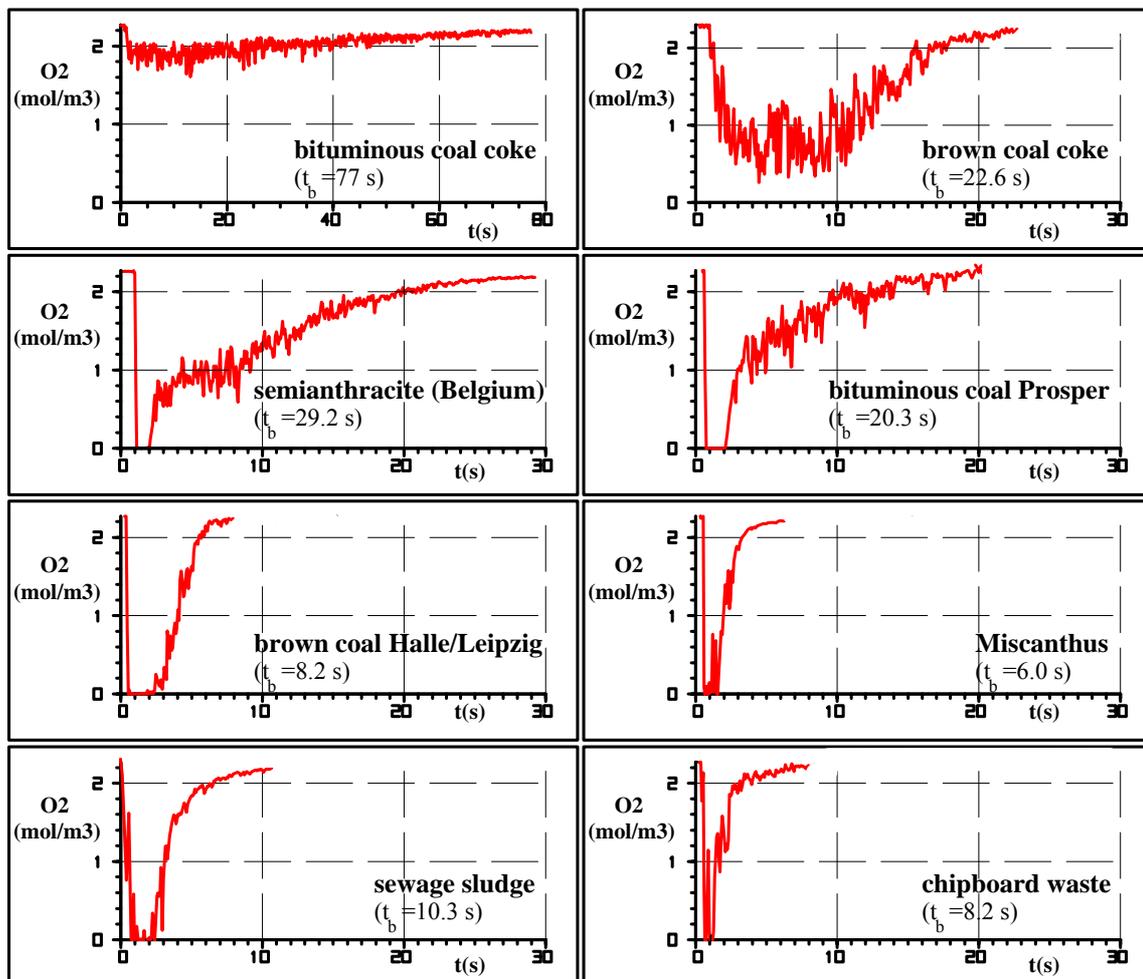
### **3.4 Abbrandverhalten fester Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffe unter Verbrennungs- und Vergasungsbedingungen**

Die Untersuchung des Abbrandverhaltens fester Brenn- und Abfallstoffe erfolgte über Batch-Versuche. Dabei wird eine abgewogene Feststoffprobe schlagartig in den reaktionstemperaturkonstanten Verbrennungs- bzw. Vergasungsreaktor eingebracht und der Feststoffabbrand in situ über den spezifischen Sauerstoffumsatz mit Hilfe eines direkt im Reaktionsraum (im Wirbelbett bzw. kurz unterhalb des Rosts, Bilder 4 und 6) positionierten Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensors mit hoher zeitlicher Auflösung verfolgt.

**Im Fall der Verbrennung** werden stoffspezifische Zellspannungs-Zeit- bzw. Sauerstoffkonzentrations-Zeit-Kurven erhalten (Abbrandkurven), die den Abbrandverlauf des jeweiligen Feststoffes in charakteristischer Weise widerspiegeln („finger print“).

Bild 10 zeigt exemplarisch einige der im Laborwirbelschichtreaktor bei 850 °C für ein breites Spektrum an Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffen gemessenen Abbrandkurven. Der Abbrandprozess beginnt mit der Zündung der Probe, die durch ein starkes Absinken der Sauerstoffkonzentration angezeigt wird, und ist beendet, wenn der Sauerstoffgehalt der eingesetzten Wirbelluft wieder erreicht ist. Dieser Zeitraum entspricht der für die Verbrennung der Probe benötigten Zeit (Brennzeit  $t_b$ ), die als Maß für eine mittlere Verbrennungsgeschwindigkeit direkt aus der Abbrandkurve bestimmt werden kann. Der bei den untersuchten Kohlen, der Biomasse und den Abfallstoffen am Anfang auftretende „Gaspeak“ ist auf die mit hoher Geschwindigkeit ablaufenden Vorgänge des Austrei-

bens, Zündens und Verbrennens der flüchtigen Brennstoffbestandteile (homogene Gasverbrennung) zurückzuführen. Wie erwartet, wird bei der Verbrennung von Braunkohlen- und Steinkohlenkoks auf Grund der Abwesenheit von Flüchtigen ein „reiner“ Koksabbrandprozess beobachtet. Die Gegenwart der flüchtigen Bestandteile kann die Koksverbrennung in Abhängigkeit von deren Anteil und Zusammensetzung sowie den Eigenschaften des Kokes selbst in unterschiedlicher Weise beeinflussen. Während bei der Verbrennung des Belgischen Anthrazits und der Steinkohle Prosper deutlich getrennte Phasen des Flüchtigens- und Koksabbrands erkennbar sind, laufen beide Prozesse im Fall der untersuchten Braunkohle, des Biobrennstoffs sowie der Abfallstoffe simultan ab, was zu einer erhöhten mittleren Verbrennungsgeschwindigkeit und folglich zu kürzeren Brennzeiten führt (Überlagerung homogener und heterogener Vorgänge).

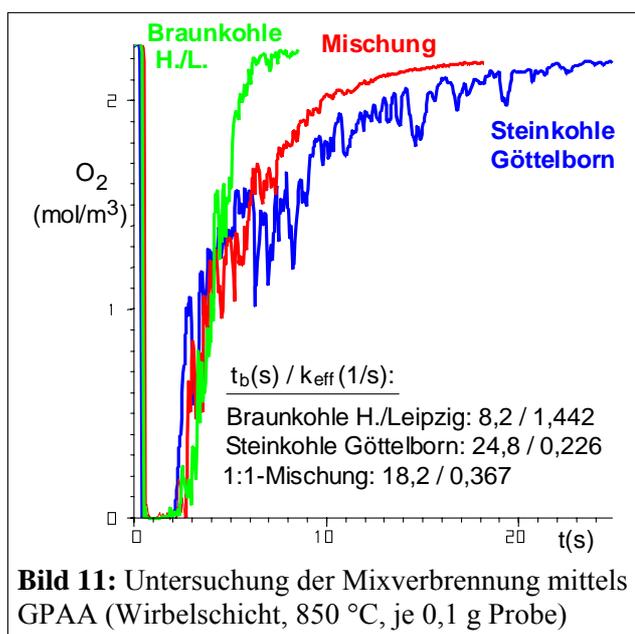


**Bild 10:** Stoffspezifische Abbrandkurven als Ergebnis der GPAA in der Wirbelschicht (Probenmenge: 0,1 g,  $d_p$ , Kohlen = 0,2–0,4 mm,  $d_p$ , Miscanthus < 1 mm,  $d_p$ , Klärschlammgranulat = 1–3 mm,  $d_p$ , Deponiematerial < 2 mm, 850 °C, Luftvolumenstrom: 0,4 m<sup>3</sup>/h (20 °C))

Bei der Verbrennung des Klärschlammes und insbesondere des Deponiematerials aus der Spanplattenproduktion (Bild 10) verbleibt nach Umsetzung des Hauptanteils noch ein Koksrest, der offensichtlich sehr langsam abreagiert und entsprechend lange Brennzeiten zur Folge hat. Die gemessenen Oszillationen in der Sauerstoffkonzentration (z. B. in der Abbrandkurve des Braunkohlenkokes) sind auf die schnellen Wechsel der Redoxzustände im Wirbelbett (Intensität von Vermischung und Verbrennung, Sauerstoffkonzentrationsunterschiede in Emulsions- und Blasenphase der Wirbelschicht) zurückzuführen und durch die hohe Messdynamik der eingesetzten Sensorik überhaupt erst erfassbar. Im Rahmen der Arbeiten konnte gezeigt werden, dass sogar Brennstoffe eines Typs, wie verschiedene Steinkohlen vergleichbarer Zusammensetzung, anhand von Unterschieden in den gemessenen Abbrandkurven in ihrem realen Abbrandverhalten praxisrelevant bewertet werden können [Lore7].

Von besonderem Interesse ist die Charakterisierung des Abbrandverhaltens im Vorfeld einer geplanten Mixverbrennung, sowohl von verschiedenen Brennstoffen als auch durch Zumischung von Biobrenn- oder Abfallstoffen. Die Berechnung verbrennungsspezifischer Parameter über die in der Verfahrenstechnik gebräuchlichen Mischungs-gleichungen gelingt nur teilweise, wie Literaturangaben belegen [Pan].

Im Bild 11 sind beispielhaft die bei der Verbrennung einer Braun- und Steinkohle sowie deren 1:1-Mischung erhaltenen Abbrandkurven dargestellt. Enthalten sind außerdem die jeweils ermittelten Brennzeiten ( $t_b$ ) und die im Abschnitt 3.5 näher zu beschreibenden effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{eff}}$ ) zur Beurteilung der Reaktivität



bei gegebenen Verbrennungsbedingungen. Das Abbrandverhalten der Steinkohle Göttelborn, das durch Zündprobleme im Bereich des Koksabbrandes ( $t = 6-10$  s) gekennzeichnet ist, lässt sich durch Zumischen der wesentlich reaktiveren Braunkohle deutlich verbessern. Die für die Mischung resultierende kürzere Brennzeit ist dabei nicht auf die im Vergleich mit der Einzelkomponente niedrigere Menge an Steinkohle

zurückzuführen. Die Brennzeit von 0,05 g Steinkohle Göttelborn liegt unter Versuchsbedingungen bei 20 s, während für den Umsatz von 0,1 g Mischung 18,2 s (Bild 11) benötigt werden [Lore3, 10].

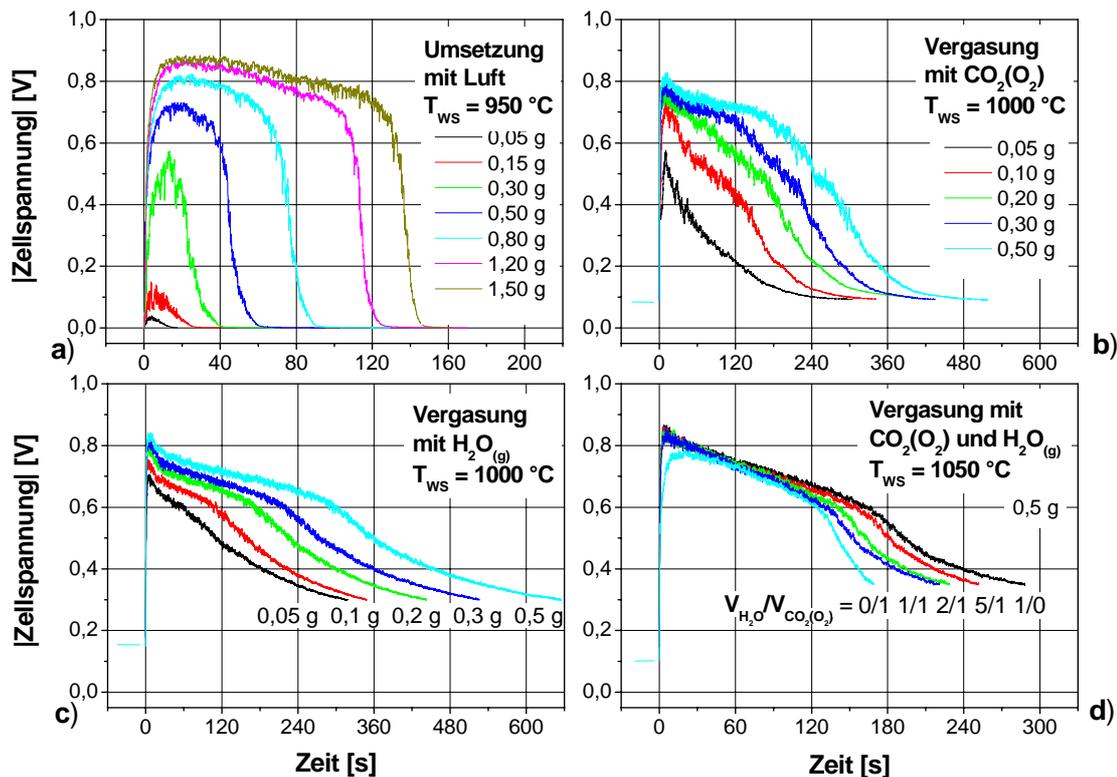
Weitere Beispiele zur Untersuchung des Abbrandverhaltens fester Brennstoffe in Labor- und Technikumswirbelschichtanlagen sind in [Lore2, Klei1, Lore5, 7, Borg1–2] beschrieben. So lässt sich z. B. auch in der zirkulierenden Wirbelschicht bei entsprechender Sondenpositionierung das Abbrandverhalten und die Verweilzeit einer Brennstoffprobe über die zeitliche Verfolgung des Brennstoffumlaufs ermitteln [Lore7].

Unter *Festbettbedingungen* werden prinzipiell vergleichbare Abbrandkurven erhalten, die aber infolge der Positionierung des Messfühlers kurz unterhalb des Festbetts im freien Gasraum (quasi in situ, Bild 6) keine so hohe zeitliche Auflösung wie in der Wirbelschicht aufweisen. Für das Beispiel der Steinkohle Göttelborn ergaben sich im Festbett längere Brennzeiten und geringere Reaktivitäten als in der Wirbelschicht (bei sonst gleichen Verbrennungsbedingungen, wie Temperatur, Luftvolumenstrom und Feststoffmenge), was insbesondere durch den langsamen Restkoksabbrand hervorgerufen wird. Im Wirbelbett wirken sich offenbar die optimalen Wärme- und Stoffaustauschverhältnisse positiv auf die Restkoksverbrennung aus [Lore10].

Auch bei der gaspotentiometrischen Analyse der **Vergasung fester Stoffe** konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit vom eingesetzten Vergasungsmittel brennstoffspezifische Abbrand-/Vergasungskurven resultieren, die in ähnlicher Weise wie bei der Verbrennung die Beschreibung des Vergasungsverhaltens erlauben. Dabei sind Charakteristika des Feststoffs, wie Art, Korngrößenfraktion und Probenmenge, in ihrem Einfluss auf den Abbrandverlauf bei gegebenem Vergasungsmedium und Temperatur deutlich zu unterscheiden.

Im Bild 12 sind beispielhaft gemessene Zellspannungs-Zeit-Kurven für die Vergasung von Braunkohlenkoks mit Luft ( $\lambda < 1$ ),  $\text{CO}_2$ , Wasserdampf und  $\text{CO}_2$ /Wasserdampf-Mischungen verschiedener Zusammensetzung dargestellt. Dabei wurden jeweils unterschiedliche Probenmengen zwecks Einstellung verschiedener Brennstoff-Vergasungsmittel-Verhältnisse eingesetzt. Die Umsetzung beginnt sofort nach Eintrag des Brennstoffs, was durch die sprunghafte Änderung der Gleichgewichtszellspannung zu stark negativen Werten angezeigt wird. Je nach Probenmenge stellen sich bei konstantem Vergasungsmitteldurchsatz unterschiedliche Zellspannungsniveaus als Maß für den

vorliegenden Sauerstoffpartialdruck ein. Bei Zellspannungswerten  $|U_{eq}|$  unterhalb etwa 350 mV liegt freier, molekularer Sauerstoff im Reaktionsgemisch vor ( $\lambda > 1$ ); Werte oberhalb 350 mV zeigen dagegen reduzierende Bedingungen und damit Vergasungsverhältnisse an. Das gemessene Potential wird dann durch Gleichgewichtssauerstoff aus den jeweils vorliegenden Redoxgleichgewichten bestimmt (s. Abschnitt 3.3).



**Bild 12:** Zellspannungs-Zeit-Kurven für den Umsatz von unterschiedlichen Probenmengen Braunkohlenkoks (0,05–1,5 g,  $d_p = 0,2\text{--}0,4$  mm) mit verschiedenen Vergasungsmitteln (Volumenstrom:  $0,24\text{ m}^3/\text{h}$  ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ )) in der Wirbelschicht

Bei der Vergasung mit Luft (Bild 12a) ist zu beobachten, wie sich mit zunehmender Probenmenge erst Verbrennungs- und dann Vergasungsbedingungen einstellen. Charakteristisch für die bei der Vergasung erhaltenen Abbrandkurven ist die Ausbildung eines stabilen oder leicht abfallenden Zellspannungsplateaus im Bereich von 600 bis 800 mV. Es zeigt einen stationären Zustand mit nahezu unveränderlicher Produktgaszusammensetzung, d. h. eine bestimmte Gasqualität, an. Damit ist es prinzipiell möglich, über das gezielte „Anfahren“ eines definierten Zellspannungsniveaus die Produktgasqualität direkt im technischen Prozess zu überwachen und in einem Regelungskonzept zu integrieren.

Auf der Basis der genannten Zusammenhänge zwischen Zellspannung und Redoxverhältnissen im Reaktionsgemisch können nun zur Charakterisierung des Vergasungsverhaltens und einer mittleren Umsetzungsgeschwindigkeit die Vergasungszeit und deren Anteil an der Gesamtumsatzzeit bestimmt werden [Scho2]. Wie erwartet, steigen die Vergasungszeiten mit zunehmender Probenmasse an. Im Vergleich der eingesetzten Vergasungsmedien sinkt die Umsetzungsgeschwindigkeit signifikant von Luft zu CO<sub>2</sub> und Wasserdampf (Bilder 12a–c). Detailliertere Untersuchungen zum Vergasungsverhalten von Feststoffen in der Wirbelschicht sind in [Scho2–3] dargestellt.

### **3.5 Modellbildung zur Bestimmung brennstoffspezifischer makrokinetischer Parameter**

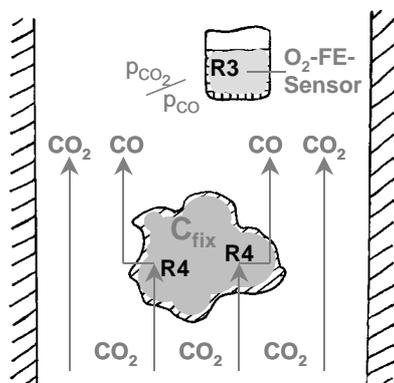
Zur Ermittlung makrokinetischer Parameter wurden Auswertemodelle entwickelt, die ausschließlich auf den gaspotentiometrisch gemessenen Zellspannungs-Zeit-Kurven als Maß für die umgesetzte Eduktgasphase beruhen. Damit unterscheiden sie sich von den häufig verwendeten feststoffbezogenen Verbrennungsmodellen, die den Abbrand über partikelgebundene Eigenschaften, wie Durchmesser- oder Dichteänderung, beschreiben (Abschnitte 2.3 und 2.4) und damit bereits von bestimmten Annahmen bezüglich des Abbrandverhaltens ausgehen müssen. Die eigenen Modelle verbinden die Bilanzierung der eingesetzten Gasphase (Sauerstoff, Vergasungsmittel) auf der Basis der jeweils gemessenen Abbrandkurve mit einem einfachen makrokinetischen Ansatz zur Ermittlung einer effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{eff}}$ . Diese beschreibt den Abbrandprozess unter gegebenen Versuchsbedingungen und beinhaltet den Einfluss von Stofftransportvorgängen und chemischer Kinetik. Zur Quantifizierung der den Umsatz limitierenden Prozesse wird die Bestimmung der „scheinbaren“ Aktivierungsenergie über die Temperaturabhängigkeit von  $k_{\text{eff}}$  herangezogen. Die für die Verbrennung und Vergasung fester Brennstoffe entwickelten Modelle unterscheiden sich prinzipiell in der Bestimmung des Partialdrucks des Eduktgases. Bei der Verbrennung ergibt sich die umgesetzte Sauerstoffmenge direkt aus dem Sondersignal; unter Vergasungsbedingungen resultieren Redoxverhältnisse, die über die Anwendung der für die potentialbestimmenden Gleichgewichte gültigen Zellspannungsgleichungen eine Quantifizierung des Vergasungsmittelpartialdrucks zulassen.

Im Folgenden soll exemplarisch für die entwickelte Vorgehensweise das für die Vergasung mit CO<sub>2</sub> angewendete CO<sub>2</sub>-Bilanzmodell erläutert werden. Das für die Verbren-

nung gültige O<sub>2</sub>-Bilanzmodell sowie das für Umsetzungen mit CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Mischungen entwickelte CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Modell sind in den beigefügten Artikeln 2 und 4 [Lore6, Scho5] detailliert beschrieben.

### CO<sub>2</sub>-Bilanzmodell

Die Umsetzung eines Kokspartikels mit CO<sub>2</sub> bei ausreichend hoher Temperatur verläuft gemäß der Boudouard-Reaktion R4 ( $C_{(s)} + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ ) (Tab. 2). An der Außenelektrode des sich im Reaktionsgas befindlichen Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensors stellt sich das Gleichgewicht gemäß der potentialbestimmenden Reaktion R3 ( $CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2$ ) ein (Bild 13).



**Bild 13:** Gaspotentiometrische Analyse der Koksvergasung mit CO<sub>2</sub> ( $C_{\text{fix}}$  – fixer Kohlenstoff) [Scho2]

In CO<sub>2</sub>-/CO-Gasatmosphären ergibt sich die Gleichgewichtszellspannung nach Hartung [Hart] aus der Zellspannungsgleichung

$$\frac{U_{eq}}{[mV]} = -1458 + \left( 0,0992 \cdot \lg \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} + 0,481 \right) \cdot \frac{T}{[K]}, \quad (\text{Gl. 1})$$

mit  $U_{eq}$  der Zellspannung in mV,  $p_{CO_2}$  und  $p_{CO}$  den Partialdrücken beider Gase und  $T$  der Sensortemperatur in K. Damit lässt sich jedem in einer entsprechenden Gasatmosphäre gemessenen Zellspannungswert das zugehörige Partialdruckverhältnis  $p_{CO_2}/p_{CO}$  zuordnen. Die Ermittlung des benötigten Partialdrucks des Vergasungsmittels  $p_{CO_2}$  erfolgt über stöchiometrische Betrachtungen. So folgt für die Molanteile von CO und CO<sub>2</sub> ( $x_{CO}$ ,  $x_{CO_2}$ )

$$x_{CO} = \frac{y}{1 + y/2} = \frac{p_{CO}}{p} \quad \text{bzw.} \quad x_{CO_2} = \frac{1 - y/2}{1 + y/2} = \frac{p_{CO_2}}{p} \quad (\text{Gl. 2, 3})$$

mit  $(1+y/2)$  der Summe aller Mole in der Gasphase,  $y$  dem vorhandenen CO-Anteil in mol und  $p$  dem Gesamtdruck. Führt man das Redoxverhältnis  $a$  mit  $a = p_{CO_2}/p_{CO}$  ein, resultiert für die Partialdrücke  $p_{CO}$  und  $p_{CO_2}$  im Produktgas zu einem Zeitpunkt  $t$

$$p_{CO}(t) = \frac{1}{1+a(t)} \quad \text{bzw.} \quad p_{CO_2}(t) = \frac{a(t)}{1+a(t)}. \quad (\text{Gl. 4, 5})$$

Die Partialdrücke der Gaskomponenten sind dabei (wie auch im Folgenden) als auf den Gesamtdruck normierte Verhältniszahlen zu verstehen. Damit kann über Gl. 1 und 5 aus der gaspotentiometrisch gemessenen Zellspannungs-Zeit-Kurve ( $U_{\text{eq-t}}$ -Kurve) die den zeitlichen  $\text{CO}_2$ -Umsatz charakterisierende Vergasungskurve ermittelt werden (Bilder 14a–b). Im Bild 14 ist die Vorgehensweise bei der Auswertung über das  $\text{CO}_2$ -Bilanzmodell an einem Beispiel veranschaulicht.

Für die zeitliche, durch Reaktion hervorgerufene Änderung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration folgt aus der  $\text{CO}_2$ -Bilanz über den Wirbelschichtreaktor (ideale Vermischung)

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \dot{n}_{CO_2, \text{ein}} - \dot{n}_{CO_2, \text{aus}} \quad (\text{Gl. 6})$$

mit  $\dot{n}_{CO_2, \text{ein}}$  und  $\dot{n}_{CO_2, \text{aus}}$  dem  $\text{CO}_2$ -Molenstrom am Reaktoreingang bzw. -ausgang. Unter Annahme idealen Verhaltens für die Gaskomponenten ergibt sich

$$\dot{n}_{CO_2, \text{ein}} = \frac{\dot{V}_{\text{ein}} \cdot p_{CO_2,0}}{22,4[l/mol]} \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_{CO_2, \text{aus}} = \frac{\dot{V}_{\text{aus}} \cdot p_{CO_2}(t)}{22,4[l/mol]} \quad (\text{Gl. 7, 8})$$

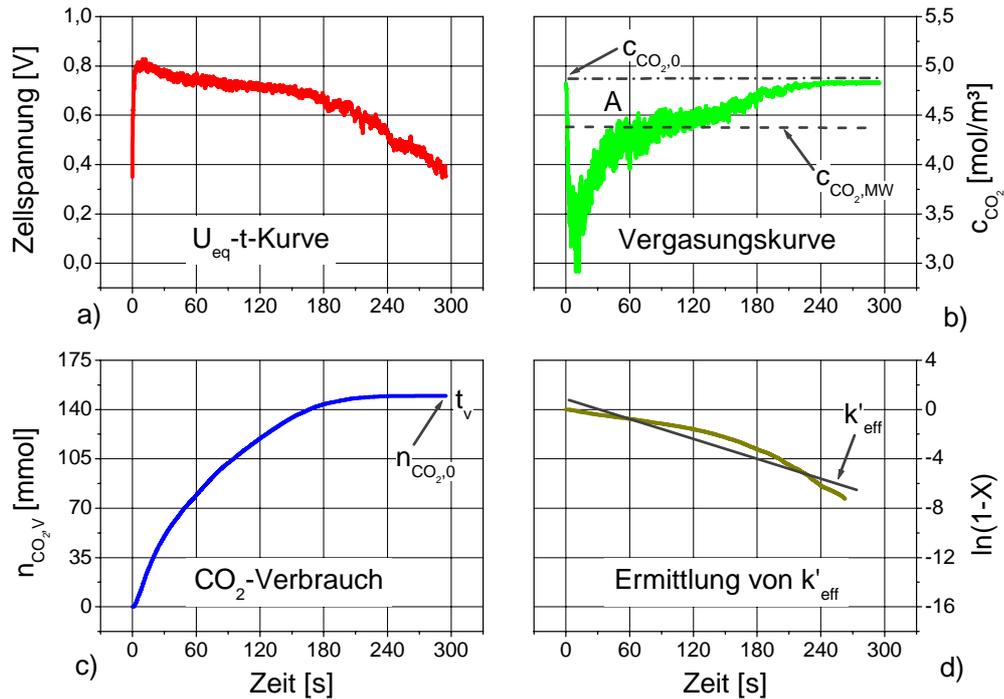
mit 22,4 l/mol dem Molvolumen,  $\dot{V}_{\text{ein}}$  dem zugeführten Gasvolumenstrom und  $\dot{V}_{\text{aus}}$  dem Produktgasvolumenstrom. Letzterer berücksichtigt über einen Erweiterungsfaktor  $b$  ( $\dot{V}_{\text{aus}} = \dot{V}_{\text{ein}} \cdot b$ ) die Zunahme des Reaktionsvolumens und entspricht dem Verhältnis der Partialdrucksumme aller nach der Reaktion vorhandenen gasförmigen Stoffe zur Summe der Partialdrücke bei konstantem Reaktionsvolumen. Durch Integration von Gl. 6 kann unter Einbeziehung von Gl. 7 und 8 die verbrauchte  $\text{CO}_2$ -Stoffmenge  $n_{CO_2, v}$  als Funktion der Zeit gemäß

$$n_{CO_2, v}(t) = \frac{1}{22,4[l/mol]} \int_{t_0}^t (\dot{V}_{\text{ein}} \cdot p_{CO_2,0} - \dot{V}_{\text{aus}} \cdot p_{CO_2}(t)) dt \quad (\text{Gl. 9})$$

bestimmt werden (Bild 14c). Sie entspricht der Fläche A oberhalb der Vergasungskurve im Bild 14b. Schließlich lässt sich der Reaktionsfortschritt über den  $\text{CO}_2$ -Umsatzgrad  $X$

$$X(t) = \frac{n_{CO_2, v}(t)}{n_{CO_2,0}} \quad (\text{Gl. 10})$$

mit  $n_{CO_2,0}$  der gesamten, bis zum Ende des Vergasungsvorganges (Zeitpunkt  $t_v$ , Bild 14c) verbrauchten  $\text{CO}_2$ -Stoffmenge beschreiben.



**Bild 14:** CO<sub>2</sub>-Bilanzmodell zur Ermittlung makrokinetischer Parameter bei der Vergasung mit CO<sub>2</sub> (0,5 g Braunkohlenkoks, 1000 °C, Wirbelschicht) [Scho2]

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k'_{eff}$  wird nun über einen makrokinetischen Ansatz 1. Ordnung bezüglich der umgesetzten CO<sub>2</sub>-Menge eingeführt.

$$-\frac{dn_{CO_2}}{dt} = k'_{eff} \cdot n_{CO_2} \quad \text{bzw.} \quad \ln \frac{n_{CO_2}(t)}{n_{CO_2,0}} = -k'_{eff} \cdot t. \quad (\text{Gl. 11, 12})$$

Unter Berücksichtigung der CO<sub>2</sub>-Bilanz  $n_{CO_2}(t) = n_{CO_2,0} - n_{CO_2,V}(t)$  (Gl. 13) und dem in Gl. 10 definierten CO<sub>2</sub>-Umsatzgrad resultiert

$$\ln(1 - X(t)) = -k'_{eff} \cdot t. \quad (\text{Gl. 14})$$

Im Falle einer Reaktion 1. Ordnung folgt für die Auftragung von  $\ln(1-X)$  über der Zeit eine Gerade, aus deren Anstieg sich  $k'_{eff}$  direkt ableiten lässt (Bild 14d).

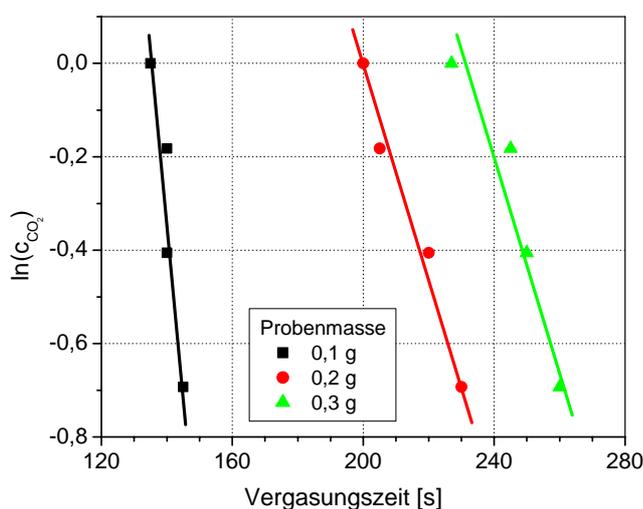
Zur Berücksichtigung der jeweils veränderten Brennstoff-CO<sub>2</sub>-Verhältnisse bei unterschiedlichen Probenmassen werden die  $k'_{eff}$ -Werte in einem letzten Schritt auf die während des gesamten Vergasungsprozesses zur Verfügung stehende mittlere CO<sub>2</sub>-Konzentration  $c_{CO_2,MW}$  (Bild 14b) bezogen:

$$k_{eff} = k'_{eff} \cdot \frac{c_{CO_2,0}}{c_{CO_2,MW}} \quad (\text{Gl. 15})$$

Zum Vergleich verschiedener Brennstoffe kann außerdem durch Bezug auf den  $k_{eff}$ -Wert von Steinkohlenkoks ( $k_{eff(Skk)}$ ) als geeignete Standardsubstanz ein relativer Reaktivitäts-

wert  $k_{rel}$  eingeführt werden 
$$k_{rel} = \frac{k_{eff}}{k_{eff(Skk)}} \quad (\text{Gl. 16})$$

Das Vorliegen der „scheinbaren“ Reaktionsordnung 1 wurde in separaten Untersuchungen unter Variation der  $CO_2$ -Konzentration im Vergasungsmittel nachgewiesen [Scho2]. Bild 15 zeigt die Linearisierung der Auftragung des Logarithmus der  $CO_2$ -Konzentration über der jeweiligen Vergasungszeit definierter Koksmengen entsprechend einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden liegen zwischen 0,947 und 0,989.



**Bild 15:** Untersuchungen zur „scheinbaren“ Reaktionsordnung der Vergasung von Braunkohlenkoks mit  $CO_2$  (1000 °C,  $CO_2/N_2$ -Mischungen mit unterschiedlichen Volumenanteilen  $CO_2$ ,  $c_{CO_2}$  –  $CO_2$ -Konzentration in Volumenanteilen) [Scho2]

Wie bereits erwähnt, ist die nach o. g. Modell bestimmte effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante eine feststoffspezifische Größe, die durch die jeweiligen Reaktionsbedingungen geprägt, aber modellmäßig unabhängig von den partikulären Eigenschaften des Feststoffs (Korngröße, Oberfläche, Dichte) ist. Sie ist Ausdruck dieser Eigenschaften. Beispiele der in umfangreichen Untersuchungen für die Verbrennung und Vergasung verschiedener Feststoffe ermittelten effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in den beigefügten Artikeln 2 und 4 [Lore6, Scho5] sowie in [Klei2, Lore5] dargestellt.

In diesem Rahmen soll sich auf die Diskussion der über die Temperaturabhängigkeit der  $k_{\text{eff}}$ -Werte bestimmten „scheinbaren“ Aktivierungsenergien ( $E_{A, \text{eff}}$ ) zur Bewertung des Umsetzungsmechanismus beschränkt werden (s. Abschnitt 2.2).

Tab. 4 enthält entsprechende Resultate für die Verbrennung fester Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffe sowie die Vergasung von Braunkohlenkoks mit unterschiedlichen Vergasungsmedien in der Wirbelschicht.

**Tab. 4:** Aktivierungsenergien ( $E_{A, \text{eff}}$ ) für die Verbrennung und Vergasung fester Stoffe in der Wirbelschicht ( $d_{p, \text{Brennstoffe}} = 0,2\text{--}0,4 \text{ mm}$ )

Feststoff	Gasphase	Temperaturbereich [°C]	$E_{A, \text{eff}}$ [kJ/mol]*
Belgischer Anthrazit	Luft	750–950	44
Steinkohle Göttelborn	Luft	750–950	29
Steinkohle Arthur/Taylor	Luft	750–950	39
Braunkohle Halle/Leipzig	Luft	750–950	29
Torf	Luft	750–950	28
Reisschalen	Luft	750–950	31
Klärschlammgranulat	Luft	750–950	46
Steinkohlenkoks	Luft	750–950	105
Braunkohlenkoks	Luft	750–950	64
Braunkohlenkoks	Luft ( $\lambda < 1$ )	850–1000	48
Braunkohlenkoks	CO <sub>2</sub>	900–1050	191
Braunkohlenkoks	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	850–1050	227
Braunkohlenkoks	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> = 1:1	950–1050	213

\*Die relativen Fehler, bestimmt aus den mittleren Abweichungen der  $k_{\text{eff}}$ -Werte und der Größe des untersuchten Temperaturintervalls [Ebis], liegen (Torf ausgenommen) unter 25 % (Details in [Lore3, Scho2]).

Während der Verbrennungsprozess der untersuchten Kohlen, Biomassen und des Klärschlammgranulats mit Aktivierungsenergien zwischen 28 und 46 kJ/mol sowohl durch Stofftransportvorgänge als auch die chemische Umsetzung bestimmt wird, ist die Abbrandgeschwindigkeit des Steinkohlenkokes ( $E_{A, \text{eff}} = 105 \text{ kJ/mol}$ ) im Wesentlichen chemisch limitiert. Die Vergasungsgeschwindigkeit von Braunkohlenkoks mit CO<sub>2</sub>, Wasserdampf bzw. deren Mischung wird allein durch die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung begrenzt, Stofftransportvorgänge spielen in diesem Zusammenhang keine Rolle. Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen mit Werten zwischen 191 und 227 kJ/mol im Bereich vergleichbarer Literaturangaben. Dagegen ist für die Vergasungskinetik des Braunkohlenkokes mit Luft ( $\lambda < 1$ ,  $E_{A, \text{eff}} = 48 \text{ kJ/mol}$ ) ein deutlicher

Stofftransporteinfluss erkennbar. Der verwendete Braunkohlenkoks zeichnet sich durch eine im Vergleich zum Steinkohlenkoks große Oberfläche ( $156 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{wf}}$  gegen  $1,3 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{wf}}$ ) mit signifikanter Mikroporosität aus. Damit steht ein hochreaktives Koksgerüst zur Verfügung, das bezüglich der chemischen Reaktionen eine schnellere Kinetik erlaubt und für den Stofftransporteinfluss bei der Umsetzung mit Luft verantwortlich ist. Die Umsetzung mit  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf ist durch wesentlich niedrigere mittlere Vergasungsgeschwindigkeiten gekennzeichnet ( $k_{\text{eff}}(\text{Luft}, \lambda < 1) : k_{\text{eff}}(\text{CO}_2) : k_{\text{eff}}(\text{H}_2\text{O}) = 13 : 2 : 1$  bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  [Scho2]), was auch in der Lage der für die Vergasung verantwortlichen Gleichgewichte zum Ausdruck kommt. Die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  der Reaktionen R4–6 unterscheiden sich von denen der Verbrennung (R1–3, 9) um Größenordnungen (Tab. 2, Abschnitt 3.1).

Die im Fallrohrreaktor für die Verbrennung erhaltenen kinetischen Konstanten lassen sich nicht absolut mit denen der GPAA vergleichen, da sie auf verschiedenen Modellvorstellungen beruhen. So wird die Aktivierungsenergie im FRR aus den gemessenen Umsatz-Fallstrecken-Verläufen über ein komplexeres Auswertemodell berechnet, das auf der Wärmebilanz um ein reagierendes, unporöses sphärisches Brennstoffkorn basiert und temperatur- sowie zeitabhängige Stoffwertfunktionen der Feststoff- und Gasphase, wie Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Viskosität und Dichte, als Eingangsgrößen erfordert. Bei den Arbeiten erwies sich insbesondere die Modellannahme der Nicht-Porosität als problematisch bei der Bestimmung des Verbrennungsverhaltens [Klei1–2].

Bezüglich eines Scale-up ist hinzuzufügen, dass mit aus Batch-Versuchen gewonnenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten das Verbrennungsverhalten verschiedener Brennstoffe in der ZWSF über ein Simulationsmodell zufriedenstellend vorausgesagt werden konnte [Borg1–2].

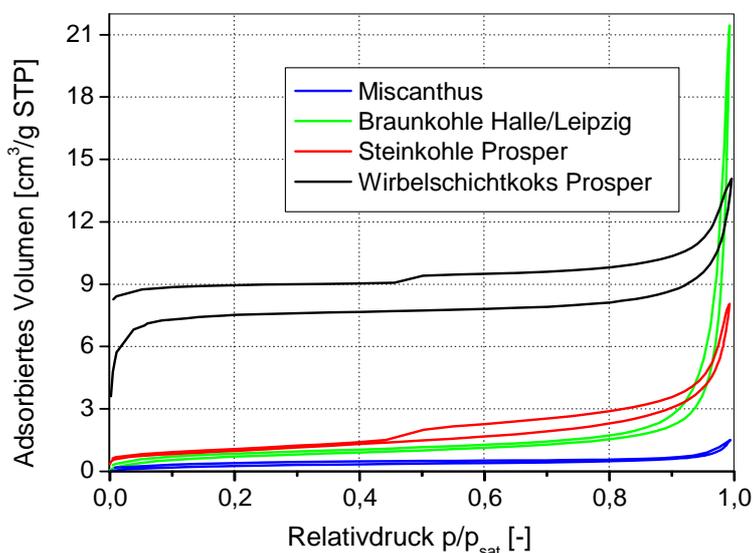
### **3.6 Oberflächenstruktur des Feststoffs und Reaktivität**

Die Kenntnis der Partikeloberflächenstruktur und deren Änderung mit dem Umsatzgrad ist bei allen heterogenen Gas/Feststoff-Reaktionen von Bedeutung (Abschnitte 2.3, 2.4). So wurde diesen Arbeiten im Rahmen der Untersuchungen zur Makrokinetik des Verbrennungsvorganges und mit dem Ziel der Modellbewertung besonderes Interesse gewidmet. Experimentelle Arbeiten bezogen sich auf die Bestimmung der Oberflächenstruktur eines breiten Spektrums von festen Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffen sowie deren Änderung mit fortschreitendem Abbrandgrad in der Wirbelschicht, der Staub-

feuerung und im Fallrohrreaktor [Lore11, 3, 10, 12, 14, Klei1]. Wird die Abbrandkinetik durch die chemische Umsetzung und/oder die Diffusion in die Poren des Koksgerüsts (mit)bestimmt, so ist die tatsächlich zu Beginn der Kokszündung vorliegende und für das Vergasungs-/Verbrennungsmittel zugängliche Partikeloberfläche von Bedeutung. Deshalb wurden exemplarisch Brennstoffe in der Wirbelschicht mit Stickstoff als Wirbelgas entgast und die gebildeten Kokse in die Oberflächenstudien einbezogen. Die weitere Entwicklung der Oberflächenstruktur mit höheren Abbrandgraden war aus FRR-Versuchen zugänglich (Abbrandreihen).

Die Oberflächenuntersuchungen erfolgten primär über  $N_2$ -Gasadsorption (Adsorptionsstrukturanalyse), wobei vollständige Ad- und Desorptionsisothermen im Relativdruckbereich  $0,001 \leq p/p_{\text{sat}} \leq 0,995$  gemessen und bezüglich der spezifischen Oberfläche nach BET ausgewertet wurden. Zur Ableitung der Porengrößenverteilung wurde die Dichtefunktions-Theorie (DFT), zur Abschätzung der Mikroporenoberfläche der t-Plot nach Harkins/Jura herangezogen. Details finden sich in [Lore10].

Tab. 5 enthält die für ausgewählte relevante Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffe sowie die entsprechenden Wirbelschichtkokse ermittelten BET-Oberflächen ( $A_{\text{BET}}$ ), die jeweiligen Mikroporenanteile als Maß für die Mikroporosität und die mittleren Porendurchmesser  $\bar{d}_{\text{pore}}$ . Bild 16 zeigt dazu beispielhaft  $N_2$ -Isothermen für eine typische Braunkohle, Steinkohle, Miscanthus und Wirbelschichtkoks der Steinkohle. Die dargestellten Isothermenverläufe sind jeweils charakteristisch für die untersuchten Brennstoffe, d. h. vergleichbare Verläufe resultierten für verschiedene Kohlen, holzartige Stoffe und Wirbelschichtkokse.



**Bild 16:**  $N_2$ -Isothermen (Ad- und Desorption) verschiedener Feststoffe

**Tab. 5:** Adsorptionsstrukturanalyse ausgewählter Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffe sowie durch Wirbelschichtentgasung erzeugter Kokse (Brennstoffe:  $d_p = 0,2-0,4$  mm)

	Feststoffe			Wirbelschichtkoks		
	$A_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g <sub>wf</sub> ]	Anteil Mikroporen [%]	$\bar{d}_{Pore}$ [nm]	$A_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g <sub>wf</sub> ]	Anteil Mikroporen [%]	$\bar{d}_{Pore}$ [nm]
Steinkohlenkoks	1,3	44	12			
Braunkohlenkoks 1	155,6	89	3,5	244,7	97	2,3
Braunkohlenkoks 2*	296	77	3,7			
Belgischer Anthrazit	2,9	n. e.**	12,2	22,9	n. e.	n. e.
Steinkohle Prosper	3,7	12	13	29,3	96	3
Steinkohle GUS	4,2	17	12			
Steinkohle Arthur/Taylor	2,0	22	15,5	53	n. e.	n. e.
Steinkohle Göttelborn	0,6	29	18,6	22,5	n. e.	n. e.
Braunkohle Halle/Leipzig	2,8	28	47,1	242,2	93	2,7
Torf	1,3	39	30			
Holz hackschnitzel	0,5	70	12	59,3	97	2,3
Miscanthus	1,1	62	8,2			
Klärschlammgranulat	3,9	n. e.	28,3			
Deponiematerial	1,7	n. e.	22,4			

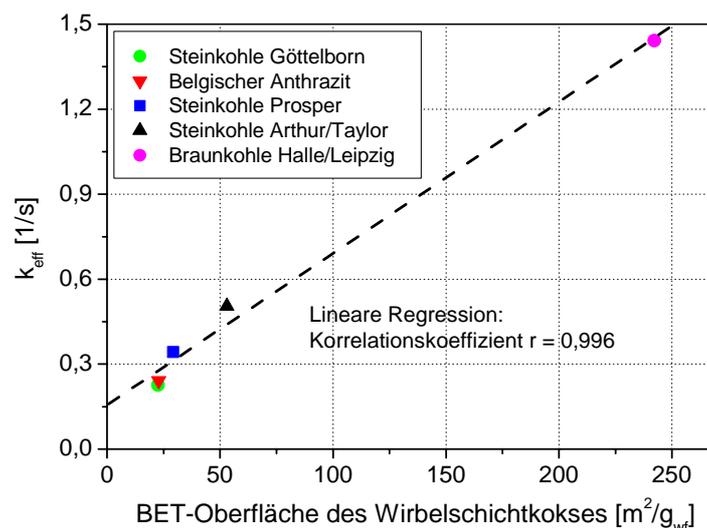
(relativer Fehler der  $A_{BET}$ -Werte < 19 % (Reproduzierbarkeitsmessungen mit verschiedenen Proben der Braunkohle Halle/Leipzig), \*Herdofenkoks (HOK),  $d_p = 0,1-0,125$  mm, \*\*n. e. – nicht eindeutig bestimmbar)

Danach unterscheiden sich die drei natürlichen Brennstoffe deutlich voneinander. Während der steile Anstieg der Isotherme bei hohen Relativdrücken im Fall der Braunkohle auf eine ausgeprägte Makroporosität hinweist, folgt aus der Hysterese der Isotherme für die Steinkohle eine deutliche Mesoporosität. Dementsprechend liegt der mittlere Porendurchmesser der Steinkohlen mit 12 bis 19 nm wesentlich niedriger als bei Braunkohle mit ca. 47 nm. Der Wirbelschichtkoks zeigt neben den für die Steinkohle typischen Mesoporen eine signifikante Adsorption im Bereich der Mikroporen bei sehr kleinen Relativdrücken, der mittlere Porendurchmesser liegt bei 3 nm. Für Miscanthus wird nur eine sehr geringe Gesamtadsorption beobachtet, die (wie auch bei anderen holzartigen Stoffen) hauptsächlich durch Mikroporen (Anteil 60 bis 70 %) bewirkt wird.

Ein Vergleich der gesamten erhaltenen Oberflächenwerte lässt den Schluss zu, dass kein eindeutiger Zusammenhang zwischen BET-Oberfläche und Inkohlungsgrad besteht; die ermittelten Oberflächen liegen für sämtliche natürliche Brennstoffe, eingeschlossen die holzartigen Materialien, in einem relativ engen Bereich zwischen 0,5 und 6 m<sup>2</sup>/g<sub>wf</sub> (oberer Wert: eine weitere Braunkohle).

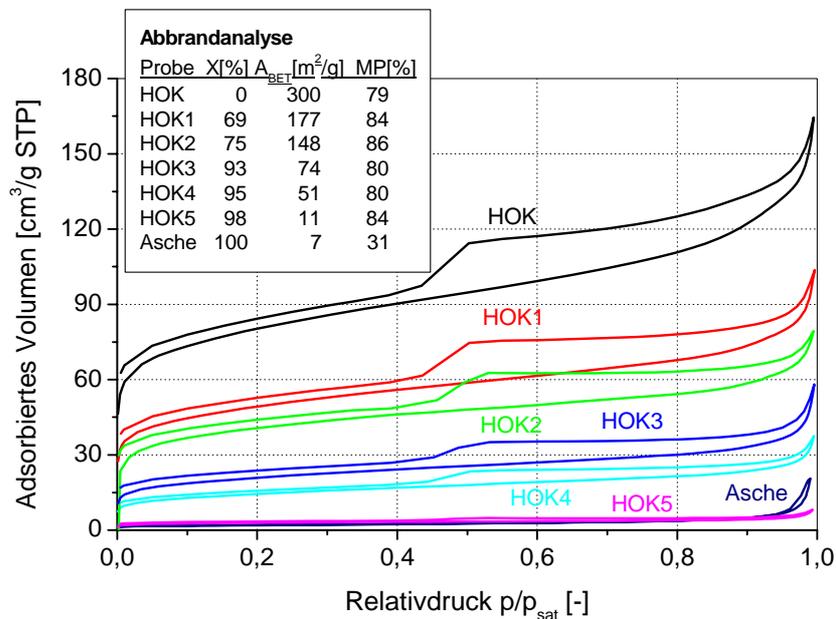
Die untersuchten Kokse unterscheiden sich entsprechend ihrer Herstellungsverfahren deutlich in der Oberflächenstruktur. Während bei der Hochtemperaturverkokung von Steinkohle auf dem Rost ein nur wenig poröser Koks geringer Oberfläche resultiert, führen die verschiedenen Verfahren zur Braunkohlenkokserzeugung (Schwelung, Herdofenprozess) zu stark mikroporösen Koksen hoher Oberfläche.

Die nach der Wirbelschichtentgasung erhaltenen Kokse zeigen bezüglich ihrer BET-Oberflächen eine deutlich weitere Spreizung als die Ausgangsbrennstoffe. So wurden Werte zwischen 22 und 53  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{wf}}$  für aus Steinkohle, 59  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{wf}}$  für aus Holzhackschnittel und um 240  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{wf}}$  für aus Braunkohle gewonnene Kokse gemessen, wobei der Mikroporenanteil an der Oberfläche einheitlich auf über 93 % anstieg. Der Entgasungsvorgang unter Wirbelschichtbedingungen verändert somit entscheidend die Oberflächenstruktur des jeweiligen Materials, wobei ein mikroporöses Koksgerüst entsteht, das die Zündfähigkeit und damit das gesamte Abbrandverhalten beeinflusst. Die wesentlich erhöhte Mikroporosität ergibt sich aus den verschiedenen beim Ent- und Vergasen ablaufenden Vorgängen, wie dem Freiwerden von Adsorptionsplätzen durch Desorption der Flüchtigen, der Poreneubildung und -öffnung durch Vergasungs- und Pyrolyseprozesse. Im Ergebnis der Arbeiten deutet sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Oberfläche des Wirbelschichtkokes und der Reaktivität der Kohlen unter Wirbelschichtbedingungen (ausgedrückt durch  $k_{\text{eff}}$ ) an (Bild 17).



**Bild 17:** Zusammenhang zwischen Kohlereaktivität und spezifischer Oberfläche des zugehörigen Wirbelschichtkokes (850 °C,  $d_{\text{P, Kohlen}} = 0,2\text{--}0,4 \text{ mm}$ )

Die weitere Koksoberflächenentwicklung, untersucht im Fallrohrreaktor, ist im Bild 18 exemplarisch für die Verbrennung eines Braunkohlenkokses anhand der für Proben unterschiedlicher Abbrandgrade (HOK1–5) gemessenen  $N_2$ -Isothermen dargestellt. Bild 18 enthält außerdem die jeweils ermittelten BET-Oberflächen und Mikroporenanteile.



**Bild 18:** Resultate der Oberflächenstrukturanalyse einer Abbrandreihe (FRR, 850 °C, HOK – Herdofenkoks,  $d_{p, HOK} = 0,1-0,125$  mm, X – Abbrandgrad, MP – Mikroporenanteil)

Es kann abgeleitet werden, dass im vorliegenden Fall die für die Umsetzung zur Verfügung stehende Oberfläche mit zunehmendem Abbrandgrad stetig sinkt, wobei die Änderung des Isothermenverlaufs eine signifikante Kontinuität aufweist. Dies kommt wertmäßig darin zum Ausdruck, dass der Mikroporenanteil an der Gesamtoberfläche unabhängig vom Abbrandgrad bei etwa 80 % liegt. Die Porenstruktur ändert sich demzufolge mit fortschreitendem Umsatz in konstanter Weise, d. h. Mikro-, Meso- und Makroporen werden in gleichem Verhältnis durch die Verbrennungsreaktionen „verbraucht“. Dies bedeutet, dass das Kokskorn simultan von der äußeren und der inneren Oberfläche abgebaut wird, was ein entscheidendes Resultat für die Abbrandmodellierung ist.

Die separate Bestimmung der zugehörigen Partikelgrößen bestätigt die erhaltenen Ergebnisse, wobei gezeigt wurde, dass der „reale“ mittlere Korndurchmesser wesentlich langsamer mit dem Abbrandgrad sinkt als über die Modellierung nach dem Konzept des „shrinking particle“ ermittelt [Klei1]. Die Annahme eines unporösen Partikels führt bei dem verwendeten Herdofenkoks zu fehlerhaften Resultaten. Bei Steinkohlenkokses mit

einer Oberfläche um  $1 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{wf}}$  erwiesen sich die Modellannahmen als akzeptabel [Klei1, Lore14].

Die Untersuchungen zur Oberflächenstrukturentwicklung in der Staubflamme erfolgten vergleichsweise im isothermen Flugstromreaktor und einer halbtechnischen Kohlenstaubbrennkammer. Sie sind in der beigefügten Publikation 3 [Lore11] ausführlich beschrieben. An dieser Stelle soll nur erwähnt werden, dass unter den gegebenen Bedingungen keine monotone Änderung der Koksfläche mit dem Abbrandgrad beobachtet wurde, sondern die Oberfläche bei einem mittleren Umsatzgrad ein Maximum erreicht und nachfolgend auf den Wert der Asche abfällt. Dieses Verhalten gestaltet eine Vorausberechnung der mit der Zeit veränderlichen Oberfläche als Bezugsgröße in Abbrandmodellen als sehr schwierig. Der genannte Artikel setzt sich detailliert mit der Bedeutung der Feststoffoberfläche im Zusammenspiel mit dem geschwindigkeitslimitierenden Schritt bei der Verbrennung von Kohlenstaub auseinander.

Zusammenfassend folgt, dass sich aus der Oberfläche von Feststoffen kaum auf das Abbrandverhalten schließen lässt. So konnte gezeigt werden, dass bezüglich der Verbrennung in der Wirbelschicht nicht die BET-Oberfläche der Rohkohle, sondern die nach der Entgasung zur Verfügung stehende, deutlich veränderte Koksfläche in Beziehung zur Brennstoffreaktivität steht (Bild 17). Andererseits kommt ein Oberflächeneinfluss auf den Gesamtabbrand nur zum Tragen, wenn die entsprechenden Vorgänge (chemische Umsetzung, Porendiffusion) geschwindigkeitsbestimmend sind. Weiterhin verkompliziert sich der Sachverhalt dadurch, dass die Oberflächenentwicklung nicht zwingend stetig mit zunehmendem Abbrandgrad erfolgt. Die Oberflächenänderung und deren Rolle bei heterogenen Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen hängt neben der Feststoffbeschaffenheit wesentlich von den Umsetzungsbedingungen im Reaktor, wie Reaktionstemperatur, Partikelauflaufgeschwindigkeit, Reaktionsgas und Reaktortyp, ab und muss für jeden Anwendungsfall separat unter möglichst praxisnahen Bedingungen untersucht werden.

## 4 Kristallisation aus Lösungen

Im Folgenden werden ausgewählte Aspekte der Kristallisation aus Lösungen am Beispiel der Trennung chiraler Stoffsysteme durch Kristallisationsverfahren diskutiert. Nach einer Einleitung zu grundlegenden Fragen der Enantiomerentrennung und den sich daraus ergebenden Aufgabenstellungen konzentriert sich der Abschnitt 4.2 auf ausgewählte binäre und ternäre Phasengleichgewichte als Grundlage kristallisationsbasierter chiraler Trennverfahren. In den Abschnitten 4.3 und 4.4 wird auf selbst entwickelte, alternative Methoden zur Bestimmung von Löslichkeiten bzw. auf das Online-Monitoring von Kristallisationsprozessen und die Ermittlung makrokinetischer Parameter eingegangen. Der Abschnitt 4.5 bezieht sich auf neue, innovative Aspekte der „Bevorzugten“ Kristallisation als Verfahren zur Gewinnung von reinen Enantiomeren. Im Abschnitt 4.6 wird ein neuartiger Hybridprozess aus Chromatographie und Kristallisation zur effektiven Enantiomerentrennung vorgestellt.

### 4.1 Einleitung

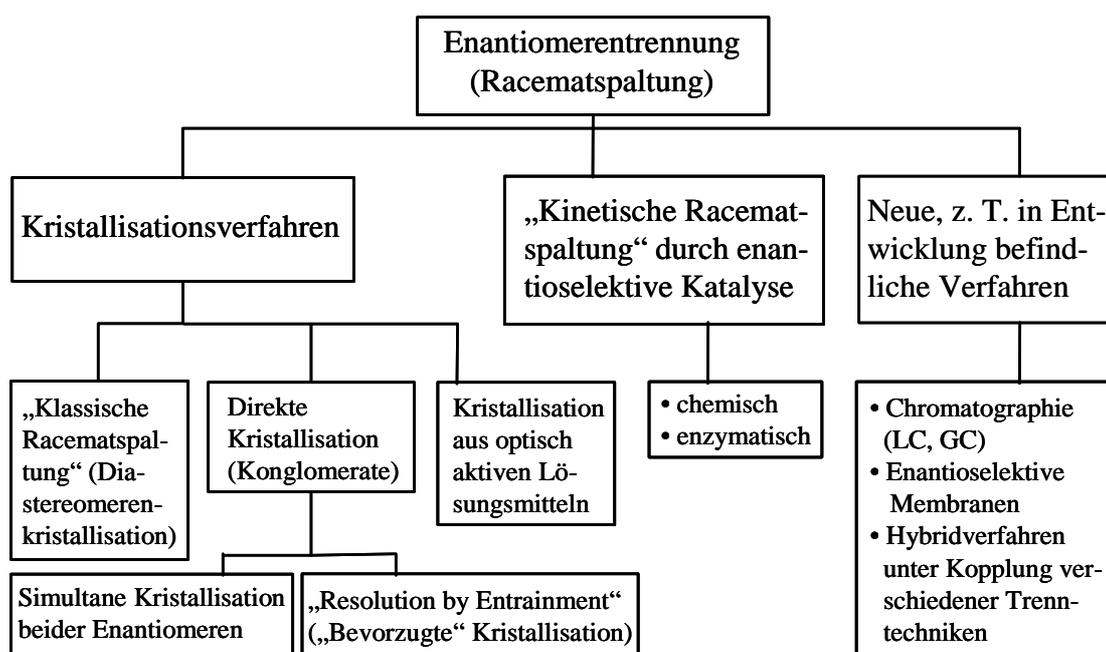
Kristallisationsprozesse können, abgesehen von der Erzeugung von Einkristallen, der Stofftrennung und der Produktgestaltung dienen.

Das Gebiet des „product designs“, das darauf abzielt, als Resultat des Kristallisationschrittes Partikel mit anwendungs-/verbrauchsorientierten Eigenschaften, wie definierter Partikelgrößenverteilung, Morphologie, Oberflächeneigenschaften, Bioverfügbarkeit, Staubneigung und Lagerstabilität, bestimmtem Agglomerations- und Fließverhalten, zu erhalten, gewinnt dabei immer mehr an Bedeutung [Teip]. Während z. B. die Partikelgröße insbesondere durch das Verhältnis von Keimbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit (Kristallisationskinetik) bestimmt wird, stehen im Fall der Stofftrennung durch Kristallisation thermodynamische Aspekte (die zu Grunde liegenden fest/flüssig-Phasengleichgewichte (SLE)) im Vordergrund. In jedem Fall ist jedoch für Auslegung, Design und Optimierung eines Kristallisationsprozesses die Kenntnis von Gleichgewichts- und kinetischen Daten als physikalisch-chemische Stoffdatenbasis erforderlich.

Die folgenden Ausführungen konzentrieren sich auf die Trennung chiraler Stoffsysteme als wichtige Stoffklasse aus dem Bereich der Feinchemikalien, die insbesondere als pharmazeutische Wirkstoffe und als Agrochemikalien von Bedeutung sind. In beiden Bereichen geht man zunehmend dazu über, statt dem bei der chemischen Synthese in der

Regel gebildeten racemischen 50:50-Gemisch der Enantiomeren nur noch eine der Komponenten (das jeweils aktive Enantiomer) und dieses mit besonders hoher Reinheit einzusetzen („enantiomerenreine Substanzen“). Hintergrund ist, dass in der Regel nur eines der beiden Isomeren die gewünschte, z. B. pharmazeutische Wirkung zeigt, und das andere im Arzneimittel entweder als nichtaktiver Ballast zu einer unnötigen Substanzbelastung führt oder, im ungünstigeren Fall, negative Nebenwirkungen zur Folge hat. Die Racematspaltung, d. h. die Enantiomerentrennung ausgehend vom racemischen Gemisch, stellt jedoch auf Grund der besonderen chemischen und physikalischen Ähnlichkeit beider Isomeren keine triviale Aufgabe dar. Entsprechend groß ist das industrielle Interesse an neuen bzw. weiterentwickelten chiralen Trennverfahren. Derzeit sind die Pharmazie und Agrochemie mit 81,2 % bzw. 14,2 % des Gesamtumsatzes an chiralen Verbindungen die Hauptanwender von Chiraltechnologie. Der Markt für chirale Zwischenprodukte und Wirkstoffe lag im Jahr 2000 bei 6,6 Mrd. US \$ und soll nach einer Studie auf rund 16 Mrd. US \$ im Jahr 2007 steigen. Dabei sind etwa 80 % aller derzeit in Entwicklung befindlicher Arzneimittel enantiomerenrein (mit steigender Tendenz in den nächsten Jahren) [Degu, Drau].

Bild 19 gibt eine Übersicht zu bewährten und neuen Verfahren der Racematspaltung. Man unterscheidet im Allgemeinen zwischen Kristallisationsverfahren, der „kinetischen Racematspaltung“ (asymmetrische Synthese) und neuen, alternativen Trenntechniken.



**Bild 19:** Bekannte Methoden der Racematspaltung und ausgewählte Neuentwicklungen

Bei Letzteren haben sich in den vergangenen Jahren insbesondere *chromatographische Verfahren* (speziell Flüssigchromatographie (LC)) an chiralen stationären Phasen für Trennungen im präparativen und industriellen Maßstab sowohl im Batch- als auch im kontinuierlichen Betrieb bewährt [Subr]. Nach erfolgreicher Trennphasenidentifizierung im analytischen Maßstab können die für die chromatographische Trennung verantwortlichen Adsorptionsgleichgewichte bestimmt und über geeignete Modelle entsprechende Trennprozesse ausgelegt werden sowie ein Scale-up erfolgen [Seid1–2, Juza, Nico].

Chromatographische Verfahren sind üblicherweise mit einem deutlichen Produktivitätsabfall bei zunehmenden Reinheitsanforderungen verbunden, einem Nachteil, dem mit dem *Konzept der Kopplung verschiedener Trennverfahren* Rechnung getragen wird. Auf einen Hybridprozess, in dem nur der „produktive“ Bereich der chromatographischen Trennung zu einer enantiomeren Anreicherung genutzt wird und die Gewinnung der reinen Enantiomeren nachfolgend in einem Kristallisationsschritt erfolgt, wird im Abschnitt 4.6 näher eingegangen. Die Kopplung eines enantioselektiven Membranprozesses zur Racematspaltung mit einer anschließenden Kristallisationsstufe zur weiteren Aufreinigung wird gegenwärtig in unserer Arbeitsgruppe untersucht. Dabei konzentrieren wir uns auf das kürzlich vorgestellte Konzept des Einsatzes molekular (chiral) geprägter Polymere [Sell1–2] als enantioselektive Membranmatrix. Probleme bereiten die allgemein bei der Entwicklung *chiraler Membranen* noch zu niedrigen bzw. nicht zeitstabilen Enantioselektivitäten, zu geringe erreichbare Stoffflüsse sowie die ungenügende Reproduzierbarkeit bei der Polymermembranfertigung [Keur, Randon, Kemm].

Die Methode der *asymmetrischen Synthese* (Bild 19) bezieht sich auf die gezielte Entwicklung enantioselektiver chemischer Katalysatoren (zumeist Übergangsmetallkomplexe mit Rh, Ru, Ti oder Os als Zentralatom) oder den Einsatz von Biokatalysatoren (Enzyme) für vorgegebene Stoffsynthesen oder Umsetzungen (z. B. Hydrierungen, „Sharpless-Epoxidierung“, Hydrovinylierung) [Clau, Har, Reet]. Sie soll nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

Die verschiedenen *Kristallisationsverfahren* zur Racematspaltung (Bild 19) sind in der Monographie von Jacques et al. [Jacq] sowie Übersichtsartikeln von Collet [Coll1] und Secor [Seco] grundlegend beschrieben worden. Im Allgemeinen steht dabei die sog. „klassische Racematspaltung“ (Pasteur, 1853) im Vordergrund. Dabei werden durch Umsetzung mit einem geeigneten enantiomerenreinen Spaltreagenz Diastereomere gebildet, die unterschiedliche Schmelztemperaturen bzw. Löslichkeiten aufweisen und

nachfolgend durch Kristallisation getrennt werden können. Diese Methode ist detailliert untersucht und beschrieben [Jacq, Coll1–2]. Nachteilig ist jedoch die oft langwierige Suche nach einem geeigneten Trennreagenz, das zu einem möglichst asymmetrischen (große Löslichkeitsdifferenz der Diastereomeren) einfach eutektischen Stoffsystem ohne partielle Mischkristallbildung führt. Der Vorschlag einer kombinatorischen Vorgehensweise durch den Einsatz von Mischungen einer „Familie“ von Trennreagenzien („The Dutch Resolution“) [Vrie] ist in diesem Zusammenhang von aktuellem praktischen Interesse. Die direkte Kristallisation eines Enantiomers aus racemischer Lösung [Coll3] ist nur im Fall konglomeratbildender (einfach eutektischer) chiraler Systeme möglich. Damit ist die Anwendungsbreite auf etwa 5 bis 10 % der möglichen Fälle beschränkt. Die sog. „Bevorzugte“ Kristallisation („preferential crystallization“ oder „resolution by entrainment“) ist ein vergleichsweise einfaches und kostengünstiges Verfahren der Racematspaltung, das jedoch durch die Arbeit im metastabilen (3-Phasen-) Bereich des Phasendiagramms sehr empfindlich gegen kleinste äußere und innere Einflüsse auf den Kristallisationsablauf (Verunreinigungen, Rührintensitätsschwankungen usw.) reagiert. Stabil arbeitende technische Anwendungen (Chloramphenicol, Thiamphenicol/Roussel-Uclaf, Zambon [Coll1]) sowie die aktuelle Weiterentwicklung des Verfahrens durch den Arbeitskreis von Prof. G. Coquerel (AS3PC-Prozess [Coqu1, Ndzi]) belegen andererseits die erfolgreiche Einsetzbarkeit der Methode.

Des Weiteren eignet sich die Kristallisation zur Gewinnung von reinen Enantiomeren aus nichtracemischen, d. h. bereits enantiomer angereicherten Gemischen, sowie zur Hochreinigung niederer Qualitäten. Da (neben den eigentlichen Kristallisationsverfahren) gewöhnlich auch die anderen in Bild 19 vorgestellten Methoden zur Racematspaltung einen Kristallisationschritt (Gewinnung des Feststoffs aus der Lösung) erfordern, kommt der Kenntnis der zu Grunde liegenden physikalisch-chemischen Vorgänge und insbesondere den Phasengleichgewichten auch in diesem Zusammenhang eine wesentliche Bedeutung zu.

Derzeit arbeiten jedoch nur wenige Forschergruppen am Einsatz kristallisationsbasierter chiraler Trennverfahren. Ein wesentliches Problem sind die relativ umfangreichen erforderlichen Stoffdaten (binäre Schmelzdiagramme, ternäre Löslichkeitsgleichgewichte) sowie notwendige Angaben zu kinetischen Aspekten (z. B. Breite des metastabilen Bereichs, kristallwachstumskinetische Größen), die in der Regel für chirale Substanzen, wie für viele organische Feinchemikalien und neue pharmazeutische Produkte, nicht

bekannt sind. Die Gewinnung der benötigten Daten ist einerseits mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden, andererseits stehen häufig nur begrenzte Probenmengen zur Verfügung. Daher ist die Entwicklung neuer, schneller und auf einen minimalen Substanzverbrauch gerichteter Methoden, speziell zur Bestimmung von Löslichkeitsgleichgewichten, von besonderer Bedeutung (z. B. für die Entwicklung neuer Pharmazeutika). Bei der Untersuchung von Kristallisationsprozessen aus der Lösung ergeben sich weitere Schwierigkeiten aus der Messung von Konzentrationen oder feststoffbezogenen Größen in hochkonzentrierten bzw. übersättigten Lösungen und meist von der Raumtemperatur abweichenden Kristallisationstemperaturen. Insbesondere die relativ kleinen Konzentrationsdifferenzen beim Abbau einer vorgelegten Übersättigung auf den Gleichgewichtswert bereiten messtechnische Probleme. Der Einsatz innovativer Messtechniken mit dem Ziel der Bestimmung kristallisationsrelevanter physikalisch-chemischer Parameter und des Online-Monitoring der ablaufenden Prozesse (z. B. zwecks einer möglichen Regelung) ist ein Forschungsgebiet von industriellem Interesse und Aktualität.

Die in den folgenden Abschnitten vorzustellenden Arbeiten tragen in experimentell-methodischer Hinsicht, im theoretischen Verständnis von SLE und den bei der enantioselektiven Kristallisation aus Lösungen ablaufenden Vorgängen zur Erweiterung des Kenntnisstandes auf den jeweiligen Gebieten bei und liefern für ausgewählte chirale Substanzen wesentliche Stoff- und Stoffsystemgrößen in Form experimentell gewonnener Phasengleichgewichts- und kinetischer Daten. Die im Anschluss vorgestellten Untersuchungen zur „Bevorzugten“ Kristallisation und zur Kopplung von Trennverfahren zielen auf Probleme des Prozessdesigns und der Prozessoptimierung.

#### **4.2 Fest/flüssig-Phasengleichgewichte als Grundlage kristallisationsbasierter Verfahren zur Trennung chiraler Systeme**

Es existiert derzeit keine Monographie, die sich schwerpunktmäßig mit der Beschreibung von Phasengleichgewichten organischer Verbindungen befasst. Die Standardwerke der Phasengleichgewichte beziehen sich auf thermodynamische Aspekte der Phasentheorie [Oonk, Hill], die allgemeine Beschreibung möglicher Phasengleichgewichte bzw. anwendungsbezogen hauptsächlich auf Beispiele aus dem metallurgischen Bereich, der Werkstoffkunde oder klassischer anorganischer/mineralischer Systeme [Tamm, Voge, Zern, Find, Ricc, Wala]. Coquerel beschäftigt sich in einem Übersichtsartikel

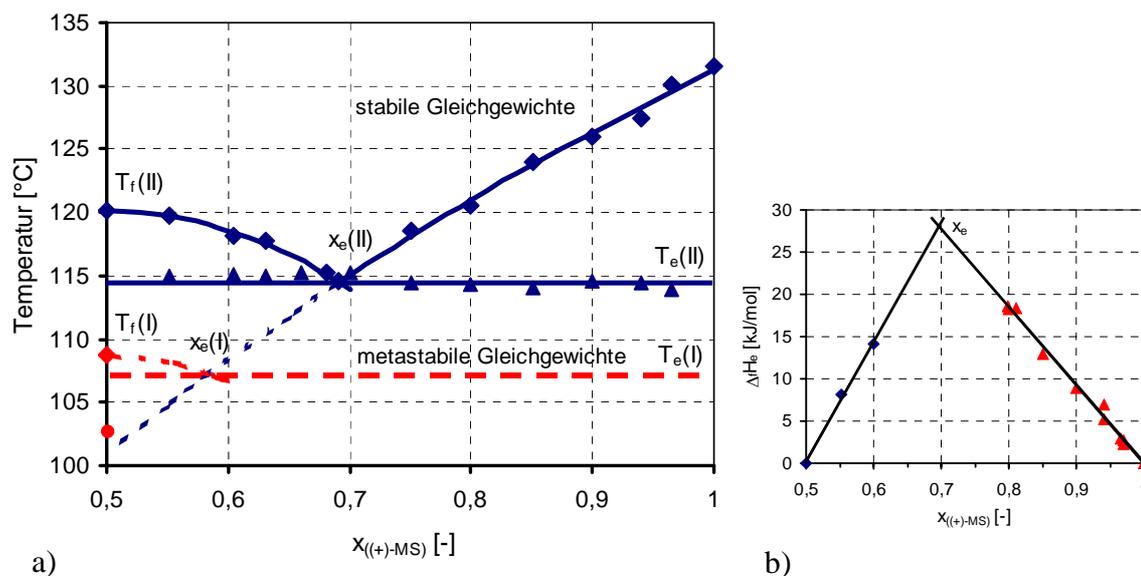
[Coqu2] aus thermodynamisch-theoretischer Sicht mit den heterogenen Gleichgewichten zwischen kondensierten Phasen in binären Systemen von Enantiomeren. Er beschreibt die verschiedenen möglichen Phasenumwandlungen (s/l, s/s) auch unter Einbeziehung metastabiler Gleichgewichte.

Die eigenen Arbeiten konzentrierten sich auf die Bestimmung und Beschreibung binärer Schmelz- und ternärer Löslichkeitsphasendiagramme für ausgewählte chirale Stoffsysteme und, auf dieser Basis, die Ableitung möglicher Vorgehensweisen für die Enantiomerentrennung.

Dabei wurden zuerst die binären Schmelz(phasen)diagramme ermittelt. Der experimentelle Aufwand und der Substanzbedarf für die Messung von Schmelzgleichgewichten mittels DSC und Thermooptischer Analyse (Heiztischmikroskopie) ist wesentlich geringer als bei klassischen Löslichkeitsmessungen. Das Schmelzdiagramm lässt erste Rückschlüsse zur relativen Löslichkeit von Enantiomer und Racemat zu und erlaubt die Charakterisierung des Racemattyps als einem entscheidenden Kriterium für eine mögliche kristallisationsbasierte Racemattrennung (Abschnitt 4.1).

In Bild 20 sind exemplarisch das über DSC-Messungen bestimmte Schmelzdiagramm der Mandelsäure-Enantiomeren (Bild 20a) und der zugehörige Tammann-Plot [Jacq] zur Untersuchung möglicher partieller Mischkristallbildung (Bild 20b) gezeigt. Das Phasendiagramm ist als „Halbdiagramm“ dargestellt, d. h. auf das Gebiet zwischen Racemat ( $x_{((+)\text{-MS})} = 0,5$ ) und Enantiomer ( $x_{((+)\text{-MS})} = 1$ ) reduziert.

Die Symmetrie im chiralen System wurde nachgewiesen. Es lässt sich ableiten, dass Mandelsäure zu den verbindungsbildenden Stoffsystemen zählt. Im Phasendiagramm tritt eine intermediäre 1:1-Verbindung der Enantiomeren, eine racemische Verbindung („echtes Racemat“), auf. Der Schmelzpunkt dieses Racemats liegt unter dem der Enantiomeren, was Aussagen zur relativen Stabilität dieser Verbindung erlaubt und eine höhere Löslichkeit im Vergleich zum Enantiomer erwarten lässt. Das System kann nicht direkt über die idealisierte Form der Schröder-van Laar- bzw. Prigogine-Defay-Gleichung [Prig] mit den Reinstoffdaten beschrieben werden. Die im Bild 20a dargestellten Liquidus-Linien sind Ergebnis der Anpassung der Schmelzenthalpiendaten für das Enantiomer und das Racemat. Mandelsäure zeigt Zersetzungsverhalten während des Schmelzens, was sich wesentlich stärker auf die gemessene „Schmelzenthalpie“ auswirkt als auf den (aus dem Peak-Onset des DSC-Peaks ermittelten) Schmelzpunkt.



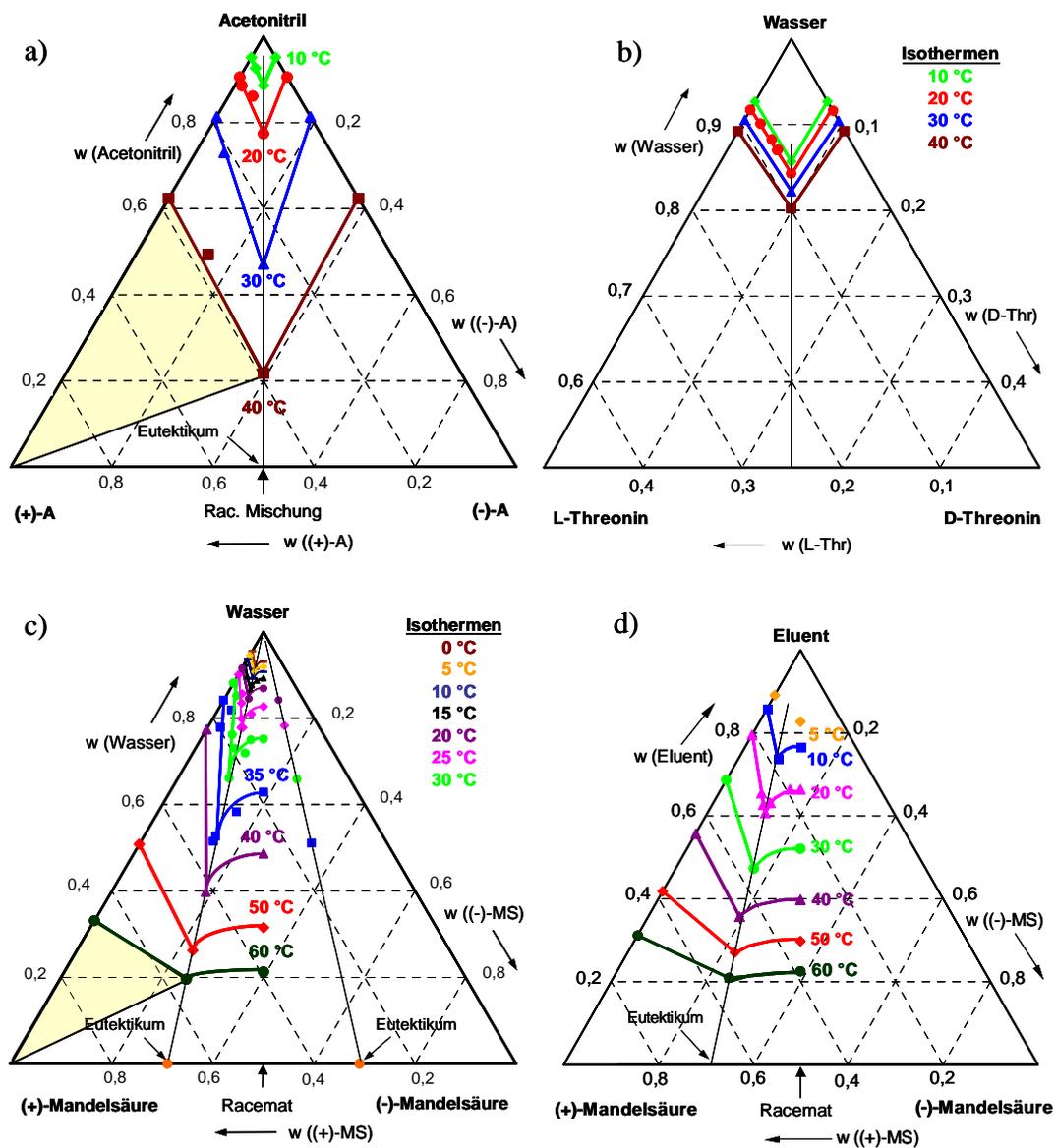
**Bild 20:** Schmelzdiagramm der Enantiomeren der Mandelsäure (a) und zugehöriger Tammann-Plot (b)

(DSC 111/Setaram, Probenmenge: 8–20 mg, Heizrate: 0,5 K/min, He-Spülung, Symbole: experimentelle Daten, Liquiduslinien: angepasst nach Schröder-van Laar oder Prigogine-Defay,  $T_f$  und  $T_e$  – Schmelz- bzw. eutektische Temperatur,  $x_e$  – eutektische Zusammensetzung,  $\Delta_f H_e$  – Schmelzenthalpie des eutektischen Anteils binärer Mischungen)

Die eutektische Zusammensetzung liegt bei einem Molenbruch von 0,69 bzw. zusätzlich  $x_{(+)-MS} = 0,31$  bei Betrachtung des Gesamtsystems. Der Tammann-Plot (Bild 20b) bestätigt die Abwesenheit fester Lösungen nahe der Reinstoffseite im Phasendiagramm, so dass prinzipiell reine Enantiomere der Mandelsäure durch Kristallisation gewonnen werden können. Racemische Mandelsäure lässt sich jedoch nicht allein durch Kristallisationsverfahren trennen; eine enantioselektive Kristallisation ist nur aus nichtracemischen Gemischen enantiomerer Zusammensetzung unterhalb oder oberhalb der Eutektika, d. h.  $x_{(+)-MS} < 0,31$  bzw.  $x_{(+)-MS} > 0,69$ , möglich. Die Untersuchungen zum Schmelzphasendiagramm der Mandelsäure und dessen Interpretation sind detailliert in [Lore15] sowie im beigefügten Artikel 5 [Lore16] beschrieben.

Im Rahmen der Arbeiten wurden Schmelzgleichgewichte für verschiedene, insbesondere die Pharmaindustrie und Feinchemie interessierende Stoffsysteme untersucht. Häufig findet jedoch schon unterhalb der Schmelztemperatur bzw. während des Schmelzens Zersetzung statt (z. B. bei  $\alpha$ -Aminosäuren), so dass kein entsprechendes Phasendiagramm erstellt werden kann. In diesen Fällen ist die nachfolgende Bestimmung des ternären Löslichkeitsphasendiagramms aufwändiger.

Im Bild 21 sind beispielhaft ternäre Löslichkeitsdiagramme der Enantiomeren eines pharmazeutischen Zwischenprodukts (bezeichnet als A) in Acetonitril (Bild 21a), der Aminosäure Threonin in Wasser (Bild 21b) sowie der Mandelsäure (MS) in Wasser und einem für die Chromatographie relevanten Lösungsmittelgemisch (Bilder 21 c, d) dargestellt.



**Bild 21:** Ternäre Löslichkeitsphasendiagramme verschiedener chiraler Verbindungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Achsen in Massenanteilen (w), Isothermenlinien sind „guides to the eye“, Symmetrie im Phasendiagramm bestätigt)

Die enthaltenen Löslichkeitsdaten wurden über eine klassische isotherme Methode bestimmt, bei der nach Gleichgewichtseinstellung einer temperaturkonstanten, feststoffbeladenen Lösung Phasentrennung und nachfolgende Phasenanalyse erfolgt („Boden-

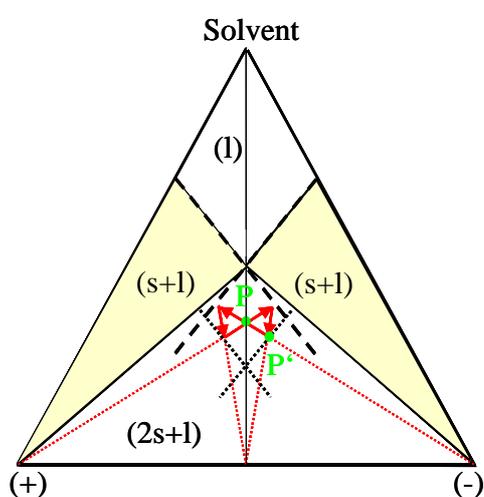
körperrührverfahren“). Der Feststoffgehalt der Lösungsphase wurde gravimetrisch durch Eindampfen des Lösungsmittels, die enantiomere Zusammensetzung über HPLC mit geeigneten chiralen stationären Phasen ermittelt. Eine detaillierte Beschreibung der eingesetzten Methoden ist in [Lore16, 17] enthalten. Messdaten gleicher Temperatur bilden Löslichkeitsisothermen, die im Phasendiagramm Bereiche ungesättigter und gesättigter Lösung (1- und 2- bzw. 3-Phasengebiet) voneinander trennen. Die im Fall der Komponente A und der Mandelsäure in Wasser (Bilder 21a, c) gelb dargestellten Bereiche kennzeichnen das sog. Existenzgebiet des Enantiomers, in dem als feste Phase reines Enantiomer vorliegt und somit gewonnen werden kann.

Die Phasendiagramme zeigen, dass die Substanz A und Threonin zu den konglomeratbildenden chiralen Systemen gehören, Mandelsäure dagegen (wie bereits aus dem Schmelzdiagramm abgeleitet) zu den verbindungsbildenden Systemen zählt.

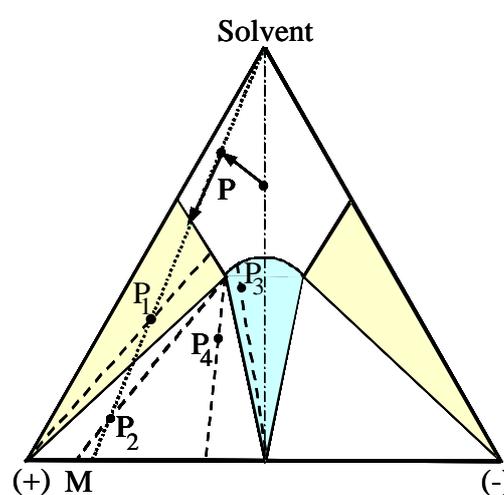
Eine kristallisationsbasierte Racemattrennung ist direkt nur für die konglomeratbildenden Stoffsysteme möglich. Dazu kann beispielsweise die Methode der „Bevorzugten“ Kristallisation („preferential crystallization“) eingesetzt werden. Das Prinzip ist im Bild 22 dargestellt. Nach Impfen der racemischen (oder auch nichtracemischen) Lösung (z.B. Punkte P bzw. P') mit Kristallen eines Enantiomers (im Bild 22 dem (-)-Enantiomer) kristallisiert (in gewissen Grenzen) auch nur dieses selektiv. Das Kristallisat wird abgetrennt, die Mutterlauge mit neuem racemischen Gemisch versetzt, mit Kristallen des Gegenenantomers geimpft und dessen Überschuss in der Lösung auskristallisiert. Erneute Zugabe von Racemat führt entweder direkt in den Ausgangszustand zurück (beim Start aus nichtracemischer Lösung, Punkt P') bzw. nach Impfen mit reinem Enantiomer (Punkt P). Der Prozess kann zyklisch (quasi-kontinuierlich) weitergeführt werden. Auf diesbezügliche Untersuchungen wird im Abschnitt 4.5 am Beispiel der Trennung von Threonin näher eingegangen.

Für sämtliche untersuchte Systeme können die reinen Enantiomere jedoch nach einem vorgelagerten enantiomeren Anreicherungsschritt (z. B. mittels Chromatographie) selektiv durch Kristallisation gewonnen werden. Dabei ist die eutektische Zusammensetzung im chiralen System zu überschreiten, womit bei konglomeratbildenden Systemen prinzipiell nur eine geringe Abweichung von der eutektischen/racemischen Zusammensetzung erfolgen muss, bei verbindungsbildenden Systemen gewöhnlich höhere Anreicherungen erforderlich sind. Im Fall der Mandelsäure zeigt sich, dass die eutektische Zusammensetzung im binären System der beiden Enantiomeren nicht durch die Gegenwart des

Lösungsmittels beeinflusst wird (ideales Verhalten). Die enantiomere Zusammensetzung der monovarianten „eutektischen Kurve“ im ternären Phasendiagramm (Bilder 21c, d) liegt, wie im binären chiralen System, bei 0,31 und 0,69. Die Kopplung zweier Trennverfahren zur effektiven Racemattrennung, beginnend mit einer enantiomeren Anreicherung zur Überschreitung der eutektischen Zusammensetzung mittels Chromatographie und einer anschließenden enantioselektiven Kristallisation, wird im Abschnitt 4.6 detaillierter beschrieben. Eine mögliche Vorgehensweise, abgeleitet aus dem ternären Phasendiagramm, ist in Bild 23 schematisch für den Fall eines verbindungsbildenden Systems gezeigt.



**Bild 22:** Racemattrennung durch „Bevorzugte“ Kristallisation (s, l – Phasenbezeichnung)



**Bild 23:** Racemattrennung durch Kopplung von enantiomerer Anreicherungs- und Kristallisationsschritt

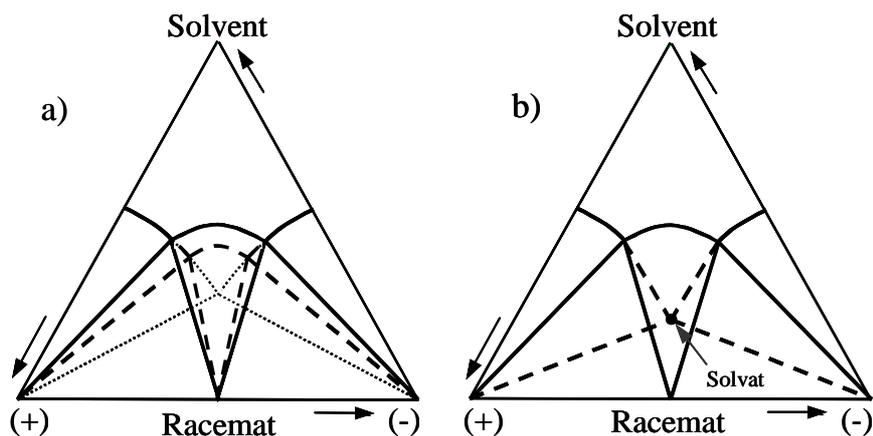
Ausgehend vom Racemat ergibt die chromatographische Trennung eine enantiomer anreicherte, in der Regel aber verdünntere Lösung (Punkt P in Bild 23). Zum Erreichen der für die Kristallisation erforderlichen Übersättigung wird nun (isotherm) Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt. Die Lösung verändert ihre Zusammensetzung entlang der extrapolierten Verbindungslinie Solvent – Punkt P. Beim Überschreiten der Sättigungslinie bildet sich eine zweite (eine feste) Phase, bestehend aus reinem (+)-Enantiomer, aus. Entsprechend dem Hebelgesetz kann nun je nach abgedampfter Menge Solvent die zugehörige Menge festes Enantiomer gewonnen werden (z. B. in Punkt P<sub>1</sub>). Beim Überschreiten des Existenzgebiets des Enantiomers (z. B. Punkt P<sub>2</sub>) bildet sich eine dritte Phase, festes Racemat, aus und der abzutrennende Bodenkörper besteht aus einem Gemisch des Enantiomers und dem Racemat der Zusammensetzung M. In diesem Fall würde man trotz theoretisch möglicher enantioselektiver Kristallisation auf der Basis

einer Ausgangslösung P als Produkt kein reines Enantiomer erhalten. Die Kenntnis der Grenzen des Existenzbereiches des gewünschten Enantiomers im ternären Phasendiagramm ist somit wesentlich für einen erfolgreichen Trennprozess. Aus Bild 23 lässt sich auch ableiten, dass eine enantiomere Anreicherung, die die eutektische Zusammensetzung im System unterschreitet, nach Eindampfung Racemat als feste Phase (z. B. Punkt  $P_3$ ) oder eine Mischung aus Racemat und Enantiomer (z. B. Punkt  $P_4$ ) liefert.

In diesem Rahmen sollte die Anwendung und Bedeutung von Phasendiagrammen für die Enantiomerentrennung nur überblicksweise behandelt werden. Eine detailliertere Beschreibung ternärer Löslichkeitsgleichgewichte für ausgewählte chirale Stoffsysteme ist im beigefügten Artikel 6 [Lore17] enthalten. In diesem Aufsatz wird außerdem auf die Bedeutung von Löslichkeitsdaten für chromatographische Racemattrennungen sowie den Hybridtrennprozess aus Chromatographie und Kristallisation eingegangen.

Bei der Bestimmung von Löslichkeiten hat es sich als wesentlich erwiesen, neben der Untersuchung von Zusammensetzung und Konzentration der Lösungsphase auch die feste Phase zu analysieren. Damit können Solvatbildung, Polymorphie oder auch das Vorliegen meta- bzw. instabiler Phasen erkannt und entsprechend berücksichtigt werden. In diesem Zusammenhang soll kurz auf das Schmelzdiagramm der Mandelsäure (Bild 20) zurückgegriffen werden.

In der neueren Literatur häuften sich für die Löslichkeitskurve racemischer Mandelsäure in Wasser gegenüber den bekannten und durch eigene Untersuchungen gestützten Werten [Lore16] deutlich höhere Angaben. Allein aus dem ternären Phasendiagramm lassen sich theoretisch drei mögliche Erklärungen für die gemessenen höheren Löslichkeiten des Racemats ableiten (Bild 24). Sie beziehen sich auf das Vorliegen eines metastabilen Konglomerats und/oder Polymorphs sowie einer Hydratphase des Racemats. Detaillierte eigene Untersuchungen zu den heterogenen s/s- und s/l-Gleichgewichten im binären und ternären System führten zum Vorschlag eines modifizierten Schmelzphasendiagramms für Mandelsäure, wie es im Bild 20 dargestellt ist. Im System existiert eine metastabile Phase, die als monotrope Modifikation der bekannten stabilen Racemat-Phase identifiziert und charakterisiert werden konnte (Schmelzpunkt  $T_f(I)$  und zugehörige eutektische Zusammensetzung  $x_e(I)$ , Bild 20). Die Ergebnisse sind erst kürzlich zur Publikation angenommen worden [Lore18]. Im Aufsatz wird außerdem auf Probleme, die sich aus der Gegenwart metastabiler Phasen in Bezug auf die Bestimmung und Interpretation des Phasendiagramms ergeben, eingegangen.



**Bild 24:** Heterogene Gleichgewichte in einem ternären System verbindungsbildender Enantiomere und einem Lösungsmittel (bezogen auf Mandelsäure, d. h. keine Polymorphie und Hydratbildung des Enantiomers, keine partielle Mischkristallbildung)

- Gegenwart eines metastabilen Konglomerats (gepunktete Linie) und/oder eines metastabilen Polymorphs des Racemats (gestrichelte Linie)
- Die racemische Verbindung bildet ein Solvat bei gegebener Temperatur (gestrichelte Linie), existiert aber auch unsolvatisiert.

Fest/flüssig-Phasengleichgewichte können prinzipiell vorausberechnet werden. Flüssige binäre Mischphasen von zwei Enantiomeren verhalten sich in der Regel ideal, d. h. die Liquidus-Linien im Schmelzdiagramm lassen sich über die idealisierte Form der Schröder-van Laar- bzw. Prigogine-Defay-Gleichung ermitteln [Jacq, Holz]. Eigene Untersuchungen an verschiedenen konglomerat- und verbindungsbildenden Systemen bestätigen dies. In Gegenwart eines Lösungsmittels treten jedoch häufig Abweichungen vom idealen Verhalten auf, die über die Einführung von Aktivitätskoeffizienten zu berücksichtigen sind. Zu deren Ermittlung können verschiedene Modelle eingesetzt werden, die auf der Formulierung der Gibbs'schen Excessenergie ( $G^E$ -Modelle) beruhen. Dazu zählen die Margules- und die Wilson-Gleichung sowie das NRTL- und das UNIQUAC-Modell. Diese Modelle und ihre Anwendung sind anderweitig ausführlich beschrieben [Perr, Wala, Prau]. Ihr Einsatz erfordert das Vorliegen von experimentellen Gemischdaten, d. h. sie eignen sich zur Anpassung und Extrapolation von bereits vorhandenem Datenmaterial. Stehen keine solche Daten zur Verfügung, können Gruppenbeitragsmethoden, wie UNIFAC (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient) oder Modified UNIFAC (Dortmund), zur Vorausberechnung von Aktivitätskoeffizienten herangezogen werden. Die Möglichkeiten und Grenzen solcher Modelle sind in neueren Aufsätzen von Lohmann [Lohm] (UNIFAC-Methoden) sowie, speziell bezogen auf Lös-

lichkeitsgleichgewichte, von Eck [Eck] (UNIQUAC) und Frank et al. [Fra] (Übersicht zu  $G^E$ - und prädiktiven Modellen) diskutiert worden. Die UNIFAC-Methode erfordert zur Vorhersage von Löslichkeiten die Kenntnis binärer Wechselwirkungsparameter für alle Paare funktioneller Gruppen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffs. Diese sind jedoch für viele komplexe organische Moleküle und neue Pharmazeutika unbekannt [Fra]. Außerdem kann gewöhnlich nicht zwischen Isomeren unterschieden werden, so dass die Anwendung für chirale Verbindungen derzeit nicht sinnvoll erscheint (gleiche Löslichkeit für Enantiomer und Racemat). Die genannten Modelle sind nicht Gegenstand dieser Arbeit. Sie sind jedoch für weiterführende Untersuchungen, insbesondere in Verbindung mit experimentell bestimmten „Eckdaten“ des Systems (Reinstoffe, Eutektikum, Phasenumwandlungen), von Interesse.

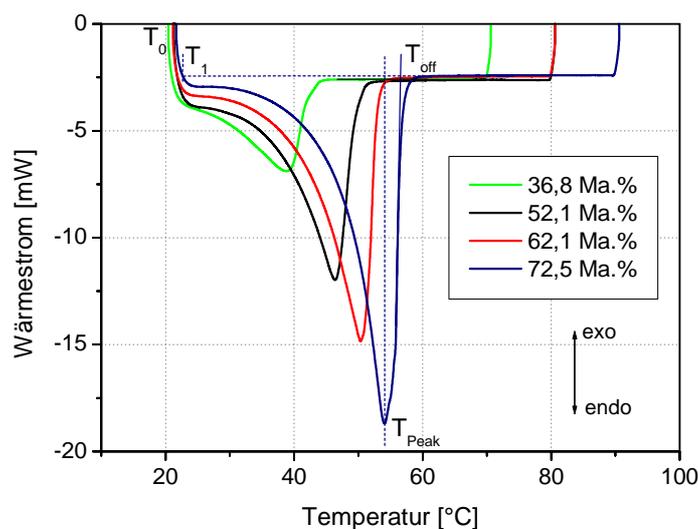
Im Rahmen der eigenen Arbeiten wurde ein einfaches semi-empirisches Modell zur Korrelation der Aktivitätskoeffizienten im System der Mandelsäure-Enantiomeren in Wasser vorgeschlagen, das es erlaubt, Löslichkeiten im gesamten ternären System vorauszuberechnen. Die Abweichungen zu den experimentellen Werten lagen im Mittel unter 3,2 %. Das Modell und die Resultate sind im beigefügten Artikel 5 [Lore16] enthalten.

### **4.3 Alternative Methoden zur Bestimmung von Löslichkeitsgleichgewichten**

Wie in den vorigen Abschnitten beschrieben, ist die Kenntnis von Löslichkeitsdaten im ternären System Voraussetzung für die Ableitung und Optimierung von Verfahren zur kristallisationsbasierten Enantiomerentrennung. Löslichkeitsdaten für chirale Verbindungen, insbesondere neue pharmazeutische Wirkstoffe, in verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen sind jedoch selten bekannt. Da im Planungsstadium eines Verfahrens die zu verwendenden Kristallisationsbedingungen und häufig auch das einzusetzende Lösungsmittel noch nicht festliegen, werden in der Regel SLE-Daten in einem weiten Bereich von Zusammensetzung und Temperatur benötigt. Die bekannten klassischen Methoden zur Löslichkeitsmessung sind, unabhängig von der Anzahl der erforderlichen Messpunkte, mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden. Dazu zählt auch die jeweils einzusetzende Analytik zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung, die für jedes chirale System separat anzupassen ist (z. B. chirale stationäre Phase und Eluentzusammensetzung bei HPLC-Analytik). Neben der Verringerung des Zeitaufwandes ist als weitere Zielgröße neuer Methoden zur Bestimmung von Löslichkeiten die Minimierung des Substanzbedarfs zu sehen. Häufig stehen nur begrenzte Probenmengen

für umfangreiche Löslichkeitsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln bzw. deren Gemischen zur Verfügung (einige mg bis wenige g).

Die eigenen Arbeiten konzentrierten sich auf den Einsatz thermischer Analysemethoden unter Ausnutzung des mit dem Lösevorgang in der Regel verbundenen thermischen Effekts. Detaillierte Untersuchungen erfolgten unter Anwendung von DSC (Differential Scanning Calorimetry), einer für das Studium von Schmelzphasengleichgewichten und s/s-Phasenumwandlungen bewährten Methode. Eine Mischung bekannter Mengen Lösungsmittel und Feststoff im Überschuss wird im Probegefäß (nach einem vorgeschalteten Löse- und Rekristallisationsprozess) bei einer Starttemperatur  $T_0$  equilibriert und im Anschluss mit einer definierten Heizrate auf eine Endtemperatur oberhalb der erwarteten Sättigungstemperatur aufgeheizt (polytherme Arbeitsweise). Der Lösevorgang wird dabei über den gemessenen Wärmestrom als Funktion der Temperatur (DSC-Kurve) detektiert. Bild 25 zeigt exemplarisch DSC-Kurven für Enantiomer A/Acetonitril-Gemische unterschiedlicher Ausgangszusammensetzung.

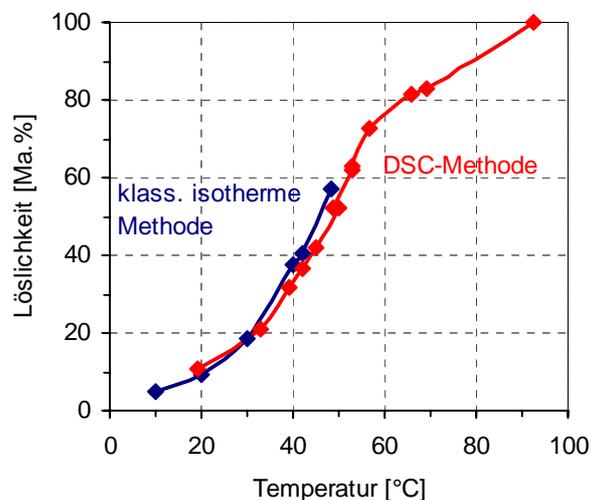


**Bild 25:** DSC-Kurven von Enantiomer A/Acetonitril-Gemischen unterschiedlicher Ausgangskonzentration

(DSC 111/Setaram, Edelstahltiegel geschlossen und gasdicht, Probenmasse: 68–78 mg, Heizrate: 1 K/min, He-Spülung,  $T_{\text{off}}$  – Peak-Offset-Temperatur,  $T_1$  und  $T_{\text{Peak}}$  – Integrationsgrenzen (Gl. 17) zur Ermittlung der Löslichkeitskurven in den Bildern 27 und 28)

Es werden breite endotherme Löseeffekte erhalten, wobei der Verlauf der DSC-Kurve im Fall einer Gleichgewichtsmessung dem Verlauf der Löslichkeitskurve folgen sollte, bei Nichteinstellung des Löslichkeitsgleichgewichts kinetisch limitiert ist. Damit kennzeichnet das Ende des Lösepeaks mit Erreichen der Basislinie bei  $T_{\text{off}}$  prinzipiell die Sättigungs-/Löslichkeitstemperatur ( $T_{\text{sat}}$ ) für die untersuchte Mischung. Die auf diese

Weise ermittelten Löslichkeiten sind in Bild 26 zusammen mit der über klassisch isotherm bestimmten Löslichkeitskurve (Abschnitt 4.2) aufgetragen. Es resultiert eine zufriedenstellende Übereinstimmung.



**Bild 26:** Löslichkeit des Enantiomers des pharmazeutischen Zwischenproduktes A in Acetonitril als Resultat der klassischen und der DSC-Methode

Erste Ergebnisse sind in [Lore15] publiziert. Eine systematische Studie zum Einsatz von DSC zur Löslichkeitsbestimmung erfolgte im Rahmen eines vom Kompetenznetz Verfahrenstechnik Pro3 geförderten Forschungsprojektes in Zusammenarbeit mit der BASF AG und der Arbeitsgruppe von Prof. A. S. Myerson vom Illinois Institute of Technology in Chicago. Die Ergebnisse sind im beigefügten Artikel 7 [Moha] detailliert beschrieben. Sie beziehen sich auf die Untersuchung der verschiedenen, die Messung beeinflussenden Parameter (z. B. Heizrate, Probenmenge, Probenvorbehandlung, Lösekinetik, Lösungsenthalpie, Anstieg der Löslichkeitskurve) und den Einsatz verschiedener DSC-Geräte zur Bestimmung von Löslichkeiten für eine Reihe organischer Substanzen in unterschiedlichen wässrigen und nichtwässrigen Lösungsmitteln in einem weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich. Zu den untersuchten Materialien zählen neben chiralen Verbindungen (Enantiomer A, Mandelsäure) auch andere industriell und pharmazeutisch relevante Substanzen, wie Adipinsäure,  $\alpha$ -Glycin, Terephthalsäure,  $\beta$ -Bernsteinsäure und Diphenhydraminhydrochlorid. Die für die meisten Verbindungen ermittelten Löslichkeiten zeigten im Vergleich mit Literaturdaten Abweichungen kleiner 5 %. Probleme ergeben sich aus dem fehlenden Rühren im System („ruhende“ Mischung), was insbesondere bei langsamer Lösekinetik zu Stofftransportlimitierung führen kann. Auch ein zu kleiner Anstieg der Löslichkeitskurve sowie geringe absolute Löslichkeiten und Lösungsenthalpien begrenzen die Anwendbarkeit der vorgestellten Methode. Diese kann allgemein empfohlen werden, wenn a) wenig Substanz vorhanden ist (wenige mg genügen für eine Messung), b) Löslichkeiten bei hohen Temperaturen und

Drücken erforderlich sind, c) „problematische“ organische Lösungsmittel verwendet werden sollen (niedriger Siedepunkt, hoher Preis) und d) ein grobes „Screening“ der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Interesse ist. Durch Einsatz konventioneller DSC-Geräte sind die Messungen (in gewissen Grenzen) automatisierbar und vergleichsweise schnell durchführbar.

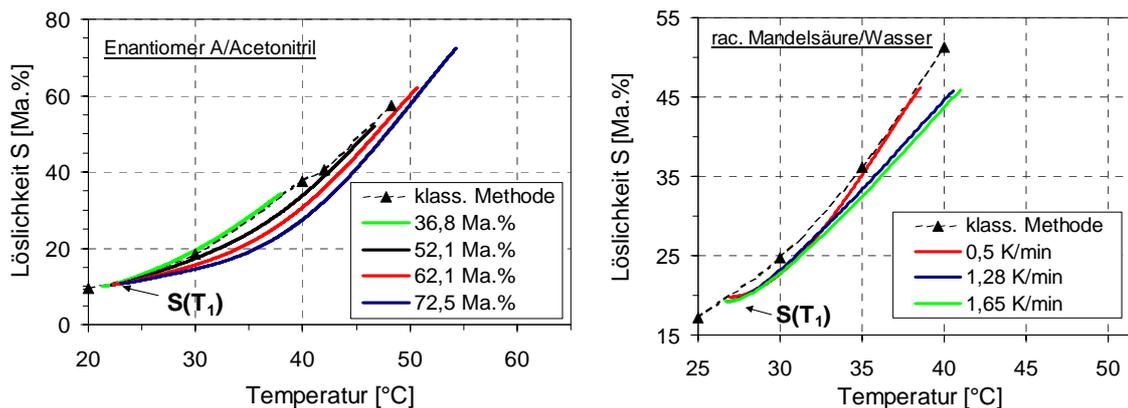
In jüngster Zeit erfolgten Arbeiten zur *Erweiterung der beschriebenen Methode*. Ziel war, nicht nur einen Punkt auf der Löslichkeitskurve zu ermitteln, sondern (wie am Bild 25 erläutert) den gesamten thermischen Löseffekt zur Ableitung der Löslichkeitskurve in einem weiten Temperaturbereich zu nutzen. Dies ist jedoch nur möglich, wenn zu jedem Zeitpunkt der Messung die Einstellung des s/l-Phasengleichgewichts gewährleistet ist. Damit kommt insbesondere der Aufheizrate und der Durchmischung im System eine wichtige Rolle zu. Aktuelle Messungen erfolgten deshalb zusätzlich in einem Reaktionskalorimeter (Zwillingskalorimeter DRC (Differential Reaction Calorimeter)) mit integriertem Rührer. Zur Beschreibung des Löseprozesses wurde ein auf der Massen- und Enthalpiebilanz im Proben- und Referenzreaktor basierendes Modell abgeleitet, das es erlaubt, den erwarteten kalorimetrischen Signalverlauf (Wärmestromkurve) aus einer bekannten Löslichkeitskurve vorzuberechnen bzw. die Löslichkeitskurve aus dem gemessenen Kalorimetersignal zu ermitteln. Die Vorausberechnung diente dabei der Interpretation der erhaltenen Kurvenverläufe.

Ist ein Löslichkeitswert  $S$  bei einer Temperatur  $T_1$  oberhalb der Starttemperatur  $T_0$  (Bild 25) bekannt und sind „Wärmekapazitätseffekte“ im untersuchten Temperaturbereich vernachlässigbar, ergibt sich die Löslichkeit bei einer beliebigen höheren Temperatur  $T_2$  ( $T_2 \leq T_{\text{sat}}$ ) nach Integration der Wärmestromkurve aus:

$$S(T_2) = S(T_1) + \frac{H_{1-2}^L}{H_{1-End}^L} \frac{m_{\text{Ungelöstes}}(T_1)}{m_{\text{Solvent}}} \quad (17)$$

mit  $H_{1-2}^L$  bzw.  $H_{1-End}^L$  der im Temperaturbereich  $T_1$  bis  $T_2$  bzw. bis zum Ende des Löseprozesses verbrauchten oder abgegebenen Wärmemenge (ermittelt aus der integrierten Wärmestromkurve),  $m_{\text{Solvent}}$  der eingesetzten Lösungsmittelmenge und  $m_{\text{Ungelöstes}}$  der bei  $T_1$  ungelöst vorliegenden Feststoffmenge.

Erste Resultate sind in [Lore19] dargestellt. Eine detailliertere Beschreibung der Methode, der Modellbildung sowie die Präsentation und Diskussion von Ergebnissen zu drei verschiedenen Stoffsystemen enthält ein erst kürzlich zur Publikation eingereicherter Artikel [Sapo].



**Bilder 27 und 28:** Löslichkeitskurven für Enantiomer A in Acetonitril und ( $\pm$ )-Mandelsäure in Wasser ermittelt aus klassisch isothermen und kalorimetrischen Messungen (Versuchsbedingungen: Enantiomer A: siehe Bild 25; Mandelsäure: DRC/Setaram, Glasreaktor 100 ml, Probenmasse: 110 g, Konzentration: 45,47 Ma.% ( $\pm$ )-Mandelsäure in Wasser) [Sapo]

Die Bilder 27 und 28 zeigen exemplarisch die Anwendung der methodischen Erweiterung auf die im Bild 25 für Enantiomer A in Acetonitril enthaltenen DSC-Kurven sowie im DRC erfolgte Messungen zur Löslichkeit von racemischer Mandelsäure in Wasser.

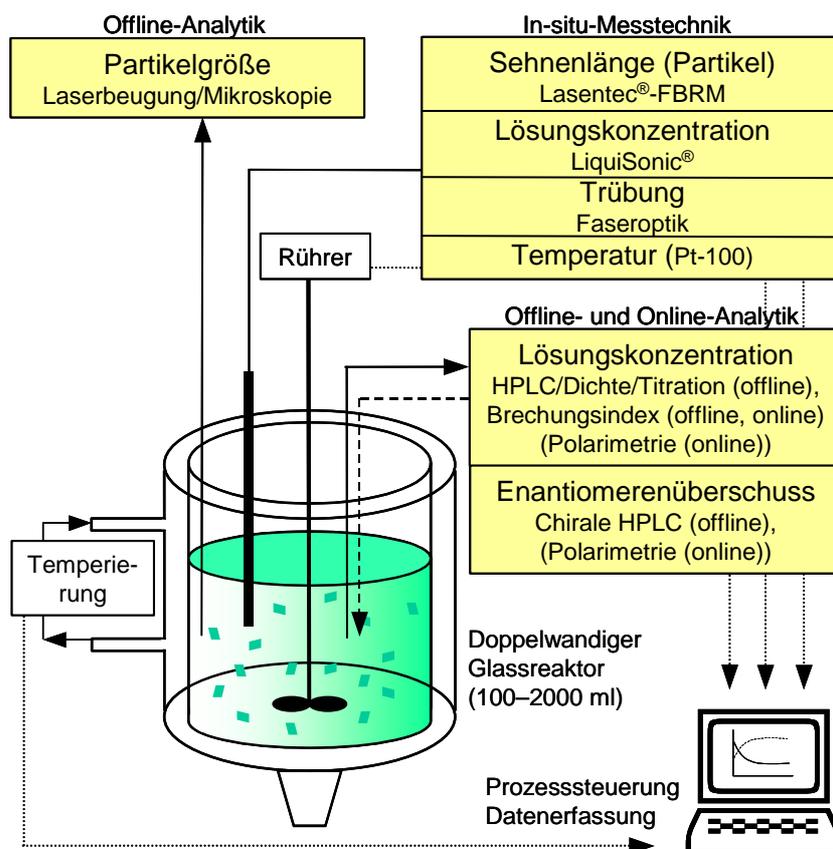
Dargestellt sind die für Proben unterschiedlicher Zusammensetzung (Bild 27) bzw. auf der Basis verschiedener Heizraten (Bild 28) nach Gl. 17 ermittelten Löslichkeitskurven. Für die Substanz A (Bild 27) werden, verglichen mit den Referenzdaten aus klassischen Messungen, bei höheren Konzentrationen (62,1 und 72,5 Ma.%) zu niedrige Löslichkeiten erhalten, was auf zunehmende Stofftransportprobleme hinweist (ungünstige Vermischung im DSC-Tiegel). Der Anstieg der Löslichkeitskurve wird jedoch recht gut wiedergegeben. Ähnliches resultiert für die Untersuchungen zur Löslichkeit racemischer Mandelsäure im DRC (Bild 28). Die Reaktionsmischung wird zwar gerührt, aber zu hohe Viskositäten, insbesondere zu Beginn des Lösevorgangs, beeinflussen den Kurvenverlauf deutlich. Wie erwartet, nähert sich die aus dem Kalorimetersignal ermittelte Löslichkeitskurve mit sinkender Heizrate den Referenzdaten an. Für die untersuchten Stoffsysteme hat sich im Rahmen der Arbeiten eine Heizrate von 1 K/min für DSC-Messungen und 0,5 K/min für DRC-Untersuchungen als optimal bezüglich Signalstärke/-schärfe und Relevanz des Resultats (Gleichgewichtsmessung) erwiesen [Moha, Sapo].

Vorteil und Ziel der vorgestellten methodischen Erweiterung bestehen darin, über die Untersuchung (prinzipiell) nur einer Mischung relativ hohen Feststoffgehalts die Löslichkeitskurve über einen weiten Temperaturbereich (z. B. bei der Mischung mit 52,1 Ma.% A über 25 K (Bild 27)) zu „scannen“. Zusätzlich liefern die Messungen Infor-

mationen bezüglich des Löse- und Kristallisationsverhaltens, der Größenordnung von Lösungs- bzw. Kristallisationsenthalpie und zum Kristallhabitus. Die erhaltenen „groben“ Absolutwerte der Löslichkeit (mittlere Abweichung der Resultate < 10 % [Sapo]) sowie deren Temperaturabhängigkeit erlauben wesentliche Rückschlüsse bezüglich einer möglichen Kühlungskristallisation zur Feststoffgewinnung aus der Lösung.

#### 4.4 Online-Monitoring von Kristallisationsprozessen und Ermittlung kinetischer Parameter

Zum Studium von Kristallisationsprozessen chiraler Verbindungen und zur Bestimmung kristallisationsrelevanter Parameter (z. B. Breite des metastabilen Bereichs) wurden Batch-Kristallisationsapparaturen mit Reaktionsvolumen zwischen 0,1 und 2 l aufgebaut und je nach Untersuchungsaufgabe mit Analytik kombiniert. Bild 29 zeigt den schematischen Aufbau einer Kristallisationsapparatur mit den verschiedenen verwendeten Offline-, In-situ- und Online-Analysentechniken.



**Bild 29:** Kristallisationsapparatur mit Analytik zur Bestimmung von Partikelgröße, Lösungskonzentration und -temperatur, Enantiomerenüberschuss sowie Detektion der Partikelbildung

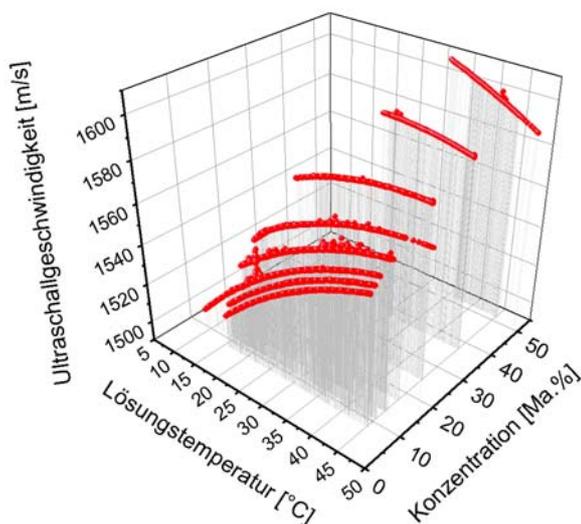
Kristallisationsvorgänge wurden über die Analyse der flüssigen und festen Phase untersucht. Zur Ermittlung von Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung diente klassische Laserbeugung, Lichtmikroskopie und die In-situ-Messung der Sehnenlängenverteilung mittels einer Laserrückstreuonde (Lasentec<sup>®</sup>-FBRM). Die Partikelbildung wurde über Trübungsmessung mit einer faseroptischen Sonde detektiert. Zur Bestimmung der Lösungskonzentration wurden im Wesentlichen klassische Offline-Methoden nach Probenahme (HPLC, Dichte, Brechungsindex, Titration) und die In-situ-Messung der Ultraschallgeschwindigkeit in der Lösung (LiquiSonic<sup>®</sup>-Sonde, SensoTech GmbH Barleben) herangezogen. Die enantiomere Zusammensetzung im chiralen System wird gewöhnlich durch den Enantiomerenüberschuss (ee, enantiomeric excess) ausgedrückt, definiert als  $ee = |(x_{(+)} - x_{(-)}) / (x_{(+)} + x_{(-)})|$  [Falb]. Die Ermittlung von ee erfolgte offline über chirale HPLC oder bei bekannter Gesamtkonzentration online polarimetrisch. Ist nur ein Enantiomer in der Lösung vorhanden, liefert die Polarimetrie nach Kalibrierung auch dessen Konzentration. In Gegenwart von beiden Enantiomeren muss zu deren Konzentrationsbestimmung in der Lösung zusätzlich eine Methode zur Gesamtkonzentrationsmessung einbezogen werden. Im Rahmen eigener Arbeiten wurde ein Online-Polarimeter zur Messung in gesättigten Lösungen an den Versuchsstand angepasst und in Verbindung mit Refraktometrie zur Untersuchung der Enantiomerentrennung mittels „Bevorzugter“ Kristallisation eingesetzt. Auf diesbezügliche Untersuchungen wird im Abschnitt 4.5 näher eingegangen.

Zur In-situ-Analyse von Kristallisationsvorgängen wurde in den letzten Jahren vor allem die Verwendung von Messsonden zur Ultraschallgeschwindigkeitsmessung in der Lösung und zur Partikelcharakterisierung (Größe, Anzahl) untersucht (z. B. [Omar1, 2, Abba]). Wesentlich ist das Verständnis der Methode und die Bewertung der erhaltenen Resultate. So ist bei Einsatz des Lasentec<sup>®</sup>-FBRM stets zu berücksichtigen, dass die Methode keine „wahren“ Partikelgrößen, sondern eine Sehnenlängenverteilung der gemessenen Partikel liefert, die u. a. von Partikelgröße und -form, deren Brechungsindex sowie Versuchs- und Messbedingungen abhängt. Entsprechende Untersuchungen sind anderweitig beschrieben [Monn, Ruf]. Eigene Arbeiten bezogen sich auf die Ermittlung von Partikelgrößenverteilungen auf der Basis gemessener Sehnenlängenverteilungen durch eine stoffsystemspezifische Kalibrierung. Diese erfolgte über mikroskopische Bildanalyse jeweils verschiedener, durch Siebung erhaltener Partikelfractionen und die Ableitung eines Modellkerns zur Korrelation der im Kristallisor gemessenen Sehnen-

längenverteilung. Die Untersuchungen wurden am Beispiel von Glaskugeln und Mandelsäure durchgeführt. Erste Resultate sind in [Maho1] veröffentlicht.

Beim Einsatz der LiquiSonic<sup>®</sup>-Sonde zur Messung der Ultraschallgeschwindigkeit in der Lösung hat sich gezeigt, dass eine korrekte Messung nur in Abwesenheit von Partikeln möglich ist. Deshalb wurde der Messraum der Sonde durch Ummanteln mit einem Polypropylnetz (Maschenweite 200  $\mu\text{m}$ ) vor dem Eindringen größerer Partikel geschützt. Diese Messtechnik kam zur In-situ-Konzentrationsmessung bei Kristallisationsversuchen (enantioselektive Kristallisation und Ermittlung wachstumskinetischer Parameter) sowie zur Bestimmung der Breite des metastabilen Bereichs zum Einsatz.

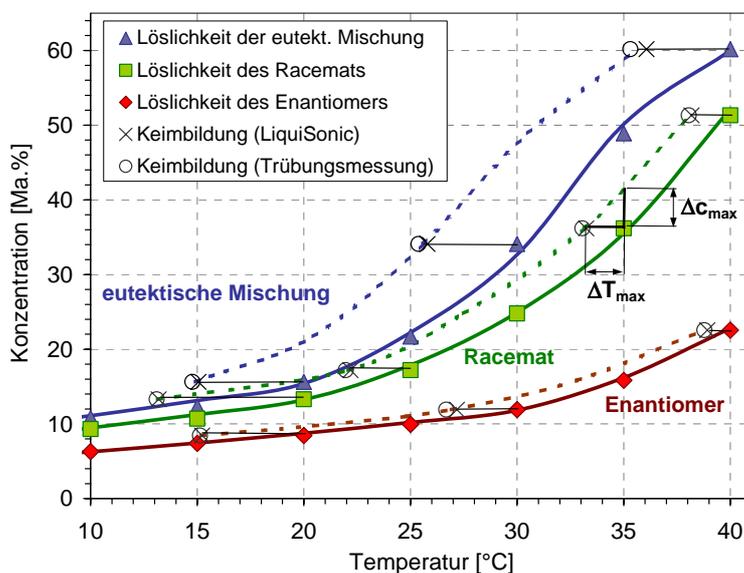
Bild 30 zeigt den Zusammenhang zwischen Ultraschallgeschwindigkeit, Lösungskonzentration und -temperatur, ermittelt für racemische Mandelsäure in Wasser. Die Ultraschallgeschwindigkeit steigt mit der Konzentration im untersuchten Bereich. Die Temperaturabhängigkeit zeigt bis zu Lösungskonzentrationen von etwa 30 Ma.% ebenfalls ein Ansteigen der Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur, danach kehrt sich dieses Verhalten um. Die erhaltenen Kalibrationsdaten können auch zur Messung der Gesamtkonzentration in Mandelsäuregemischen verwendet werden.



**Bild 30:** Kalibrierung der Ultraschallmesstechnik zur In-situ-Konzentrationsbestimmung (Mandelsäure in Wasser) [Perl1]

In Bild 31 ist die im System Mandelsäure/Wasser als Funktion der Sättigungstemperatur ermittelte Breite des metastabilen Bereichs dargestellt. Die Ergebnisse beziehen sich auf die sekundäre Keimbildung, d. h. sie charakterisieren die maximal mögliche Unterkühlung  $\Delta T_{\text{max}}$  bzw. maximal zulässige Übersättigung  $\Delta c_{\text{max}}$ , innerhalb der in Gegenwart von Kristallen (Impfkristalle) keine (merkliche) Keimbildung einsetzt. Derartige Daten werden zur Kontrolle der Keimbildung bei Kristallisationsprozessen benötigt, so z. B. bei technischen Kristallisationen, bei denen in der Regel ein grobkörniges Kristallisat

angestrebt wird, sowie für Kristallwachstumsuntersuchungen und Racemattrennungen durch „Bevorzugte“ Kristallisation.

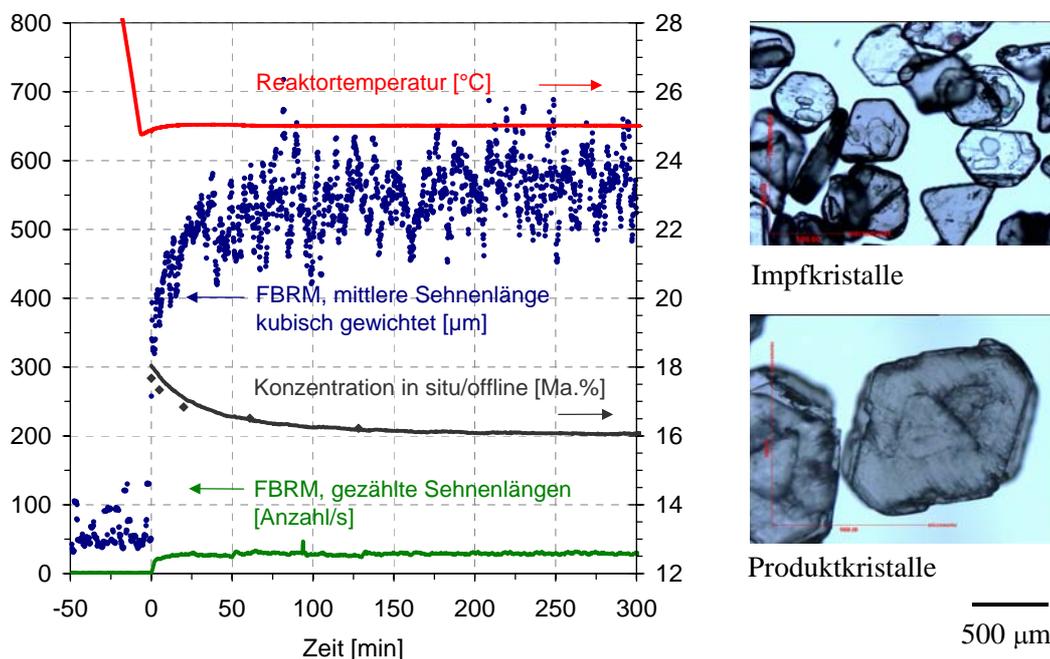


**Bild 31:** Löslichkeit und Überlöslichkeit (sekundäre Keimbildung) im System Mandelsäure/Wasser für Racemat, Enantiomer und eutektische Mischung (Detektion der Keimbildung akustisch (LiquiSonic®) und optisch (Trübung, Faseroptik), Impfkristalle bei eutektischer Mischung: Enantiomer)

Es lässt sich ableiten, dass die Breite des metastabilen Bereichs im untersuchten System von der Sättigungstemperatur bzw. -konzentration der Lösung abhängt. Die Daten differieren für Enantiomer und Racemat, es handelt sich um Verbindungen mit unterschiedlichen Eigenschaften (z. B. Dichte, Kristallgitter). Ein weiterer Aspekt ist, dass die racemische Verbindung nur in der festen Phase existiert und damit Kristallisationsvorgänge des Racemats stets mit einer Rekombination heterochiraler Moleküle verbunden sind („Ordnungseffekt“). Der für die eutektische Mischung (oberhalb 20 °C ( $T_{\text{sat}}$ )) erhaltene deutlich breitere metastabile Bereich ist derzeit nicht schlüssig interpretierbar. Dazu sind weitere Untersuchungen unter Einbeziehung von Phasenanalyse nötig, die nicht Ziel der Arbeiten waren. Eine mögliche Erklärung basiert auf enantioselektiver Keimbildung infolge Impfens mit Enantiomer und einem keimbildungsinhibierenden Effekt des Gegenenantiomers. In diesem Zusammenhang soll hinzugefügt werden, dass die gemessenen Daten für die Breite des metastabilen Bereichs durch die jeweils verwendeten Versuchsbedingungen (z. B. Rührerart und -drehzahl, thermische „Vorgeschichte“ der Ausgangslösung, Detektionsmethode) geprägt und damit bezüglich ihrer Anwendung als Richtwerte anzusehen sind.

Die in den Bildern 30 und 31 vorgestellten Arbeiten sind detaillierter in [Per11] beschrieben. In diesem Artikel wird außerdem auf die Gewinnung von reinen Mandelsäure-Enantiomeren durch Kühlungskristallisation aus nichtracemischer Lösung und deren messtechnische Erfassung eingegangen. Derzeit ist ein Aufsatz in Vorbereitung, in dem die unterschiedlichen, zur Messung der Lösungskonzentration verwendeten Methoden ausführlicher dargestellt und bezüglich ihrer Genauigkeit bewertet werden [Per12].

Zur *Bestimmung makrokinetischer Parameter des Kristallwachstums* wurde die häufig eingesetzte Methode der Ermittlung der „Übersättigungsabbaukurve“ als Funktion der Zeit bei isothermen, geimpften Batch-Experimenten verwendet [Nýv1, Schre, Tava, Mull, Myer]. Der Abbau einer vorgelegten Anfangsübersättigung  $\Delta T_0$  wurde dabei über unterschiedliche, sich auf die flüssige und die feste Phase beziehende Messtechniken verfolgt. Bild 32 zeigt exemplarisch die für das Wachstum von (+)-Mandelsäure aus einer 80:20-Mischung der Enantiomeren über die Messung der Lösungskonzentration und der Sehnenlängenverteilung erhaltenen Resultate. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte offline über die Dichte- und in situ über die Ultraschallmessung.



**Bild 32:** Experiment zum isothermen Wachstum von (+)-Mandelsäure aus einer wässrigen 80:20-Mischung der Enantiomeren (25 °C, Anfangsübersättigung  $\Delta T_0 = 2$  K, Impfkristalle: (+)-Mandelsäure,  $d_p = 300\text{--}355$   $\mu\text{m}$ , 4 Ma.% des Kristallisationsprodukts; mikroskopische Kristallaufnahmen: Impf- und Produktkristalle)

Das Partikelwachstum beginnt sofort nach Impfkristallzugabe zum Zeitpunkt  $t = 0$  und wird durch das Ansteigen der gemessenen mittleren Sehnenlänge von etwa 260–350  $\mu\text{m}$

(Impfkristalle) bis auf im Mittel ca. 570  $\mu\text{m}$  angezeigt. Die Lösungskonzentration sinkt stetig vom Ausgangs- bis auf den Sättigungswert. Die Anzahl der gezählten Sehnenlängen bleibt nach der Impfkristallzugabe relativ konstant, was bestätigt, dass der Wachstumsprozess nicht wesentlich von Keimbildung begleitet wurde. Beide in situ erfassten Messsignalverläufe, d. h. die Änderung der mittleren Sehnenlänge und der Konzentration, können prinzipiell zur Bestimmung makrokinetischer Parameter verwendet werden. Der Einsatz von Referenzmethoden (Offline-Konzentrations- und Offline-Partikelgrößenmessung) sollte jedoch, wenn möglich, die Messdaten stützen. Eine Kombination von Flüssig- und Festphasenanalytik hat sich als besonders sinnvoll erwiesen, um z. B. unerwünschte Effekte, wie Keimbildung, Kristallabrieb und -agglomeration, zu detektieren und mögliche analytische Probleme über die Massenbilanz zu erkennen. Die Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit der vorgestellten Methoden zur Ermittlung wachstumskinetischer Parameter aus der Übersättigungsabbaukurve wird in [Perl2] diskutiert. Weitere Arbeiten zur Untersuchung der Kristallwachstumskinetik sind in [Lore20, 21] dargestellt. Dabei wird zur Ableitung der Übersättigungsabbaukurve neben der Partikelgrößenzunahme über die in situ gemessene Sehnenlängenverteilung die mit dem Kristallwachstumsprozess verbundene Wärmefreisetzung (kontinuierlich gemessen als kalorimetrisches Signal im DRC) herangezogen. Einfache Modelle zur Ermittlung der  $\Delta c$ -Zeit-Funktion und einer effektiven Geschwindigkeitskonstanten des Kristallwachstums werden beschrieben und erste Ergebnisse diskutiert [Lore21].

Derzeit erfolgt eine systematische Untersuchung der Kristallwachstumskinetik im ternären System Mandelsäure/Wasser in Abhängigkeit von verschiedenen Prozessgrößen ( $T$ ,  $\Delta T_0$ ,  $e_{e0}$ , Impfkristalleigenschaften). Im Rahmen der Bewertung des Potenzials eines kristallisationsbasierten Hybridtrennprozesses ist außerdem ein pharmazeutisch relevantes Stoffsystem in die Untersuchungen einbezogen. Aktuelle Resultate auch bezüglich der verwendeten Modellierungsansätze werden in Kürze vorgestellt [Perl3, Maho2, 3].

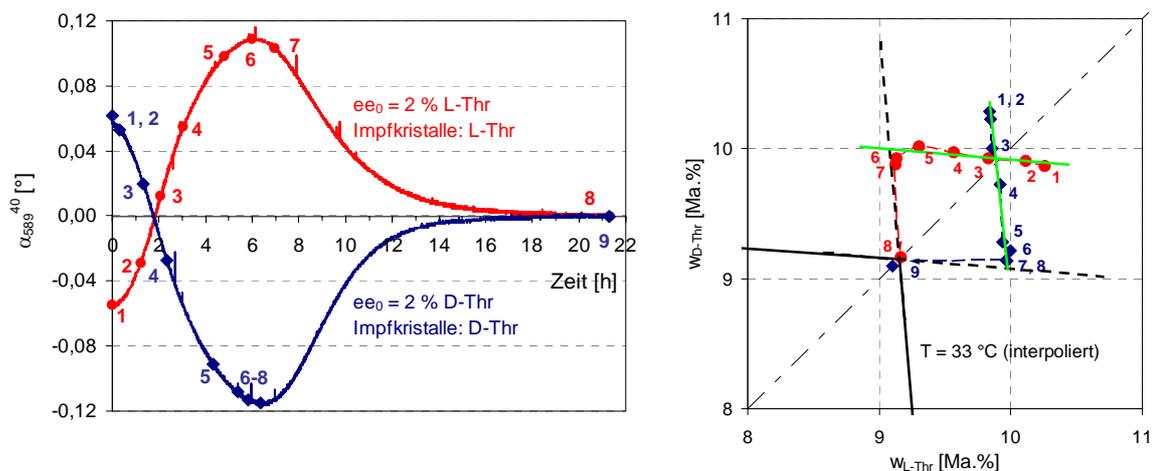
#### **4.5 „Bevorzugte“ Kristallisation zur Gewinnung von reinen Enantiomeren**

Wie einleitend bereits erwähnt, ist die „Bevorzugte“ Kristallisation ein vergleichsweise einfaches und preiswertes Verfahren zur Racemattrennung für konglomeratbildende chirale Systeme. Die Arbeit im metastabilen (3-Phasen-)Bereich des Phasendiagramms (Bild 22, Abschnitt 4.2) macht den Trennprozess jedoch instabil und folglich nicht sicher

beherrschbar. Derzeitige Forschungsaktivitäten konzentrieren sich auf die Untersuchung *stoffsystemspezifischer* Trennaufgaben und das Verständnis der dabei ablaufenden Vorgänge [Ndzi, Beil].

Die eigenen Arbeiten sind aus mehr ingenieurtechnischer Sichtweise auf die *sichere Prozessführung* von Trennungen durch „Bevorzugte“ Kristallisation generell (d. h. unabhängig von einem bestimmten Stoffsystem) gerichtet.

Die Untersuchungen erfolgten am Beispiel der Trennung der Enantiomeren des Threonins in wässriger Lösung. Dazu wurde zuerst ein Polarimeter zur Online-Messung des (optischen) Drehwinkels in gesättigten Lösungen angepasst, kalibriert und getestet und nachfolgend zur kontinuierlichen Analyse der Lösungsphase bei der „Bevorzugten“ Kristallisation von Threonin eingesetzt (Abschnitt 4.4). Es konnte gezeigt werden, dass sich der Trennfortschritt mit einer Kombination von Online-Polarimetrie und Refraktometrie direkt quantitativ und zeitabhängig verfolgen lässt. In den Bildern 33 und 34 sind exemplarisch typische Resultate dargestellt.



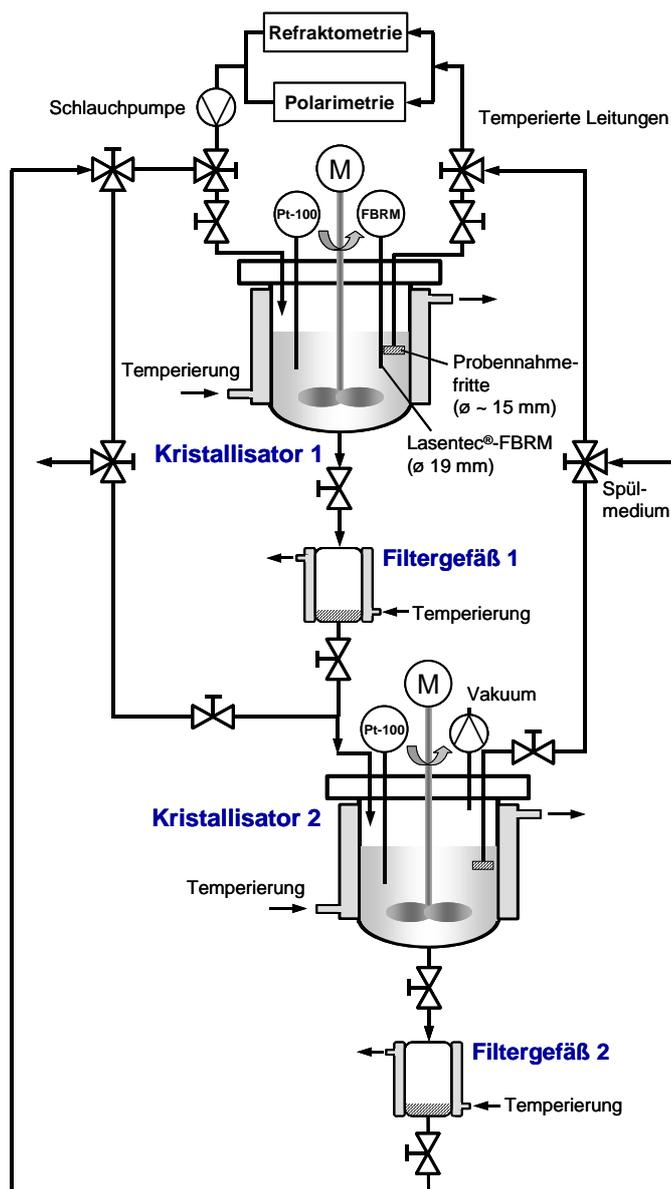
**Bilder 33 und 34:** Untersuchung der „Bevorzugten“ Kristallisation von Threonin aus wässriger Lösung ( $33\text{ °C}$ ,  $\Delta T_0 = 7\text{ K}$  (bei  $40\text{ °C}$  gesättigte Lösung von DL-Threonin),  $250\text{ ml}$ -Reaktor, Impfkristalle:  $100\text{ mg}$   $212\text{--}300\text{ }\mu\text{m}$ ); **Bild 33:** Verlauf des Drehwinkels  $\alpha_{589}^{40}$  als Funktion der Zeit, **Bild 34:** Änderung der Lösungszusammensetzung (Kristallisationspfad), dargestellt im Phasendiagramm

Bild 33 zeigt den online polarimetrisch gemessenen Verlauf des Drehwinkels bei Versuchen mit anfänglichem Enantiomerenüberschuss ( $ee_0$ ) an L- bzw. D-Threonin. Beide Kurven zeigen einen nahezu spiegelbildlichen Verlauf. Zu den mit Symbolen gekennzeichneten Zeiten wurde jeweils die Gesamtkonzentration der (feststofffreien) Lösung refraktometrisch bestimmt. Der damit im Phasendiagramm quantifizierbare „Kristallisa-

tionspfad“ ist im Bild 34 gezeigt. Der „Entrainment“-Effekt ist deutlich zu erkennen. Nach Impfkristallzugabe zum Zeitpunkt  $t = 0$  (Bild 33) kristallisiert das entsprechende Enantiomer und der vorgelegte Enantiomerenüberschuss wird abgebaut. Damit „verarmt“ die Lösung an diesem Isomer und der Drehwinkel bewegt sich in die entgegengesetzte Richtung. Im vorliegenden Fall kristallisiert nahezu bis zum Maximum des Drehwinkels reines Enantiomer (die Kristallisationspfade im Bild 34 verlaufen jeweils parallel zu den extrapolierten Sättigungslinien). Dies entspricht, abgeleitet aus dem Phasendiagramm, der maximalen theoretischen Ausbeute.

Über die kontinuierliche messtechnische Verfolgung des Trennfortschritts kann nun ein „sicherer“ Arbeitsbereich für die Gewinnung der reinen Enantiomeren identifiziert werden. Nach Implementierung einer Online-Refraktometrie zur simultanen Konzentrationsbestimmung wäre damit die Überwachung von Racemattrennungen durch „Bevorzugte“ Kristallisation und, auf dieser Basis, eine optimierte und sichere Prozessführung möglich. Die ausführliche Beschreibung der experimentellen Untersuchungen und der erhaltenen Resultate ist in [Alva] enthalten. Dieser Artikel ist erst kürzlich zur Publikation eingereicht worden. Er bezieht sich auf den Einfluss verschiedener Stoff- und Versuchsparameter ( $\Delta T_0$ ,  $ee_0$ , Impfkristallmenge, Feststoffprobennahme) auf den Verlauf und das Ergebnis des Trennprozesses. Ein Scale-up der Versuche im Verhältnis von etwa 1:11 ergab, dass die Resultate im untersuchten Maßstab übertragbar sind.

Derzeitige Arbeiten sind auf die *quasi-kontinuierliche Vorgehensweise zur Gewinnung der beiden Enantiomeren eines chiralen Systems* und die *mathematische Beschreibung des Verfahrens* mit dem Ziel einer optimierten Prozessführung bei Racemattrennungen durch „Bevorzugte“ Kristallisation gerichtet. Dazu ist ein Versuchsstand im Aufbau, der es ermöglicht, entsprechend der im Abschnitt 4.2 theoretisch vorgestellten zyklischen Arbeitsweise, Enantiomerentrennungen im 1 l-Maßstab durchzuführen. Die Anlage ist im Bild 35 schematisch dargestellt. Sie besteht aus zwei übereinander angeordneten Kristallisatoren, deren Auslauf jeweils mit einem Filtergefäß zur Abtrennung des Kristallisats von der Mutterlauge verbunden ist. Im Kristallisator 1 wird dabei immer z. B. (+)-Enantiomer, im Kristallisator 2 immer das Gegenenantomer gewonnen. Die Reaktionsgefäße, Filterbehälter und sämtliche lösungsführende Leitungen sind doppelwandig temperierbar ausgeführt. Der zeitliche Verlauf der Enantiomerentrennung wird über Online-Polarimetrie und Online-Refraktometrie „überwacht“.



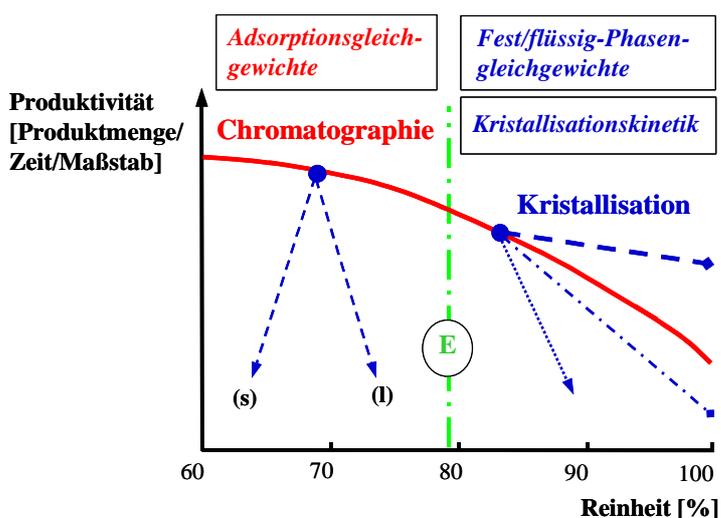
**Bild 35:** Prinzipieller Aufbau der Kristallisationsanlage zur Gewinnung von reinen Enantiomeren durch „Bevorzugte“ Kristallisation (Kristallisatoren: Glas, 1,2 l Volumen) [Elsn]

Die modellmäßige Beschreibung der bei Trennungen durch „Bevorzugte“ Kristallisation stattfindenden Vorgänge basiert auf der Bilanzierung der flüssigen und der festen Phase (auch unter Einbeziehung von Populationsbilanzen). Veränderungen in der partikulären Phase sollen insbesondere durch Einsatz des Lasentec®-FBRM erfasst werden (Detektion des Keimbildungszeitpunktes, Messung des zeitlichen Verlaufs der Sehnenlängenverteilung). Erste Ergebnisse der aktuellen Arbeiten werden in Kürze auf einer internationalen Fachtagung präsentiert [Elsn].

#### 4.6 Hybridprozess aus Chromatographie und Kristallisation zur effektiven Enantiomerentrennung

Wie im Abschnitt 4.1 erläutert, haben sich in den letzten Jahren chromatographische Verfahren zur Racemattrennung, z. B. im pharmazeutischen Bereich, bewährt. Flüssigchromatographie an chiralen stationären Phasen bietet den Vorteil hoher Selektivität (auch in Gegenwart von Verunreinigungen) und lässt sich als Batch-Verfahren (Elutionschromatographie) und im kontinuierlichen Betrieb (z. B. Simulierte Gegenstromchromatographie (SMB)) durchführen. Der hohe Wissensstand erlaubt eine Auslegung kontinuierlicher chromatographischer Trennungen sowie, nach Einführung entsprechender Regelungsstrategien, einen automatisierten Betrieb [Juza, Nico, Kasp1, Schra].

Generell sind chromatographische Prozesse jedoch dadurch gekennzeichnet, dass mit steigenden Reinheitsanforderungen an das Produkt die Produktivität des Verfahrens sinkt. Der typische Verlauf der Produktivität als Funktion der erzielten Reinheit ist in Bild 36 schematisch dargestellt. Die Produktivität ist hier allgemein definiert als die in einer bestimmten Zeitspanne gewonnene Produktmenge bezogen auf einen Maßstab (z.B. eingesetzte stationäre Phase). Hohe Reinheiten sind demzufolge in der Regel mit verhältnismäßig kleinen Produktmengen verbunden. Die Absenkung der Reinheitsanforderungen dagegen würde größere Durchsätze oder eine Einsparung preisintensiver chiraler stationärer Phase erlauben. Bei Einsatz höherkonzentrierter Feedlösungen könnte außerdem die Lösungsmittelmenge reduziert werden.



**Bild 36:** Motivation für die Entwicklung eines Hybridprozesses aus Chromatographie und Kristallisation – erforderliche Datenbasis und mögliche Resultate (E – eutektische Zusammensetzung im chiralen System)

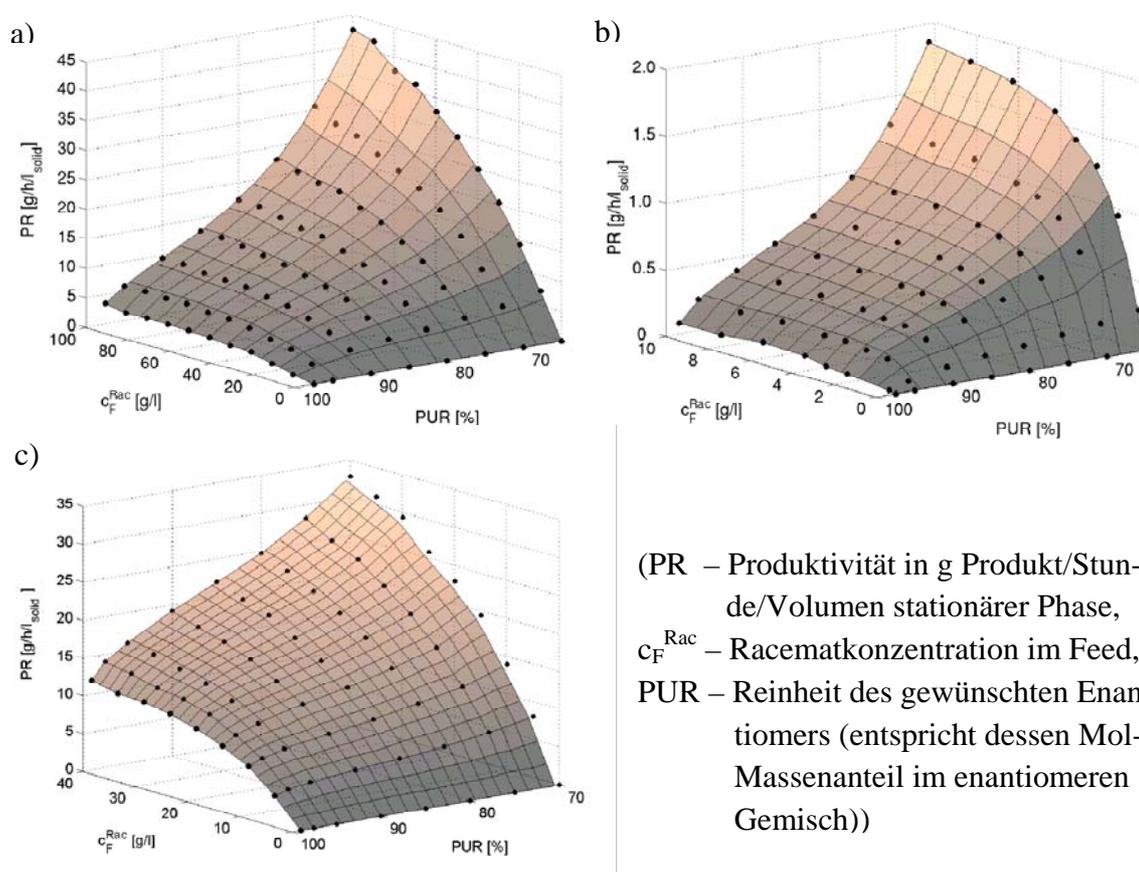
Kristallisation aus Lösungen ist ein vergleichsweise einfaches und kostengünstiges Trennverfahren, das (wie im Abschnitt 4.2 gezeigt) die Gewinnung von reinen Enantiomeren aus nichtracemischen Gemischen zulässt, wenn die eutektische Zusammensetzung im chiralen System überschritten ist. Auf dieser Basis bot sich eine Kopplung von Chromatographie und Kristallisation der Art an, dass die Racematspaltung durch einen chromatographischen Trennschritt erfolgt, wobei die für die enantioselektive Kristallisation erforderliche enantiomere Anreicherung erzielt wird. Der nachfolgende Kristallisationsschritt liefert das bzw. die reine(n) Enantiomer(e). Die für den Gesamtprozess resultierende Produktivität hängt dann von der Optimierung des Hybridverfahrens ab.

Wie Bild 36 zeigt, führt der Kristallisationsschritt nicht zwingend zu einem Produktivitätsgewinn (dick blau gestrichelte Linie ausgehend vom Startpunkt der Kristallisation), sondern kann, z. B. bei Unkenntnis oder Nichtbeachtung der vorliegenden Phasengleichgewichte, verunreinigtes Produkt liefern (gepunktete Linie) oder bei zu „langsamer“ Kristallisationskinetik reines Produkt, aber eine Produktivitätsabsenkung für den Gesamtprozess zur Folge haben (Strich-Punkt-Linie). Zur Auslegung des Hybridverfahrens werden detaillierte Informationen, a) zu den Adsorptionsgleichgewichten in Bezug auf den chromatographischen Trennschritt und b) zu den fest/flüssig-Phasengleichgewichten und der Kristallisationskinetik bezüglich des Kristallisationsschritts, benötigt. Auf die Ableitung des gekoppelten Trennprozesses auf der Basis des ternären Phasendiagramms ist bereits im Abschnitt 4.2 (S. 54–56, Bild 23) eingegangen worden.

Im Rahmen der Arbeiten wurden Untersuchungen zum Potenzial eines Hybridtrennverfahrens aus Chromatographie und Kristallisation für vier Stoffsysteme durchgeführt, wobei Mandelsäure als Modellsystem diente. Ein interessanter Aspekt des Konzepts ist, dass es auch für andere hochveredelte, bisher chromatographisch getrennte Produkte, eine Option zur Kostensenkung darstellt. Ergebnisse zu verschiedenen Gesichtspunkten der einzelnen Trennschritte und deren Kopplung sind in den Publikationen [Lore22, 21] und [Kasp2, 3] beschrieben. Sie beinhalten Untersuchungen zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen von Mandelsäure und einer pharmazeutisch relevanten Substanz an geeigneten chiralen stationären Phasen als thermodynamische Grundlage des chromatographischen Trennprozesses und darauf basierend, die Simulation und Optimierung der entsprechenden Trennung durch Simulierte Gegenstromchromatographie. Theoretische Grundlagen, die mathematische Modellierung und die experimentellen Arbeiten werden vorgestellt und zur Bewertung des Potenzials des Hybridverfahrens die jeweils resultie-

rende Produktivitätsfunktion herangezogen. Wesentliche, den nachfolgenden Kristallisationsschritt betreffende Resultate sind eingeschlossen. Auf Letztere ist z. T. schon in den Abschnitten 4.2 und 4.4 Bezug genommen worden. Im beigefügten Artikel 9 [Lore22] werden zuerst die Grundlagen beider Trennverfahren sowie deren Kopplung behandelt und danach experimentelle Arbeiten und Ergebnisse für die Trennung der Mandelsäure-Enantiomeren vorgestellt.

Bild 37 zeigt beispielhaft die für Mandelsäure unter Einsatz verschiedener chromatographischer Trennsysteme (stationäre und mobile Phase) sowie für die pharmazeutisch relevante Substanz A ermittelten Produktivitätsfunktionen einer SMB-Trennung.

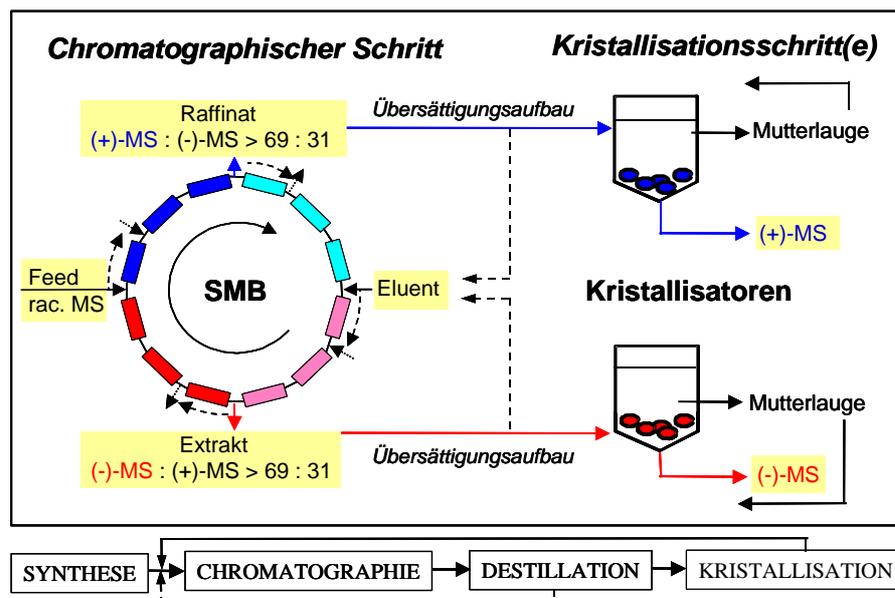


**Bild 37:** Ermittelter Zusammenhang zwischen Produktivität des SMB-Prozesses, Feedkonzentration und angestrebter Reinheit für die Trennung von Mandelsäure (Bilder 37a–37b) und Substanz A (Bild 37c) [Kasp3]

- Säule: Chirobiotic T (Astec/USA), 5  $\mu$ m, 150 x 4,6 mm;  
 Eluent: 0,36 M TEAA/Ethanol (1/1, V/V), pH = 6,56; Temperatur: 40 °C,
- Säule: Nucleodex  $\beta$ -OH (Machery-Nagel/Deutschland), 5  $\mu$ m, 200 x 4 mm;  
 Eluent: 0,05 M  $NH_4Ac$ /Acetonitril (95/5, V/V), pH = 3; Temperatur: 20 °C,
- Säule: Chiralpak AS (Daicel/Japan), 20  $\mu$ m, 250 x 4,6 mm; Eluent: Acetonitril;  
 Temperatur: 20 °C

Dabei wird neben der angestrebten Reinheit auch die eingesetzte Feedkonzentration betrachtet, da sie einerseits direkt die Produktivität der chromatographischen Trennung, andererseits aber auch indirekt über die die Chromatographie verlassende Raffinat- bzw. Extraktkonzentration die Schnittstelle Chromatographie – Kristallisation beeinflusst. Es lässt sich ableiten, dass, wie im Bild 36 theoretisch dargestellt, für die untersuchten Stoffsysteme durch Absenkung der Reinheitsanforderungen eine deutliche Steigerung der Produktivität erzielt werden kann. Am Beispiel der Mandelsäure zeigt sich dabei auch der Einfluss des chromatographischen Trennsystems auf Produktivität und Feedkonzentration (Bilder 37a und b). Betrachtet man z. B. die Trennung von Mandelsäure auf Chirobiotic T (Bild 37a), so resultiert unter gegebenen Bedingungen bei einer Reinheitsabsenkung von 97,5 % auf 70 % (Lage des Eutektikums bei 69 %, Abschnitt 4.2) eine bis zu 10fach höhere Produktivität. Verglichen mit der Trennung auf Nucleodex  $\beta$ -OH (Bild 37b) kann eine um den Faktor 10 größere Feedkonzentration eingesetzt werden. Die erzielbare Produktivität des Hybridprozesses wird damit schon über die Wahl des chromatographischen Trennsystems (z. B. auch die Variation von Eluentzusammensetzung und pH-Wert bei vorgegebener stationärer Phase [Kasp4]) beeinflusst. Unter Einbeziehung der sich aus den anschließenden Verfahrensschritten (Schnittstelle Chromatographie – Kristallisation sowie Kristallisation selbst) ergebenden Möglichkeiten (z. B. Erzeugung der für die enantioselektive Kristallisation erforderlichen Übersättigung, Mutterlaugenrückführung) wird die Kopplung über die Vielzahl variierbarer Parameter sehr komplex. Entsprechend kompliziert gestaltet sich die mathematische Modellierung des Gesamtverfahrens.

Wie eine Kopplung von Chromatographie und Kristallisation für die Trennung von Mandelsäure prinzipiell aussehen könnte, ist im Bild 38 schematisch dargestellt. Das in der Synthese anfallende Racemat wird in Lösung kontinuierlich der SMB-Anlage als Feed zugeführt. Infolge der Trennung reichert sich im Raffinat die schwächer adsorbierte Komponente (im vorliegenden Fall (+)-Mandelsäure), im Extrakt die stärker adsorbierte Komponente ((-)-Mandelsäure) an. Entsprechend der Auslegung der chromatographischen Trennung überschreitet die jeweils erzielte enantiomere Anreicherung die eutektische Zusammensetzung im chiralen System, d. h.  $x_{(+), (-)} > 0,69$ . Die die SMB-Anlage verlassenden Lösungen sind stark verdünnt, so dass auf Grund der hohen Löslichkeit der Mandelsäure ein Schritt zum Übersättigungsaufbau erforderlich ist. Dies kann z. B. durch Lösungsmittelverdampfung erfolgen.



**Bild 38:** Gewinnung von reinen Enantiomeren der Mandelsäure über Kopplung von Chromatographie und Kristallisation

Je nach verwendetem Eluent ist auch ein Wechsel des Lösungsmittels denkbar. Zurückgewonnener Eluent kann erneut für die SMB-Trennung eingesetzt werden. Die aufkonzentrierten Lösungen werden zwei Kristallisatoren zugeführt, in denen simultan (+)- und (-)-Mandelsäure als Feststoffe rein gewonnen werden. Die verbleibende Mutterlauge enthält die Enantiomere jeweils in eutektischer Zusammensetzung und kann z. B. gemischt in die chromatographische Trennung rückgeführt werden.

Auf der Basis der bisher erfolgten Arbeiten hat sich gezeigt, dass zur Bewertung des Potenzials des Hybridprozesses für ein vorgegebenes Stoffsystem jeweils eine *substanzspezifische Zielfunktion* zu definieren ist. Dabei können beispielsweise die jährliche Produktionsmenge (kontinuierlicher oder Batch-Prozess), die Gesamtkostenfunktion der beteiligten Substanzen und Arbeitsschritte (z. B. Lösungsmittel und deren Aufarbeitung), die geforderte Reinheit oder bereits vorgegebene chromatographische Trennbedingungen eine Rolle spielen. Häufig wird nur eines der beiden Enantiomere benötigt, womit auch die Einbeziehung eines Racemisierungsschritts zur Ausbeutesteigerung von Interesse sein könnte.

Derzeit wird das vorgestellte Konzept des Hybridprozesses im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes in Zusammenarbeit mit der Schering AG Berlin und der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg bezüglich seines Potenzials zur effizienten Trennung eines pharmazeutisch relevanten Stoffsystems getestet.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Prozesse der Verbrennung und Vergasung fester Stoffe und der Kristallisation aus Lösungen erstmalig unter dem gemeinsamen Gesichtspunkt der komplexen Vorgänge in heterogenen fest/fluid-Systemen behandelt. Dabei wurden wesentliche reaktionstechnische Aspekte, wie Reaktorauswahl, Reaktionsführung, Maßstabsübertragung der erhaltenen Resultate, messtechnische Zugänglichkeit und Erfassung der den Prozess charakterisierenden Größen, Neuentwicklung von Messmethoden sowie das Zusammenwirken von Reaktion und Transportvorgängen im Sinne einer Makrokinetik, untersucht. Bei der Verbrennung und Vergasung kamen verschiedene konventionelle feste Brennstoffe sowie technisch relevante Biomassen und Abfallstoffe zum Einsatz. Die Untersuchungen zur Kristallisation konzentrierten sich auf chirale Systeme aus dem Bereich der Feinchemie und Pharmazie.

Im Folgenden sind die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit mit Bezug auf Relevanz und Neuheitswert zusammenfassend aufgeführt.

1. Die komplizierten homogenen und heterogenen Vorgänge bei der Verbrennung und Vergasung fester Stoffe lassen sich über die In-situ-Messung der in der Reaktionszone vorherrschenden Redoxverhältnisse mit Hilfe gaspotentiometrischer Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren verfolgen. Dabei kann über geeignet konfektionierte Messsonden in *sämtlichen für s/g-Umsetzungen typischen Reaktionsapparaten und unabhängig vom Maßstab* gearbeitet werden. Der dargestellte Zusammenhang von gemessener Gleichgewichtszellspannung und Redoxverhältnissen im Reaktionsraum erlaubt die quantitative Beschreibung der Verbrennungs- und Vergasungsprozesse *kontinuierlich, verzögerungsfrei und mit hoher zeitlicher Auflösung*.  
*Die Einführung der gaspotentiometrischen Methode zur Analyse und zum Monitoring der Feststoffverbrennung ist ein durch besondere anwendungsbezogene Relevanz gekennzeichnete Beitrag zum entsprechenden Forschungsgebiet.*
2. *Selbst entwickelte Auswertemodelle zur Bestimmung brennstoffspezifischer makrokinetischer Parameter der Verbrennung und Vergasung* beruhen auf der Bilanzierung der eingesetzten Gasphase unter Einbeziehung gemessener Abbrandkurven und unterscheiden sich damit deutlich von häufig verwendeten partikelbezogenen Abbrandmodellen. Die erhaltenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind als feststoffspezifische, durch die jeweiligen Reaktionsbedingungen geprägte, von

den Partikeleigenschaften modellmäßig unabhängige Größen zu betrachten. Anhand der über die Temperaturabhängigkeit der  $k_{\text{eff}}$ -Werte abgeleiteten scheinbaren Aktivierungsenergien lässt sich der Einfluss von Stofftransportvorgängen und chemischer Kinetik bei der Verbrennung und Vergasung der untersuchten Feststoffe bewerten.

3. Die *neuentwickelte Methode der Gaspotentiometrischen Abbrandanalyse* hat sich als alternative Technik zur effizienten Charakterisierung des Abbrandverhaltens beliebiger Feststoffe unter praxisrelevanten Bedingungen bewährt. Es wurde nachgewiesen, dass sie sich auch zur Untersuchung des Vergasungsverhaltens fester Stoffe eignet.
4. Bei Vergasungsvorgängen ist die gemessene Gleichgewichtszellspannung ein Ausdruck für die gelieferte Produktgasqualität. Damit kann *der Einsatz gaspotentiometrischer Messsonden zur In-situ-Überwachung und Regelung von technischen Vergasungsprozessen vorgeschlagen werden*.
5. Im Rahmen der Arbeit wurde *erstmalig systematisch für ein breites Spektrum an konventionellen Brenn-, Biobrenn- und Abfallstoffen die Oberflächenstruktur untersucht und in Beziehung zu ihrem Verbrennungsverhalten unter praxisrelevanten Bedingungen betrachtet*. Außerdem erfolgte die Bewertung der Oberflächenstrukturänderung nach Wirbelschichtentgasung sowie bei höheren Abbrandgraden.  
Die Oberflächenentwicklung und deren Bedeutung für den Gesamtabbrand hängen von vielfältigen Einflussgrößen ab und sind für jeden Anwendungsfall separat, unter möglichst praxisrelevanten Bedingungen zu untersuchen. Erst dann ist der Einsatz partikelbezogener Abbrandmodelle sinnvoll.
6. *Die Bedeutung von s/l-Phasengleichgewichtsdaten für kristallisationsbasierte Enantiomerentrennungen, chromatographische Racematspaltungen und Hybridprozesse unter Einbeziehung eines Kristallisationsschritts wurde herausgearbeitet und die Anwendung der entsprechenden (ternären) Phasendiagramme demonstriert*.
7. Bei der Bestimmung von s/l-Phasengleichgewichten ist der Analyse der festen Phase (Art des Bodenkörpers) besondere Aufmerksamkeit zu widmen, um fehlerhafte Zuordnungen, die sich z. B. aus Polymorphie oder Solvatbildung ergeben, zu vermeiden. Der experimentelle Aufwand zur Ermittlung des ternären Löslichkeitsphasendiagramms lässt sich nach Kenntnis des Schmelzdiagramms des chiralen Systems optimieren.

8. *Für die Mandelsäure-Enantiomeren konnte ein modifiziertes Phasendiagramm vorgeschlagen werden.* Eine metastabile racemische Phase wurde als monotrope Modifikation der bekannten stabilen Racemat-Phase identifiziert und charakterisiert.
9. *Zur Bestimmung von Löslichkeiten für chirale und andere hochveredelte Produkte wurden auf die Reduzierung des Zeitaufwandes und die Minimierung des Substanzbedarfs gerichtete kalorimetrische Methoden entwickelt.*

Unter Einsatz von DSC können mit hinreichender Genauigkeit auch bei höheren Temperaturen und Drücken Löslichkeiten für Probenmengen im mg-Bereich ermittelt werden. Eine aktuelle methodische Erweiterung erlaubt über die Vermessung (prinzipiell) nur einer Probe einen „Scan“ der Temperaturfunktion der Löslichkeit und die Ableitung „grober“ Löslichkeitswerte im untersuchten Temperaturbereich. Dabei sind DSC und Reaktionskalorimetrie einsetzbar. Letztere erfordert in der Regel höhere Substanzmengen, bietet aber den Vorteil einer besseren Durchmischung und (wenn erforderlich) der Impfkristallzugabe.
10. *Für Untersuchungen zur Kristallisation chiraler Verbindungen wurden verschiedene In-situ-, Online- und Offline-Messtechniken eingesetzt und bezüglich ihrer Aussage- und Leistungsfähigkeit bewertet.* In-situ- und Online-Methoden erlauben eine kontinuierliche und (nahezu) verzögerungsfreie Erfassung der in der festen und flüssigen Phase ablaufenden Vorgänge (Partikelwachstum, Änderung von Lösungskonzentration und enantiomerer Zusammensetzung). Eine Kombination dieser Analysetechniken (auch unter Einbeziehung von Offline-Referenzmessungen) ist sinnvoll, um fehlerhafte Bewertungen des Prozessablaufs zu vermeiden.
11. *Durch die Kombination von Online-Polarimetrie und Refraktometrie gelang es, eine Racemattrennung durch „Bevorzugte“ Kristallisation direkt quantitativ und zeitabhängig über die Lösungszusammensetzung zu verfolgen.* Die „Online-Überwachung“ des Trennfortschritts kann zur Optimierung und sicheren Prozessführung bei der Gewinnung von reinen Enantiomeren durch „Bevorzugte“ Kristallisation eingesetzt werden.
12. *Zur effektiven Enantiomerentrennung wurde ein neuartiger Hybridprozess aus Chromatographie und Kristallisation vorgeschlagen.* Das Potenzial dieses Konzepts wird derzeit an verschiedenen pharmazeutisch relevanten Stoffsystemen untersucht. Es

*zielt auf eine deutliche Kostensenkung bei der Herstellung hochveredelter Produkte und ist von erheblichem industriellen Interesse sowie Neuheitswert.*

Mit den erhaltenen Ergebnissen leistet die vorliegende Arbeit Beiträge zum besseren Verständnis der komplizierten Vorgänge bei heterogenen fest/fluid-Reaktionen, wie der Verbrennung und Vergasung fester Stoffe und der Kristallisation aus Lösungen. Dieses Prozessverständnis ist eine notwendige und grundlegende Voraussetzung für die optimale Prozessgestaltung und -führung. Dabei konnten der Prozessablauf analysiert und wesentliche Impulse für den Einsatz innovativer In-situ- und Online-Messtechniken unter den schwierigen Bedingungen der Verbrennung/Vergasung als Hochtemperaturprozess mit starker Feststoffbeladung und der Kristallisation aus hochkonzentrierten bzw. übersättigten Lösungen im Hinblick auf die Optimierung und Überwachung der technischen Prozesse gegeben werden.

Aus der Sicht der vorliegenden Arbeit leiten sich mit Bezug auf die technische Relevanz folgende Aufgabenstellungen für zukünftige (allgemeine) Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der fest/fluid-Prozesse ab:

- Weiter- bzw. Neuentwicklung von geeigneten In-situ- und Online-Methoden zur direkten, kontinuierlichen und möglichst verzögerungsfreien Messung der benötigten Prozessgröße(n),
- verstärkte Einbindung der über diese Messtechniken zugänglichen Prozessdaten in Regelungskonzepte und deren technische Umsetzung,
- Entwicklung von bezüglich Zeit- und Materialaufwand effizienten Methoden zur Bestimmung grundlegender physikalisch-chemischer Stoff- bzw. Stoffsystemgrößen in Abhängigkeit prozessrelevanter Reaktionsbedingungen (z. B. Löslichkeit, Kristallisationskinetik) sowie deren modellmäßige Beschreibung (Vorausberechnung) und
- stärkere Focussierung auf die Produktgestaltung (anwendungsorientierte Eigenschaften) bei der Gewinnung von Feststoffen durch fest/fluid-Prozesse.

## 6 Literaturverzeichnis

- [Abba] Abbas, A., Nobbs, D., Romagnoli, J. A.: Investigation of on-line optical particle characterization in reaction and cooling crystallization systems. Current state of the art, Meas. Sci. Technol. 13 (2002), pp. 349–356.
- [Adol] Adolphi, G., Irrgang, R., Kattanek, S., Militzer, K.-E., Robel, H., Schubert, M.: Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik, 3. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1973.
- [Alle] Allen, T.: Particle Science Measurement, Vol. 1: Powder sampling and particle size measurement, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1999.
- [Alva] Alvarez Rodrigo, A., Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A.: Online Monitoring of Preferential Crystallization of Enantiomers, Chirality, submitted.
- [Anderl] Anderl, H., Mory, A., Zotter, T.: BioCoComp-Vergasung von Biomasse und Mitverbrennung von Gas in einem Kohlenstaubkessel, VGB Kraftwerkstechnik 3 (2000), S. 68–75.
- [Anders] Anderson, J. R., Bondart, M.: Catalysis – Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg 1991.
- [Baer] Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A.: Lehrbuch der Technischen Chemie, Bd. 1: Chemische Reaktionstechnik, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987.
- [Basu] Basu, P., Halder, P. K.: Combustion of single carbon particles in a fast fluidized bed of fine solids, Fuel 68 (1989), pp. 1056–1063.
- [Baum] Baumann, H., Heckenkamp, J.: Latentwärmespeicher, Nachr. Chem. Tech. Lab. 45 (1997), S. 1075–1081.
- [Beil] Beilles, S., Cardinael, P., Ndzié, E., Petit, S., Coquerel, G.: Preferential crystallisation and comparative crystal growth study between pure enantiomer and racemic mixture of a chiral molecule: 5-ethyl-5-methylhydantoin, Chem. Eng. Sci. 56 (2001), pp. 2281–2294.

- [Besk] Beskow, S. D.: Technisch-chemische Berechnungen, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962.
- [Borg1] Borghart, R.: Ermittlung von stoff- und verfahrensbezogenen Brennstoffcharakteristika in Wirbelschichtfeuerungen als Eingangsparameter für ein Simulationsmodell, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg 1996.
- [Borg2] Borghardt, R., Gohla, M., Reimer, H., Tepper, H., Neidel, W., Lorenz, H., Trippler, S., Rau, H.: Abbrandverhalten von Biobrennstoffen in Wirbelschichtfeuerungen, VDI-Bericht 1193 (1995), S. 627.
- [Bund] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2002, BMWA-Dokumentation, Band Nr. 519, Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, 2002.
- [Clau] Claus, P., Schimpf, S.: Trendbericht – Technische Chemie 2001, Nachrichten aus der Chemie 50 (2002), S. 364–370.
- [Coll1] Collet, A.: Separation and Purification of Enantiomers by Crystallisation Methods, Enantiomer 4 (1999), pp. 157–172.
- [Coll2] Collet, A.: Resolution of Racemates: Did You Say “Classical”?, Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998), pp. 3239–3241.
- [Coll3] Collet, A., Brienne, M.-J., Jacques, J.: Optical Resolution by Direct Crystallization of Enantiomer Mixtures, Chemical Reviews 80 (1980), pp. 215–230.
- [Coqu1] Coquerel, G., Petit, M.-N., Bouaziz, R.: Method of resolution of two enantiomers by crystallization, United States Patent, Patent No. 6022409, Feb. 8, 2000.
- [Coqu2] Coquerel, G.: Review on the heterogeneous equilibria between condensed phases in binary systems of enantiomers, Enantiomer 5 (2000), pp. 481–498.

- [Dank] Damköhler, G.: Einfluss von Diffusion, Strömung und Wärmeübergang auf die Ausbeute bei chemisch-technischen Reaktionen,  
In: Eucken, A., Jakob, M. (Hrsg.): Der Chemie-Ingenieur, Bd. III/1,  
S. 359–485, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1937.
- [Davi] Davis, G. F., Levenspiel, O.: Simple experimental method for finding the kinetics of gas-solid reactions,  
Ind. Eng. Chem. Fundam. 22 (1983), pp. 504–505.
- [Degu] Degussa-Information: Markt für chirale Moleküle wächst,  
CHEManager 7 (2001), S. 17.
- [Drau] Drauz, K.: Chirale Substanzen – Neue Anwendungsmöglichkeiten durch effizientere Technologien,  
CHEManager 17 (2001), S.17–18.
- [Ebis] Ebisch, R., Fanghänel, E., Habicher, W.-D., Hahn, R., Unverferth, K.:  
Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 6: Chemische Kinetik,  
2. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1983.
- [Eck] Eck, B.: Thermodynamisch konsistente Beschreibung des Feststoff-Flüssigkeits-Phasengleichgewichts zweier technisch bedeutender Stoffsysteme mit Komplexbildung,  
Dissertation, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern 2000.
- [Elsn] Elsner, M. P., Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A.: Preferential crystallisation for enantioseparation – New experimental insights indispensable for a theoretical approach and an industrial application,  
Proceedings 10<sup>th</sup> International Workshop on Industrial Crystallization (BIWIC 2003), Rouen 2003, pp. 1–8.
- [Ertl] Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J.(Eds.): Handbook of Heterogeneous Catalysis,  
Wiley-VCH, Weinheim 1997.
- [Falb] Falbe, J., Regitz, M. (Hrsg.): Römpp-Lexikon Chemie, Bd. 2, 10. Aufl.,  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York 1997.
- [Find] Findlay, A.: Die Phasenregel und ihre Anwendungen,  
9. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1958.

- [Fitz] Fitzer, E., Fritz, W., Emig, G.: Technische Chemie – Einführung in die Chemische Reaktionstechnik, 4. Aufl., Springer-Lehrbuch, Berlin – Heidelberg – New York 1995.
- [Fra] Frank, T. C., Downey, J. R., Gupta, S. K.: Quickly Screen Solvents for Organic Solids, Chem. Eng. Progr. 95 (1999), pp. 41–61.
- [Fran] Frank-Kamenetzki, D. A.: Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik, Springer, Berlin – Göttingen – Heidelberg 1959 (russische Ausgabe 1947).
- [Gers] Gerstlauer, A., Motz, S., Mitrovic, A., Gilles, E.-D.: Development, analysis and validation of population models for continuous and batch crystallizers, Chem. Eng. Sci. 57 (2002), pp. 4311–4327.
- [Gmeh] Gmehling, J., Brehm, A.: Lehrbuch der Technischen Chemie, Bd. 2: Grundoperationen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1996.
- [Görn] Görner, K.: Technische Verbrennungssysteme: Grundlagen, Modellbildung, Simulation, Springer, Berlin – Heidelberg – New York 1991.
- [Gumz] Gumz, W.: Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik, 3. Aufl., Springer, Berlin – Göttingen – Heidelberg 1962.
- [Günt] Günther, R.: Verbrennung und Feuerungen, Springer, Berlin – Heidelberg – New York 1984.
- [Hage] Hagen, J. (Hrsg.: Hopp, V.): Chemische Reaktionstechnik – Eine Einführung mit Übungen, VCH, Weinheim 1992.
- [Har] Hartung, J., Lehnert, C., Arlt, J.: Nobelpreise 2001 – Katalysen, Kinasen, Kondensate, Nachrichten aus der Chemie 49 (2001), S. 1390–1397.
- [Hart] Hartung, R.: Über galvanische Sauerstoffketten mit Zirkondioxid-Festelektrolyten und deren gasanalytische Anwendung, Dissertation, Universität Greifswald, Greifswald 1968.

- [Heek] van Heek, K. H., Mühlen, H.-J.: Heterogene Reaktionen bei der Verbrennung von Kohle,  
BWK 37 (1985), S. 20–28.
- [Hill] Hillert, M.: Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations – Their Thermodynamic Basis,  
Cambridge University Press, Cambridge 1998.
- [Holz] Holze, W.: Thermodynamische Untersuchungen an Systemen aus optisch aktiven Weinsäure- und  $\alpha$ -Phenylethylaminabkömmlingen,  
Dissertation, Universität Magdeburg, Magdeburg 1967.
- [Jacq] Jacques, J., Collet, A., Wilen S. H.: Enantiomers, Racemates and Resolutions,  
Krieger, Malabar 1994.
- [Jünt] Jüntgen, H., van Heek, K. H.: Kohlevergasung – Grundlagen und technische Anwendung,  
Verlag Karl Thiemig, München 1981.
- [Juza] Juza, M., Mazzotti, M., Morbidelli, M.: Simulated moving-bed chromatography and its application to chirotechnology,  
TIBTECH 18 (2000), pp. 108–118.
- [Kalt] Kaltschmitt, M., Reihnhardt, G. D.: Nachwachsende Energieträger,  
Vieweg-Verlag, Braunschweig u. a. 1997.
- [Kasp1] Kaspereit, M., Seidel-Morgenstern, A.: Auslegung der Regenerationszonen des SMB-Verfahrens,  
Chem. Ing. Tech. 74 (2002), S. 591–592.
- [Kasp2] Kaspereit, M., Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A.: Coupling of Chromatography and Crystallization for Enantioseparation,  
Proceedings 3<sup>rd</sup> European Congress of Chemical Engineering (ECCE 2001), Nürnberg 2001, Chapter 15.5 Adsorption/ Liquid, pp. 1–7.
- [Kasp3] Kaspereit, M., Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A.: Coupling of simulated moving bed technology and crystallization to separate enantiomers,  
In: Kaneko, K., Kanoh, H., Hanzawa, Y. (Eds.): Fundamentals of Adsorption 7, IK International Ltd., Shinjuko (Japan), 2002, pp. 101–108.

- [Kasp4] Kaspereit, M., Jandera, P., Skavrada, M., Seidel-Morgenstern, A.: Impact of adsorption isotherm parameters on the performance of enantioseparation using simulated moving bed chromatography, *Journal of Chromatography A*, 944 (2002), pp. 249–262.
- [Kaye] Kaye, B. H.: *Characterization of Powders and Aerosols*, Wiley-VCH, Weinheim 1999.
- [Keil] Keil, F.: *Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg 1999.
- [Kemm] Kemmere, M. F., Keurentjes, J. T. F.: *Membranes in Chiral Separations*, In: Subramanian, G. (Ed.): *Chiral Separation Techniques – A Practical Approach*, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-VCH, Weinheim 2001, pp. 127–150.
- [Keur] Keurentjes, J. T. F., Voermans, F. J. M.: *Membrane Separations in the Production of Optically Pure Compounds*, In: Collins, A. N., Sheldrake, G. N., Crosby, J. (Eds.): *Chirality in Industry II – Developments in the Commercial Manufacture and Applications of Optically Active Compounds*, John Wiley & Sons, Chichester 1997, pp. 157–180.
- [Klei1] Kleindienst, M.: *Untersuchungen zum Umsatz-Zeit-Verhalten bei der Verbrennung von Biomasse-, Braunkohlen- und Steinkohlenkoks*, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg 1998.
- [Klei2] Kleindienst, M., Käferstein, P., Lorenz, H., Trippler, S., Rau, H.: *Eignung verschiedener Untersuchungsmethoden für die Ermittlung des Abbrandverhaltens von Biobrennstoffen im Parameterbereich der Wirbelschichtverbrennung*, VDI-Bericht 1313 (1997), S. 531–536.
- [Krev] van Krevelen, D. W.: *Coal – Typology, Physics, Chemistry, Constitution*, 3<sup>rd</sup> Edition, Elsevier, Amsterdam 1993.
- [Leve1] Levenspiel, O.: *Chemical Reaction Engineering*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York 1999.
- [Leve2] Levenspiel, O.: *The Chemical Reactor Omnibook*, OSU Book Stores, Corvallis, Oregon 1996.

- [Lohm] Lohmann, J.: Revision, Erweiterung und Evaluation von Gruppenbeitragsmethoden,  
Dissertation, Carl von Ossietzki Universität Oldenburg, Oldenburg 2000.
- [Lore1] Lorenz, H., Tittmann, K., Sitzki, L., Trippler, S., Rau, H.:  
Gas-potentiometric method with solid electrolyte oxygen sensors for the investigation of combustion,  
Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 356 (1996), pp. 215–220  
(beigefügt, Artikel 1).
- [Lore2] Lorenz, H., Rau, H.: GPCA – a new and advanced in-situ method for characterization of solid fuels,  
DGMK Tagungsbericht 9702 (1997), Vol.1, pp. 445–448 (Proceedings 9<sup>th</sup> International Conference on Coal Science (ICCS'97)).
- [Lore3] Lorenz, H., Trippler, S., Rau, H.: Investigation of Combustion and Characterization of Solid Fuels by Means of the Gas-Potentiometric Method,  
In: Hein, K. R. G., Minchener, A. J., Pruschek, R., Roberts, P. A. (Eds.): Clean Coal Technology R&D, JOULE II-Programme: „Novel Approaches in Advanced Combustion“, Vol. III, B9, pp. 1–26, European Commission 1998 (ISBN 3-928123-29-7).
- [Lore4] Lorenz, H., Rau, H., Bode, M.: Oxyfuel – ein neues Gerät zur Abbrandanalyse von festen Brennstoffen,  
VGB-Konferenz „Forschung in der Kraftwerkstechnik 1998“, VGB-Tagungsband 233 A, Abschnitt 7-3, S. 1–5.
- [Lore5] Lorenz, H., Rau, H., Borghardt, R., Neidel, W.: Untersuchungen zum Abbrandverhalten von Brenn- und Abfallstoffen in der Wirbelschicht mit Hilfe von Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren,  
VDI-Bericht 1090 (1993), S. 431–438.
- [Lore6] Lorenz, H., Rau, H.: A new method for investigating the combustion behaviour of solid fuels in FBC,  
Fuel 77 (1998), pp. 127–134 (beigefügt, Artikel 2).
- [Lore7] Lorenz, H., Tittmann, K., Sitzki, L., Borghardt, R., Gohla, M., Rau, H., Neidel, W.: Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden zum Einsatz in der Verbrennungsforschung – Aufbau und Leistungsfähigkeit,  
VDI-Bericht 1193 (1995), S. 333–340.

- [Lore8] Lorenz, H., Rau, H.: Gaspotentiometrische Untersuchungen zum Umsatz der flüchtigen Bestandteile beim Abbrand von Feststoffen – Methodische Weiterentwicklung der GPAA und stoffliche Untersuchungen zum Verbrennungsverhalten gasreicher Brennstoffe und Brennstoffgemische, In: DFG-Abschlussforschungsbericht (Az.: Ra 661/1-3), Universität Magdeburg, April 1998, S. 1–15.
- [Lore9] Lorenz, H., Bringezu, D., Rau, H.: Charakterisierung des Abbrandverhaltens von Brennstoffen mit Hilfe von Sensormesstechniken, VDI-Bericht 1313 (1997), S. 489–495.
- [Lore10] Lorenz, H., Rau, H.: Gaspotentiometrische Untersuchungen zum Abbrandverhalten von Feststoffen bei unterschiedlichen reaktionstechnischen Bedingungen, DFG-Forschungsbericht (Az.: Ra 661/1-2), Universität Magdeburg, April 1996, S. 1–27.
- [Lore11] Lorenz, H., Carrea, E., Tamura, M., Haas, J.: The role of char surface structure development in pulverized fuel combustion, Fuel 79 (2000), pp. 1161–1172 (beigefügt, Artikel 3).
- [Lore12] Lorenz, H.: Char surface structure development in a semi industrial boiler simulator and an isothermal plug flow reactor, Report on Coal Characterization, IFRF Doc. No. F 44/y/4, IJmuiden (The Netherlands), September 1998, pp. 1–31.
- [Lore13] Lorenz, H., Rau, H., Tittmann, K., Sitzki, L., Bertram, F.: Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden – Aufbau und Applikation in der Verbrennungsforschung, In: Klatt, B., Dunsch, L., Plieth, W. (Hrsg.): Elektrochemie und Werkstoffe, GDCh-Monographie Bd. 2, S. 61–70, Frankfurt/Main 1995.
- [Lore14] Lorenz, H., Kleindienst, M., Rau, H.: The Effect of Surface Area and Pore Structure on Fuel Reactivity – An Experimental Study of Surface Structure and Combustion Behaviour, Proceedings 27<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, Boulder 1998, WIP, p. 409.

- [Lore15] Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A.: Binary and ternary phase diagrams of two enantiomers in solvent systems, *Thermochimica Acta* 382 (2002), pp. 129–142.
- [Lore16] Lorenz, H., Sapoundjiev, D., Seidel-Morgenstern, A.: Enantiomeric Mandelic Acid System – Melting Point Phase Diagram and Solubility in Water, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002), pp. 1280–1284 (beigefügt, Artikel 5).
- [Lore17] Lorenz, H., Sapoundjiev, D., Seidel-Morgenstern, A.: Solubility Equilibria in Chiral Systems and Their Importance for Enantioseparation, *Eng. Life Sci.* 3 (2003), pp. 132–136 (beigefügt, Artikel 6).
- [Lore18] Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A.: A contribution to the mandelic acid phase diagram, *Thermochimica Acta*, accepted.
- [Lore19] Lorenz, H., Sapoundjiev, D., Seidel-Morgenstern, A.: Study of solubility equilibria in chiral systems, In: Chianese, A. (Ed.), *Chemical Engineering Transactions* 1 (2002), pp. 167–172 (Proceedings 15<sup>th</sup> International Symposium in Industrial Crystallization (ISIC 15), Sorrento 2002).
- [Lore20] Lorenz, H., Kaspereit, M., Perlberg, A., Seidel-Morgenstern, A.: Theoretical and experimental study of thermodynamic and kinetic aspects of enantioselective crystallization, *Proceedings 3<sup>rd</sup> European Congress of Chemical Engineering (ECCE 2001)*, Nürnberg 2001, Chapter 15.1 Thermal Separation Processes, pp. 1–6.
- [Lore21] Lorenz, H., Perlberg, A., Seidel-Morgenstern, A.: Crystallization based hybrid approach for enantioseparation using a previous enrichment step, *Proceedings 8<sup>th</sup> International Workshop on Industrial Crystallization (BIWIC 2001)*, Delft 2001, pp. 74–81.
- [Lore22] Lorenz, H., Sheehan, P., Seidel-Morgenstern, A.: Coupling of simulated moving bed chromatography and fractional crystallisation for efficient enantioseparation, *Journal of Chromatography A* 908 (2001), pp. 201–214 (beigefügt, Artikel 9).

- [Maho1] Mahoney, A. W., Lorenz, H., Perlberg, A., Seidel-Morgenstern, A.:  
Determination of particle size distribution from online laser backscattering  
measurements,  
In: Chianese, A. (Ed.), Chemical Engineering Transactions 1 (2002),  
pp. 197–202 (Proceedings 15<sup>th</sup> International Symposium in Industrial  
Crystallization (ISIC 15), Sorrento 2002).
- [Maho2] Mahoney, A. W., Lorenz, H., Perlberg, A., Seidel-Morgenstern, A.:  
Kinetic modeling of mandelic acid crystallization,  
AIChE 2003 Annual Meeting, San Francisco, 16. 11. – 21. 11. 2003.
- [Maho3] Mahoney, A. W., Perlberg, A., Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A.:  
Inverse problem modeling of mandelic acid growth using online  
measurements,  
AIChE Journal, in preparation.
- [Matz] Matz, G.: Kristallisation – Grundlagen und Technik,  
2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg 1969.
- [Mers1] Mersmann, A., Bartosch, K., Braun, B., Eble, A., Heyer, C.: Möglichkeiten  
einer vorhersagenden Abschätzung der Kristallisationskinetik,  
Chem. Ing. Tech. 72 (2000), S. 17–30.
- [Mers2] Mersmann, A.: Crystallization Technology Handbook,  
Marcel Dekker Inc., New York 1994.
- [Moha] Mohan, R., Lorenz, H., Myerson, A. S.: Solubility Measurement Using  
Differential Scanning Calorimetry,  
Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002), pp. 4854–4862 (beigefügt, Artikel 7).
- [Monn] Monnier, O., Klein, J.-P., Hoff, C., Ratsimba, B.: Particle size determination  
by laser reflection: Methodology and problems,  
Part. Part. Sys. Char. 13 (1996), pp. 10–17.
- [Möbi1] Möbius, H.-H.: Solid state electrochemical potentiometric sensors for gas  
analysis,  
In: Göpel, W., Hesse, J., Zemel, J. N. (Eds.): Sensors, Vol. 3, Part II,  
pp. 1105–1154, VCH, Weinheim 1992.
- [Möbi2] Möbius, H.-H.: Grundlagen der gaspotentiometrischen Sauerstoff-  
bestimmung,  
Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig) 230 (1965), S. 396–412.

- [Mull] Mullin, J.W.: Crystallization,  
3<sup>rd</sup> Edition, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford 1993.
- [Mül] Müller, R. H., Schuhmann, R.: Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis,  
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1996.
- [Müll] Müller-Erlwein, E.: Chemische Reaktionstechnik,  
B.G. Teubner, Stuttgart – Leipzig 1998.
- [Myer] Myerson, A. S.: Handbook of Industrial Crystallization,  
Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford 1992.
- [Ndzi] Ndzié, E., Cardinael, P., Schoofs, A.-R., Coquerel, G.: An efficient access to  
the enantiomers of  $\alpha$ -methyl-4-carboxyphenylglycine via a hydantoin route  
using a practical variant of preferential crystallization AS3PC (Auto seeded  
Programmed Polythermic Preferential Crystallization),  
Tetrahedron: Asymmetry 8 (1997), pp. 2913–2920.
- [Nico] Nicoud, R.-M.: The Separation of Optical Isomers by Simulated Moving Bed  
Chromatography (Part I and II),  
Pharmaceutical Technology Europe 11 (1999), issue 3, pp. 36–44 and issue  
4, pp. 28–34.
- [Nývl] Nývlt, J., Söhnel, O., Matuchová, M., Broul, M.: The kinetics of industrial  
crystallization,  
Elsevier, Amsterdam 1985.
- [Omar1] Omar, W., Ulrich, J.: Application of Ultrasonics in the On-line Determination  
of Supersaturation,  
Cryst. Res. Technol. 34 (1999), pp. 379–389.
- [Omar2] Omar, W.: Zur Bestimmung der Kristallisationskinetik auch unter Ein-  
wirkung von Additiven mittels Ultraschallmesstechnik,  
Dissertation, Universität Bremen, Bremen 1999.
- [Onke] Onken, U., Behr, A.: Lehrbuch der Technischen Chemie, Bd. 3: Chemische  
Prozesskunde,  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1996.
- [Oonk] Oonk, H. A. J.: Phase Theory – The Thermodynamics of Heterogeneous  
Equilibria,  
Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York 1981.

- [Pan] Pan, W.-P., Gan, Y., Seralgin, M. A.: A study of thermal analytical values for coal blends burned in an air atmosphere, *Thermochimica Acta* 180 (1991), pp. 203–217.
- [Path] Pathath, K. P., Kienle, A.: A numerical bifurcation analysis of nonlinear oscillations in crystallization processes, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002), pp. 4391–4399.
- [Perl1] Perlberg, A., Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A.: Determination of crystallization relevant data for enantioseparation purposes, In: Chianese, A. (Ed.), *Chemical Engineering Transactions* 1 (2002), pp. 173–178 (Proceedings 15<sup>th</sup> International Symposium in Industrial Crystallization (ISIC 15), Sorrento 2002) (beigefügt, Artikel 8).
- [Perl2] Perlberg, A., Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A.: Determination of the Desupersaturation Curve in Crystal Growth Studies – Experimental Possibilities and Limitations, *Meas. Sci. Technol.*, in preparation.
- [Perl3] Perlberg, A., Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A.: Determination of Crystallization Kinetics in Chiral Systems, *Proceedings 10<sup>th</sup> International Workshop on Industrial Crystallization (BIWIC 2003)*, Rouen 2003, pp. 1–8.
- [Perr] Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O. (Eds.): *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill, New York 1997.
- [Prau] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Gomez de Azevedo, E.: *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 2<sup>nd</sup> Edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1986.
- [Prig] Prigogine, I., Defay, R.: *Chemische Thermodynamik*, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962.
- [Ramk] Ramkrishna, D.: *Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*, Academic Press, San Diego 2000.
- [Randol] Randolph, A. D., Larson, M. A.: *Theory of particulate processes: Analysis and techniques of continuous crystallization*, 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press, San Diego 1988.

- [Randon] Randon, J., Garnier, F., Rocca, J. L., Maisterrena, B.: Optimization of the enantiomeric separation of tryptophan analogs by membrane processes, *Journal of Membrane Science* 175 (2000), pp. 111–117.
- [Rath] Rath, J., Schotte, E., Zimmel, M.: Measurement Report – Measurements with the Oxygen-High Temperature Anemometer (O<sub>2</sub>-HTA) probe at the biomass fired boiler of Donausäge Rumplmayr in Enns/A and at the pulsating combustor of VTT Energy in Jyväskylä/FIN, Report JOULE III-Programme, Combustion diagnostics, JOR3-CT98-0212.
- [Rau1] Rau, H.: Untersuchungen zur Verbrennung in Flammen unter Anwendung der Gaspotentiometrie, Habilitation, TU Magdeburg, Magdeburg 1984.
- [Rau2] Rau, H., Lorenz, H., Steinbrecht, D., Klingner, W.: Aufbau und Leistungsfähigkeit von Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden beim Einsatz in der Verbrennungsforschung, *Sensor Magazin* 4 (1998), S. 17–21.
- [Rau3] Rau, H., Lorenz, H., Schwartz, W.: Untersuchung von Verbrennungsvorgängen mittels Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren, *Brennstoff-Wärme-Kraft* 12 (1993), S. 521–526.
- [Reet] Reetz, M. T.: Combinatorial and Evolution-Based Methods in the Creation of Enantioselective Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001), pp. 284–310.
- [Ricc] Ricci, J. E.: *The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium*, Dover Publications, New York 1966.
- [Ruf] Ruf, A., Worlitschek, J., Mazzotti, M.: Modeling and experimental analysis of PSD measurements through FBRM, *Part. Part. Sys. Char.* 17 (2000), pp. 167–179.
- [Sapo] Sapoundjiev, D., Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A.: Determination of solubility data by means of calorimetry, *Thermochimica Acta*, submitted.
- [Schic] Schick, W. E.: Modellierung heterogener Gas-Feststoff-Reaktionen in Etagenöfen, Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe 1993.

- [Schif] Schiffer, H.-W.: Globale Energie-Szenarien, BWK 51 (1999), S. 10–16.
- [Scho1] Schotte, E., Lorenz, H., Rau, H.: Up-scaling gaspotentiometrischer O<sub>2</sub>-Sonden zur in situ Untersuchung von technischen Feuerungen, 11. Internationale VGB-Konferenz "Forschung für die Kraftwerkstechnik 2000", VGB-Tagungsband Posterbeiträge, C6, S. 1–7.
- [Scho2] Schotte, E.: Untersuchungen zur Vergasung und Verbrennung von Kohlen und Biomassen unter Anwendung der Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg 2003.
- [Scho3] Schotte, E., Lorenz, H., Rau, H.: New results from studying Gasification Processes by in-situ GOP, Proceedings 11<sup>th</sup> International Conference on Coal Science (ICCS'01), San Francisco 2001, Paper 081, pp. 1–5.
- [Scho4] Schotte, E., Lorenz, H., Rau, H.: Gaspotentiometrische Analyse der Vergasung fester Brennstoffe, VDI-Berichte 1629 (2001), S. 411–416.
- [Scho5] Schotte, E., Lorenz, H., Rau, H.: Investigating Gasification Processes of Solid Fuels by in situ Gaspotentiometric Oxygen Probes, Chem. Eng. Technol. 26 (2003), pp. 774–778 (beigefügt, Artikel 4).
- [Schra] Schramm, H., Grüner, S., Kienle, A., Gilles, E. D.: Control of Moving Bed Chromatographic Processes, Proceedings European Control Conference (ECC'01), Porto 2001, pp. 2528–2533.
- [Schre] Schreiner, A., König, A.: Bestimmung der Kristallisationskinetik von organischen Schmelzen bei der Suspensionskristallisation, Chem. Ing. Tech. 73 (2001), S. 44–50.
- [Schw] Schwetlick, K., Dunken, H., Pretzschner, G., Scherzer, K., Tiller, H.-J.: Lehrwerk Chemie, Lehrbuch 6: Chemische Kinetik, 3. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982.
- [Seco] Secor, R. M.: Resolution of optical isomers by crystallization procedures, Chemical Reviews 63 (1963), pp. 297–309.

- [Seid1] Seidel-Morgenstern, A.: Zur Trennung eines Moleküls von seinem Spiegelbild,  
Magdeburger Wissenschaftsjournal 1 (1997), S. 17–24.
- [Seid2] Kniep, H., Mann, G., Vogel, K., Seidel-Morgenstern, A.: Separation of Enantiomers through Simulated Moving-Bed Chromatography,  
Chem. Eng. Technol. 23 (2000), pp. 853–857.
- [Sell1] Sellergren, B.: Molekular geprägte Polymere mit einem Gedächtnis für kleine Moleküle, Proteine und Kristalle,  
Angew. Chem. 112 (2000), S. 1071–1078.
- [Sell2] Sellergren, B.: Enantiomer Separations using Designed Imprinted Chiral Phases,  
In: Subramanian, G. (Ed.): Chiral Separation Techniques – A Practical Approach, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-VCH, Weinheim 2001, pp. 151–184.
- [Smoo] Smoot, L. D.: Fundamentals of coal combustion for clean and efficient use,  
Elsevier, Amsterdam 1993.
- [Spec] Specht, E.: Kinetik der Abbaureaktionen,  
Habilitationsschrift, Clausthal-Zellerfeld 1992.
- [Spli] Spliethoff, H.: Verbrennung fester Brennstoffe zur Strom- und Wärmeerzeugung,  
Habilitationsschrift, Stuttgart 2000.
- [Subr] Subramanian, G. (Ed.): Chiral Separation Techniques – A Practical Approach,  
2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-VCH, Weinheim 2001.
- [Tamm] Tammann, G.: Lehrbuch der Heterogenen Gleichgewichte,  
Friedr. Vieweg & Sohn AG, Braunschweig 1924.
- [Tava] Tavares, N. S.: Industrial Crystallization – Process Simulation, Analysis and Design,  
Plenum Press, New York 1995.
- [Teip] Teipel, U.: Partikeltechnologie: Gestaltung partikulärer Produkte und disperser Systeme,  
Chem. Ing. Tech. 75 (2003), S. 679–684.
- [Tusc] Tuschy, I., Franke, U.: Thermische Hybridkraftwerke,  
BWK 54 (2002), Nr. 7/8, S. 56–58.

- [Voge] Vogel, R.: Die heterogenen Gleichgewichte,  
Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1959.
- [Voll] Vollmer, U., Raisch, J.: Population balance modelling and  $H_{\infty}$ -controller  
design for a crystallization process,  
Chem. Eng. Sci. 57 (2002), pp. 4401–4414.
- [Vrie] Vries, T., Wynberg, H., van Echten, E., Koek, J., ten Hoeve, W., Kellogg, R.  
M., Broxterman, Q. B., Minnaard, A., Kaptein, B., van der Sluis, S., Hulshof,  
L., Kooistra, J.: Racematspaltungen mit Substanzfamilien,  
Angew. Chem. 110 (1998), S. 2491–2496.
- [Wala] Walas, S. M.: Phase Equilibria in Chemical Engineering,  
Butterworth Publishers, Boston 1985.
- [Webb] Webb, P. A., Orr, C.: Analytical Methods in Fine Particle Technology,  
Micromeritics Instrument Corp., Norcross 1997.
- [Wen] Wen, C. Y.: Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models,  
Industrial and Engineering Chemistry 60 (1968), pp. 34–54.
- [Wolf] Wolfrum, J.: Lasers in combustion: From basic theory to practical devices,  
Proceedings 27<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, Boulder 1998,  
pp. 1–41.
- [Zelk] Zelkowsky, J.: Kohleverbrennung,  
VGB Kraftwerkstechnik GmbH, Essen 1986.
- [Zern] Zernicke, J.: Chemical Phase Theory,  
Kluwer, Deventer – Antwerpen – Djakarta 1955.

## **TEIL 2   Publikationen zu ausgewählten Ergebnissen**

## Überblick

Nachfolgend aufgelistete Publikationen sind als Kopien der Habilitationsschrift beige-fügt. Sie stellen ausgewählte Gesichtspunkte der Arbeiten ausführlicher dar.

1. Lorenz, H., Tittmann, K., Sitzki, L., Trippler, S., Rau, H.: Gas-potentiometric method with solid electrolyte oxygen sensors for the investigation of combustion, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 356 (1996), pp. 215–220. [Lore1]
2. Lorenz, H., Rau, H.: A new method for investigating the combustion behaviour of solid fuels in FBC, *Fuel* 77 (1998), pp. 127–134. [Lore6]
3. Lorenz, H., Carrea, E., Tamura, M., Haas, J.: The role of char surface structure development in pulverized fuel combustion, *Fuel* 79 (2000), pp. 1161–1172. [Lore11]
4. Schotte, E., Lorenz, H., Rau, H.: Investigating Gasification Processes of Solid Fuels by in situ Gaspotentiometric Oxygen Probes, *Chem. Eng. Technol.* 26 (2003), pp. 774–778. [Scho5]
5. Lorenz, H., Sapoundjiev, D., Seidel-Morgenstern, A.: Enantiomeric Mandelic Acid System – Melting Point Phase Diagram and Solubility in Water, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002), pp. 1280–1284. [Lore16]
6. Lorenz, H., Sapoundjiev, D., Seidel-Morgenstern, A.: Solubility Equilibria in Chiral Systems and Their Importance for Enantioseparation, *Eng. Life Sci.* 3 (2003), pp. 132–136. [Lore17]
7. Mohan, R., Lorenz, H., Myerson, A. S.: Solubility Measurement Using Differential Scanning Calorimetry, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002), pp. 4854–4862. [Moha]

8. Perlberg, A., Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A.: Determination of crystallization relevant data for enantioseparation purposes,  
In: Chianese, A. (Ed.), *Chemical Engineering Transactions* 1 (2002), pp. 173–178  
(Proceedings 15<sup>th</sup> International Symposium in Industrial Crystallization (ISIC 15), Sorrento 2002). [Per11]
  
9. Lorenz, H., Sheehan, P., Seidel-Morgenstern, A.: Coupling of simulated moving bed chromatography and fractional crystallisation for efficient enantioseparation,  
*Journal of Chromatography A* 908 (2001), pp. 201–214. [Lore22]

## LECTURE

H. Lorenz · K. Tittmann · L. Sitzki · S. Trippler  
H. Rau

## Gas-potentiometric method with solid electrolyte oxygen sensors for the investigation of combustion

Received: 22 December 1995 / Revised: 22 February 1996 / Accepted: 24 February 1996

**Abstract** Gas-potentiometric analysis using oxide-ion-conducting solid electrolytes as stabilized zirconia is a worthwhile method for the investigation of combustion processes. In the case of gas and oil flames specific parameters like the flame contour, the degree of burn-out and mixing can be determined and information about flame turbulence and reaction density can be gained from the temporal resolution of the sensor signal. Measurements carried out with solid electrolyte oxygen sensors in a fluidized bed show that combustion processes of solid fuels are also analyzable. This analysis results in fuel specific burn-out curves finally leading to burn-out times and to parameters of a macrokinetics of the combustion process as well as to ideas about the burn-out mechanism. From the resulting constants of the effective reaction rate a reactivity relative to bituminous coal coke can be given for any solid fuel.

### 1 Introduction

Within a period of just a few years gas-potentiometric analysis with solid electrolyte oxygen probes has developed into a proven method of measuring the oxygen content of gases [1, 2]. Millions of Lambda probes in motor vehicles and flue gas probes in industrial furnaces are used to control and regulate combustion processes.

Combustion processes possess a very complex nature. They can be completely determined, when different parameters like velocity, pressure, temperature, density and chemical composition of an investigated system are known [3, 4]. Intensive research projects have been carried out for theoretical modelling and for improving the measuring possibilities in order to describe the complex

combustion processes [5, 6, 7]. In the last few years new laser-spectroscopic techniques have been developed, which allow the highly sensitive detection of single atoms and molecules in the zone of reaction as well as the determination of concentration, temperature and velocity of the reacting species [8]. Such types of techniques are very expensive, and really used only in the gaseous state, especially in gas flames.

It is less well known, that oxygen probes with stabilized  $ZrO_2$  as solid electrolyte can also be applied directly to the investigation of combustion processes [9]. Basis is the concept, that oxygen is a main reaction component of conventional combustion and therefore the measurement of its concentration enables conclusions to the combustion process itself. The advantage consists in measuring directly in the reaction zone of the combustion chamber for taking an in-situ measurement. Contrary to other well-known methods of flue gas analysis, in-situ oxygen measurements with oxygen sensors can be carried out without any problems in the burning zone of a furnace, because high temperatures in the range above 600°C are a condition for the correct work of probes with stabilized zirconia.

Investigations carried out in this field have shown that it is possible to measure the oxygen concentration in reaction fronts of flames with high resolution. A quantitative evaluation of combustion processes is possible when one takes into account that free molecular oxygen under oxidative conditions as well as oxygen in chemical reaction under reductive conditions can be measured [10, 11].

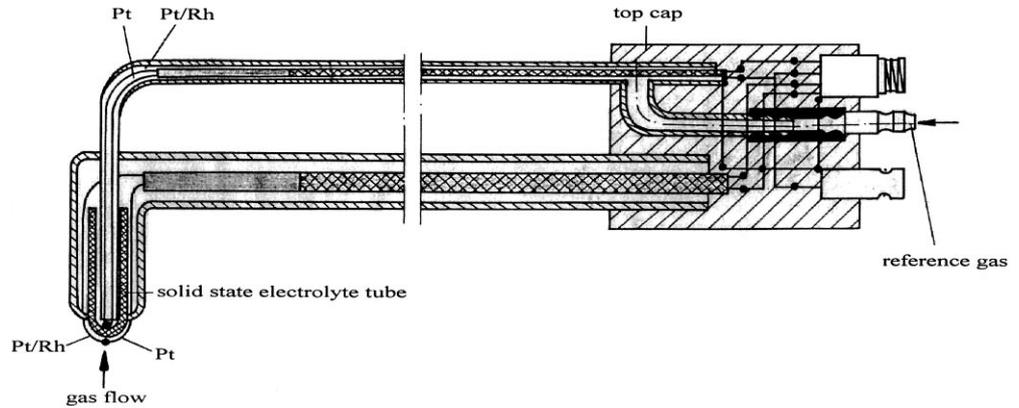
### 2 Sensors

For the investigation of combustion processes the probes primarily used generally consist of an inert ceramic tube holding an oxygen sensor. Measuring electrodes of platinum (mostly bare) of varying size and design according to the purpose of the measurement and the object to be measured were applied [12, 13, 14]. As an example Fig. 1 shows a gas-potentiometric probe with a galvanic oxygen concentration cell as the sensor, which was used in gas

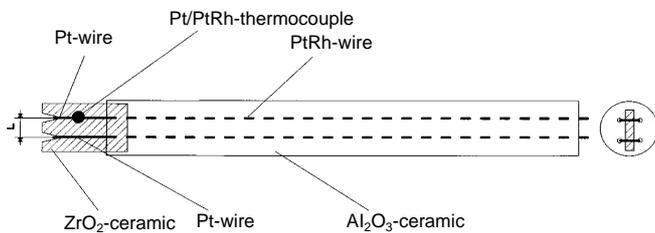
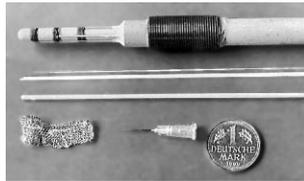
Dedicated to Prof. Dr. W. Schwartz on the occasion of his 65th birthday

H. Lorenz · K. Tittmann · L. Sitzki · S. Trippler · H. Rau (✉)  
Otto-von-Guericke-University, Chemical Institute,  
D-39106 Magdeburg, Germany

**Fig. 1** Solid electrolyte oxygen probe

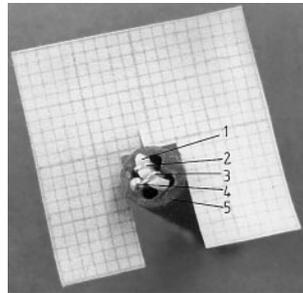


**Fig. 2** Sensor with three electrodes for drop tower experiments



**Fig. 3** Principle of construction of a gradient sensor ( $L$  - distance of the electrodes)

**Fig. 4** Gradient-sensor  
(1 - zirconia fragment, 2 - first electrode, 3 - second electrode, 4 - thermocouple, 5 - ceramic tube)



flames. The response time as well as the reproducibility are the most important properties of a sensor. Investigations have shown that the maximum sampling rate depends on the size and construction of the electrodes. The 90%-value of the signal is still reached for a sampling frequency of 5 kHz for uncovered point electrodes [15]. The slowest process of adjusting the expected cell voltage is the gas exchange at the measuring electrodes. The reproducibility depends on the isothermal and reversible behaviour of the potential forming processes. Therefore, a minimum temperature of about 600°C is required. The measured concentration data are reproducible in connection with the accuracy of temperature and voltage measurements for constant conditions [12].

An example for a specially designed new oxygen sensor is shown in Fig. 2. There are three electrodes in a dis-

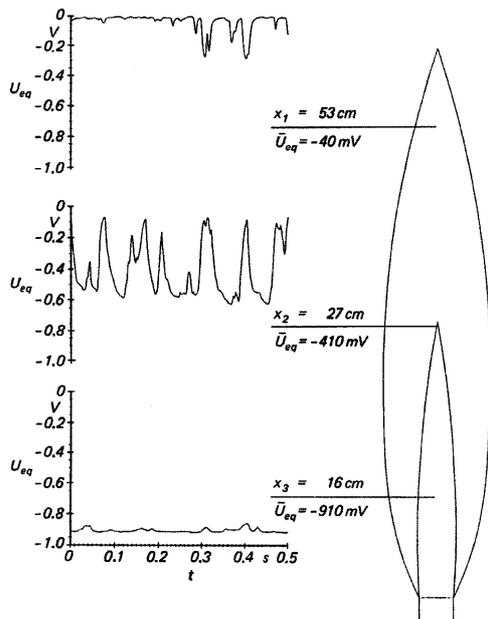
tance of about 10 mm on the outside of this sensor. Additionally a heating device is included. Such sensors have been developed for investigations of diffusion flames under different gravitational conditions. So they were used to measure the oxygen concentration profile in a laminar hydrogen-air-flame under microgravity in drop tower experiments [16, 17].

For investigation of turbulence processes a miniaturization is necessary, because it can be assumed that a relatively large sensor like in Fig. 1 disturbs the turbulence mechanism strongly. Because the outer dimensions of the probes are restricted to the ceramic products obtainable on the market, another principle of construction had to be applied. So an oxygen sensor was developed consisting only of a small  $ZrO_2$ -ceramic fragment (2 mm  $\times$  1 mm  $\times$  3 mm) with two platinum electrodes in a distance of about 1 mm and without any air reference electrode. The arrangement with outer dimensions below 3 mm provides a very good spatial and temporal resolution of signals. In this way the so called "gradient sensor" enables the fast measurement of concentration gradients for the investigation of turbulence structures in flames. Its construction principle is shown in Fig. 3 and the sensor itself in Fig. 4.

### 3 Application of sensors to combustion

#### 3.1 Gas and oil flames

If a flame is scanned with a sensor equipped probe, characteristic cell voltage signals are always obtained depending on its position within the flame. In Fig. 5 as an example the temporal signal curve of a free jet flame is shown schematically. It can be seen that, at the end of the flame with a mean cell voltage of about -40 mV, free molecular oxygen (2.1 vol.-%), i.e. an oxidative atmosphere, is measured as expected. In the center of the flame there are strong fluctuations in the measured cell voltage, which are caused by a turbulent mixing of the surrounding air with the fuel. The signal fluctuations of the cell voltage correspond to both oxidative as well as reductive conditions representing the heterogeneous structure of the flame body. At the root of the flame high negative values of  $U_{eq}$  are measured without exception ( $U_{eq} = -910 \text{ mV} \Rightarrow 9.2 \times$



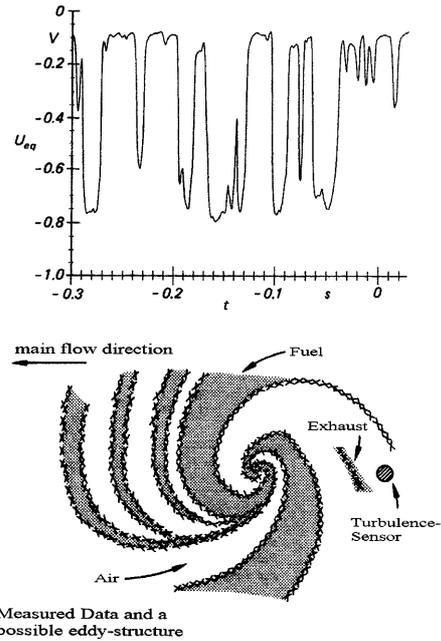
**Fig. 5** Sensor signals in different positions of a free jet flame

$10^{-16}$  vol.-%  $O_2$ ,  $T = 850^\circ C$ ). They indicate a high fuel gas surplus and, consequently, strongly reductive conditions.

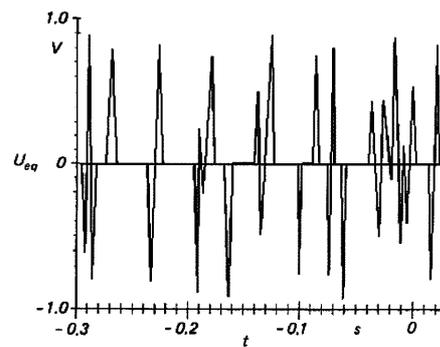
The quantitative correlation between the cell voltage and the corresponding concentrations of flame gases like  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  and  $N_2$  can be described by special functions of  $U_{eq}$  which are derived from the classical Nernst equation [18, 19]. With the help of these equations a quantitative evaluation of the combustion conditions in the flame body is possible from measured data of  $U_{eq}$  and the cell temperature. Thus, the high absolute cell voltage values near the burner characterize the fuel gas area of the flame followed by the water gas area. The zone of stoichiometric conditions corresponds to the sharp potential decline where the exact flame end can be determined at the point of inflection finally followed by the exhaust gas-air range.

The strong voltage fluctuations in the stoichiometric area are very interesting. They are the expression of a turbulence mechanism causing a fast change in the gas composition in this flame region by intensive mixing of the air with the fuel gas. With a specially constructed probe it is possible to detect bales of fuel gas and air and furthermore to investigate, for example, the frequency distribution of the  $U_{eq}$  values for a defined position in the flame [20].

Figure 6 shows a possible flame eddy and the corresponding signal of an oxygen probe. The structure of the eddy is given by the temporal resolution of the cell voltage. Here the previously described correlations between the values of the cell voltage and the burn-out of the fuel gas are valid, too. Any passage of a point of inflection with a  $U_{eq}$  value between 300 and 400 mV corresponds to a flame front which locally separates oxidative and reductive structural elements from each other. The quantity of such flame fronts, i.e. the number of points of inflection



**Fig. 6** Cell voltage-time curve and a possible eddy-structure



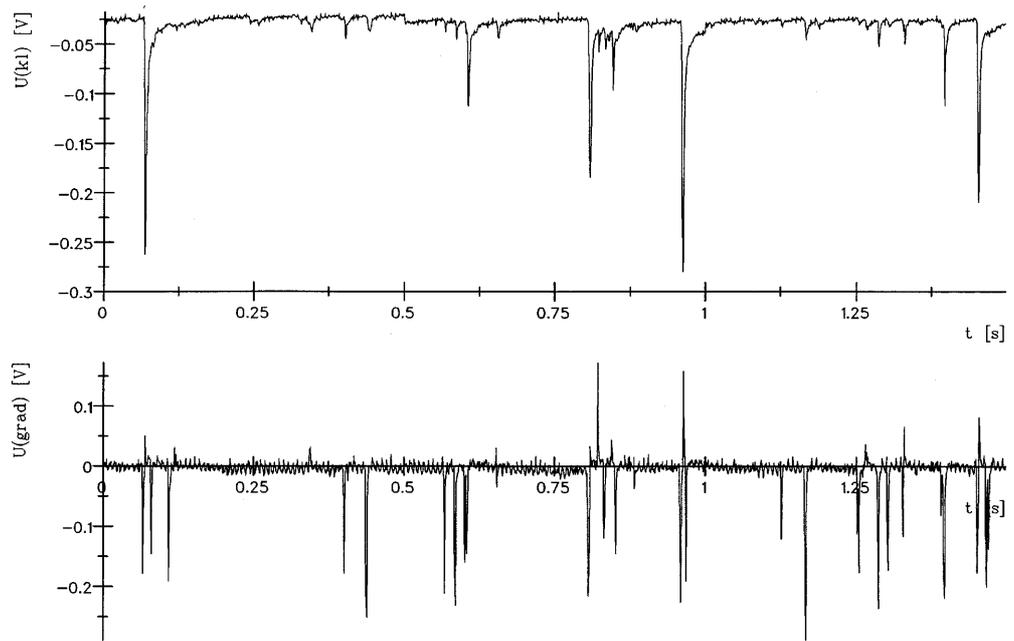
**Fig. 7** Theoretical cell voltage curve of a gradient sensor for the structure in Fig. 6

per time unit at a defined position in the flame, is an expression of the intensity of the combustion. Interesting results in this field in relation to the development of experimentally based models have been published recently [20].

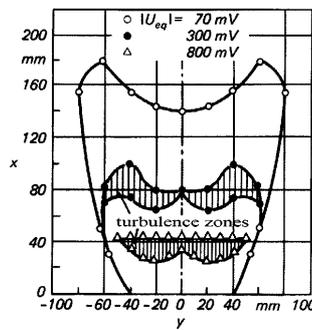
Recent investigations were dedicated to the application of the gradient sensor described above for measurement of turbulence processes. For the indication of the turbulence in flames the measurement of concentration gradients instead of concentrations is sufficient. In Fig. 7 the theoretical cell voltage curve of a gradient sensor is given for the flame structure element shown in Fig. 6. As can be seen, the flame fronts are indicated here by peaks instead of points of inflection. In Fig. 8 the cell voltage curves of a traditional and a gradient sensor measured near the tip of a free burned jet flame are shown. The temporal correlation between the different peaks of both curves and the improved resolution of the gradient sensor caused by the minimized geometry, can be derived easily.

Similar investigations have been carried out in oil flames by using adapted probes [21]. Figure 9 presents the

**Fig.8** Cell voltage-time curves measured by a traditional and a gradient sensor



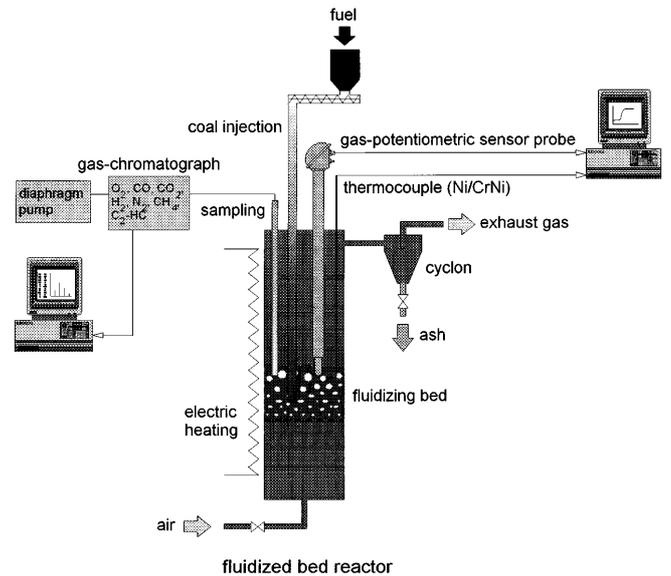
**Fig.9** Outline of an oil flame determined with a gas-potentiometric sensor



outline of a sharply twisted flame of a commercial oil burner. Even under the complex conditions of combustion of high boiling and cyclic hydrocarbon sprays parameters like contour, burn-out and mixture of reaction components can be determined with the help of solid electrolyte oxygen sensors.

3.2 Solid fuels

The relevant investigations carried out in the last few years were directed to the technical application of solid electrolyte oxygen sensors in practice. Especially in the field of power generation in large scale combustion facilities the important role of advanced diagnostic in-situ tools for a cleaner and more efficient combustion process is evident. Hence, the measurements were performed with different solid fuels in fluidized bed combustion facilities, mainly in a lab scale fluidized bed reactor. The complete experimental arrangement is shown in Fig. 10. The fluidized bed apparatus principally consists of a quartz glass tube with an inner pipe diameter of 40 mm and a porous plate for gas distribution. After preheating by an external electric heating the air for fluidizing and combustion passes the hot combustion zone, i.e. the fluidized bed of



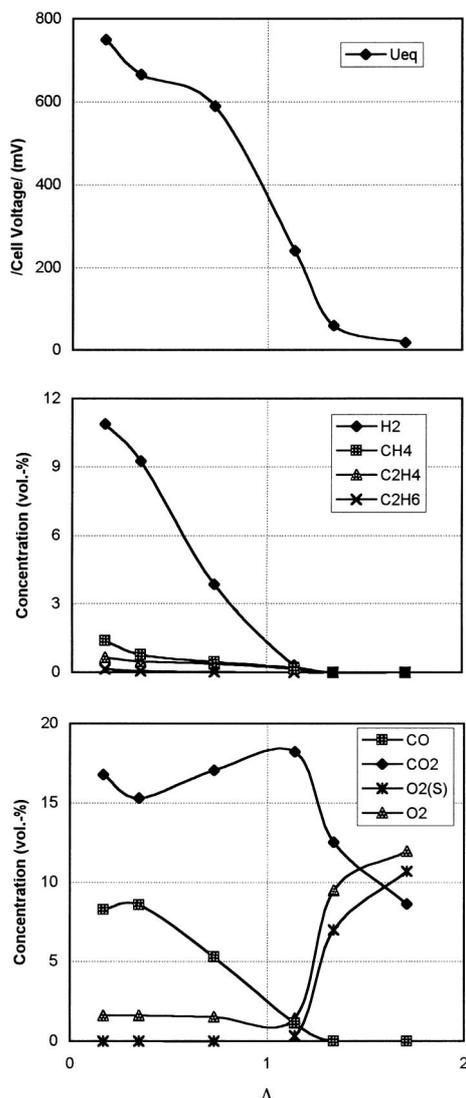
**Fig.10** Lab scale fluidized bed facility for combined on-line gas analysis and gas-potentiometric combustion analysis

sand, and leaves the apparatus by passing a cyclon for separation of ash and unburnt particles. Within the bed a coal injection tube for continuous coal feeding and batch-experiments, a thermocouple for measuring the bed and combustion temperature, a sampling probe for gas analysis and the oxygen probe for investigation of the combustion process are arranged. For gas analysis a combination of two gas-chromatographs (FISONS-GC 8340/CHROMATRON-GACH 21.3) was available.

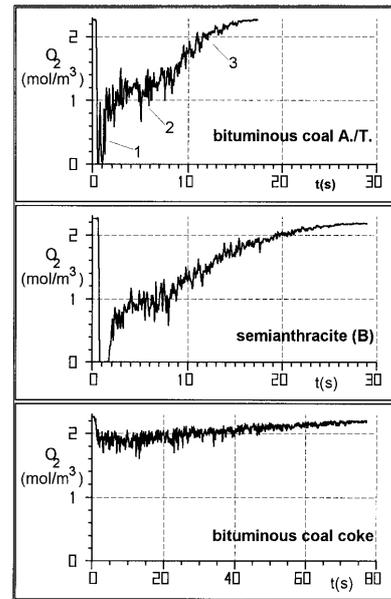
In contrast to gas and oil flames the gas-potentiometric sensor probe for the investigation of fluidized bed combustion has to work in a highly particle loaded atmosphere, leading to special requirements relating to its mechanical stability. On the other hand a high sensitivity and

a short response time of the sensor are necessary for kinetic investigations. In compromise the applied solid electrolyte device was equipped with a platinum gauze as electrode without any protection layer. A detailed description is given in [14]. The gas-potentiometric probe is arranged immediately in the fluidized bed, i.e. exactly at the position where the combustion reactions occur.

It could be shown that the sensor signal characterizes the combustion conditions in a fluidized bed in a specific manner. Figure 11 shows the gas-potentiometric measured values of the equilibrium cell voltage and the appropriate concentrations of  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  and some lower hydrocarbons in dependence on the calculated air-fuel-ratio ( $\Lambda$ ). Relating to the sensor signal a typical "combustion curve" results, which represents indeed the "titration curve" of air with coal. Consequently, the combustion curve can be divided into three main areas, characterizing



**Fig. 11** Interpretation of the sensor signal: Relation between the measured cell voltage and the appropriate gas composition in the case of fluidized bed combustion of brown coal (mean combustion temperature: 850 °C, S: determined by the oxygen sensor)



**Fig. 12** Specific burn-out curves of bituminous coal Arthur/Taylor from South Africa, a semianthracite from Belgium and a bituminous coal coke

different states of combustion. In the case of  $\Lambda < 1$  high negative values of the cell voltage between 600 and 800 mV indicate strongly reductive combustion conditions, i.e. processes of coal pyrolysis and gasification. This is confirmed by the presence of  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  (not measured) and some hydrocarbons as gas components. As could be shown in previous investigations, the combustion process at cell voltages given above is mainly controlled by the equilibrium of the water gas components [12]. Resulting from this, the first part of the combustion curve is called water gas area. With increasing  $\Lambda$  the cell voltage steadily decreases, whereas close to  $\Lambda = 1$  only a little change of  $\Lambda$  gives a rapid decline in the cell voltage, indicating the area of a stoichiometric ratio between air and coal. Afterwards the exhaust gas-air area as the 3rd part of the combustion curve follows, where  $O_2$ ,  $CO_2$  and  $H_2O$  dominate as gas components.

On the basis of these results it was possible to carry out detailed investigations of the combustion behaviour of solid fuels, especially of their burn-up behaviour and the combustion kinetics.

When a fuel sample is suddenly charged into the fluidized bed the oxygen sensor provides a specific equilibrium cell voltage-time curve ( $U_{eq}$ -t curve), which reflects the different combustion phases in a very characteristic manner. By using the Nernst equation [10] the values of  $U_{eq}$  can be converted into values of oxygen concentration. The result is a concentration-time curve, called burn-out curve in the further text. It could be found that the shape of the burn-out curve strongly depends on the kind of fuel used and, moreover, that the combustion behaviour of any solid fuel including relevant waste materials and biomass can be described by its specific burn-out curve. In this way, the sensor signal measured during batchwise fuel

**Table 1** Results of the gas-potentiometric combustion analysis as a new method for fuel characterization in fluidized bed combustion

Results	Conclusions
Burn-out curve	Qualitative and quantitative description of burn-up behaviour (devolatilization, volatile and coke combustion)
Burn-out time	Residence time, mean combustion rate
Effective reaction rate constant	Mean combustion rate, ideas about heat release/time
Relative reactivity	Comparison of various fuels
Overall activation energy	Dependence of the combustion rate on temperature, macrokinetics of the whole combustion process

**Table 2** Macrokinetic parameters of the fuels as results of the gas-potentiometric combustion analysis (mean combustion temperature: 850°C)

Parameter	Bituminous coal A./T.	Semianthracite (B)	Bituminous coal coke
$t_B$ (s) (0.1 g coal)	17.7	29.2	77
$k_{eff}$ (1/s)	0.505	0.242	0.046
$k_{rel}$	11	5.3	1
$E_A$ (kJ/mol)	39 ( $\pm 7$ )	44 ( $\pm 7$ )	105 ( $\pm 19$ )

combustion provides a “finger-print” of the burnt material.

In Fig. 12 typical burn-out curves are represented for a South African bituminous coal, a Belgian semianthracite and a bituminous coal coke. The oxygen concentration on the y-axis is given in mol/m<sup>3</sup>, the time on the x-axis in s. The initial coal weight was 0.1 g and the mean combustion temperature 850°C. It can be concluded that the combustion of the given fuels can generally be divided into three main phases. The first is the phase of devolatilization and volatile combustion, which starts with heating up of the particles followed by an escape of the volatiles in connection with their ignition and combustion. This is indicated in the burn-out curve by a typical “gaspeak” (1). Understandable is its absence in the case of coke. The second phase (2) starts with the ignition and combustion of the remaining coke particles and then leads to a stationary oxygen level, called “oxygen plateau”. Finally, a phase of residual coke burning follows (3), indicated by a steady increase of the oxygen concentration to the initial value of about 2.28 mol/m<sup>3</sup> (21 vol.-%) at the end of the combustion. The complex processes responsible for the two coke combustion phases are still not fully understood, therefore further investigations are necessary.

On the basis of the described burn-out curves several macrokinetic values as fuel specific parameters can be estimated, summarized in Table 1. In addition to the burn-out time of the fuel sample ( $t_B$ ) it is possible to calculate the effective reaction rate constant of the combustion process ( $k_{eff}$ ) by using the “oxygen-balance-model”, which is described elsewhere [22]. Furthermore, a value of the relative reactivity ( $k_{rel}$ ) (relative to coke as a standard material) results, which is important for comparison

of various fuels. Finally, the overall (apparent) activation energy ( $E_A$ ) for an evaluation of the combustion mechanism can be calculated. In Table 2 the results of the gas-potentiometric combustion analysis are given for the investigated materials. It can be concluded from the calculated  $E_A$ -values, that in the case of coke the overall combustion process is mainly chemically controlled at combustion temperatures between 750 and 950°C, whereas in the case of coal and semianthracite the influence of mass transfer processes distinctly dominates. With  $E_A$ -values of about 94 kJ/mol [23] and 98–104 kJ/mol [24] for several kinds of coke quite comparable values have been published recently. Whereas the first value was kept also in the case of fluidized bed combustion, the latter values are results of similar model considerations in a fixed bed reactor. For further investigations in the field of solid fuel combustion it is planned to examine the applicability of oxygen sensors for in-situ measurements in the case of fixed bed combustion and pulverized-coal firing.

**Acknowledgements** The authors would like to thank the German Space Agency (DARA), the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and the European Community (EC) for supporting the presented works.

## References

- Ullmann H (1988) *msr* 31: 356–360
- Rohr FJ, Weber H (1987) *Chemie-Technik* 16: 25–28
- Warnatz J, Maas U (1993) *Technische Verbrennung*. Springer, Berlin Heidelberg New York
- Kuo KK (1986) *Principles of combustion*. Wiley, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore
3. Tecflam-Seminar (1987) *Flammenforschung: Diagnostik und Modelle*, Karlsruhe
- Davis GF, Levenspiel O (1983) *Ind Eng Chem Fundam* 22: 504–505
- Wagner R, Schulte A, Mühlen H-J (1987) *VDI-Berichte* 645: 33–44
- Wolfrum J (1992) *Chem-Ing-Tech* 64: 242–252
- Rau H, Schwartz W (1987) *Gaswärme international* 36: 540–544
- Möbius H-H (1965) *Z Physik Chemie (Leipzig)* 230: 396–412
- Möbius H-H (1992) *Dechema-Monographien* 126: 329–344
- Rau H (1984) *Dissertation B*, TU Magdeburg
- Brödel A (1991) *Dissertation*, TU Magdeburg
- Lorenz H (1992) *Dissertation*, TU Magdeburg
- Bode M, Hauptmann P, Rau H (1992) *Sensors and Actuators B* 7: 733–737
- Tittmann K, Sitzki L, Rau H, Grabski R (1994) *Drop Tower Days*, Bremen
- Tittmann K, Sitzki L, Bringezu D, Rau H, Grabski R (1996) *Micrograv Sc Technol* (submitted)
- Rau H, Schwartz W (1985) *Chem Techn* 37: 169–172
- Möbius H-H (1992) In: Göpel W, Hess J, Zemel JN (eds) *Sensors*. VCH, Weinheim, pp 1105–1154
- Brödel A, Sonntag R, Rau H, Goericke S (1990) *Wiss Z Techn Univ Magdeburg* 34: 17–23
- Schwartz W, Rau H (1980) *Energieanwendung* 29: 83–84
- Lorenz H, Rau H, Borghardt R, Neidel W (1993) *VDI-Bericht* 1090: 431–438
- Fuertes AB, Marban G, Pis JJ (1994) *Fuel Proc Technol* 38: 193–210
- Bonn B, Baumann H (1995) *JOU2-CT93-0031*, 2nd Progress Report, DMT Essen

# A new method for investigating the combustion behaviour of solid fuels in FBC

Heike Lorenz and Helmut Rau

Department of Chemistry, Otto-von-Guericke University Magdeburg, PSF 4120, D-39016 Magdeburg, Germany

(Received 1 May 1997; revised 23 July 1997)

A new method for the estimation of fuel specific parameters is introduced to characterize the burn-up behaviour of solid fuels, biomass and waste materials under fluidized bed conditions. For this purpose a specially designed gaspotentiometric oxygen sensor probe is used to detect the oxygen consumption during the batchwise fuel combustion directly in the combustion zone of a fluidized bed reactor. As a result of the *in situ* measurement and the fast response time of the sensor, the combustion behaviour of the fuel can be immediately described by its typical burn-out curve and, moreover, by the burn-out time, the effective reaction rate constant and a relative reactivity value as fuel specific parameters. © 1998 Elsevier Science Ltd.

(Keywords: fuel characterization in FBC; combustion behaviour; *in situ* measuring technique)

## INTRODUCTION

The knowledge of the combustion behaviour of fossil fuels, relevant biomass and waste materials is very important both for environmental and economic reasons. A previous characterization of the combustion behaviour is especially required in the case of a fluctuating fuel composition, e.g., according to a change in the fuel quality/type and in the co-combustion of coal with biofuels or waste materials. A summary of the main experimental methods for investigation of coal combustion is given by Peters<sup>1</sup>. The methods employed most frequently are the classical thermogravimetric method<sup>2-7</sup> and the determination of the fuel burn-out in dependence on the reaction (drop) distance in a drop tube or entrained flow reactor<sup>5,8-13</sup>.

However, in the last 20 years intensive scientific work was directed to the fuel characterization immediately under fluidized bed conditions to come closer to the real technical process. In this connection principally three experimental methods are applied to follow the burn-out of a batch of coal in a fluidized bed facility, usually in a lab scale one. One possibility is to stop the combustion reactions by quenching the bed with nitrogen after the coal particles have burned for a specific time. In this way the burn-up behaviour of the fuel can be characterized by the mass loss and the change in the particle diameter over the time<sup>14-18</sup>. However, the estimation of a complete burn-out curve requires a lot of time and the processes of devolatilization/volatile combustion are not easily measured. The flame formation due to the ignition and combustion of volatiles and the burning particles can be observed visually, a method used by other authors<sup>18-23</sup> and first published in the pioneering work of Avedesian *et al.*<sup>19</sup>. Besides the qualitative description of the burn-up behaviour it enables the estimation of the time of

ignition, volatile and char combustion. The error attributed to the subjectivity of the visual method is found to be between 5 and 20%. The third method consists of the continuous measurement of the flue gas concentrations during the batchwise coal combustion. From the CO<sub>2</sub>- and CO-profiles the carbon conversion versus time and characteristic time constants for the volatile and char combustion processes can be calculated. This method has proven to give good results in a comparatively short time<sup>24-32</sup>. However, when gas samples are taken in the freeboard or the exhaust gas of the fluidized bed reactor used, besides a facility specific time lag, mixing effects of the reaction gases and, therefore, blurred concentration signals must be taken into account.

In this connection the aim of the present work was to develop an alternative method, which enables the *in situ* measurement of oxygen as a main reaction component during the batchwise fuel combustion in a lab scale fluidized bed facility. As a result, the gas-potentiometric combustion analysis (GPCA) is presented as a fast, cheap and simple to handle *in situ* measuring technique for the characterization of the combustion behaviour of conventional solid fuels, biomass and relevant waste materials.

## EXPERIMENTAL

### Combustion facility and conditions

For the experimental investigation a lab scale fluidized bed facility was constructed, shown schematically in *Figure 1*. The reactor consists of a special stainless steel tube (APM) with a length of 1300 mm, an inner diameter of 38 mm, and a fine grid for gas distribution. The fuel is injected by using a water cooled batch port with the help of

an air blow (batch experiment). The air for fluidizing and combustion is preheated by means of hot ceramics. The exhaust gas passes a cyclone for separation of ash and unburned particles. Immediately in the fluidizing bed a thin thermocouple (NiCr/Ni,  $\varnothing$  0.25 mm) for measuring the bed temperature and the oxygen sensor for analysis of the combustion process are arranged, i.e., at the position, where the solid fuel combustion occurs. For data acquisition and processing a special configured computer is available. The following combustion conditions were selected to be optimal for characterization of a wide range of solid materials:

- bed material: quartz sand (particle diameter: 0.25–0.315 mm), bed height: 50 mm;
- combustion temperature ( $T_{ws}$ ): 850°C, volumetric flow rate of air: 400 l/h (20°C);
- sensor position: 30 mm above the static bed height (in the upper part of the fluidizing bed).

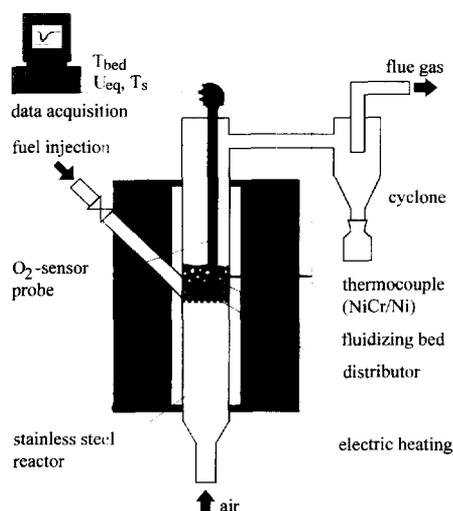


Figure 1 Lab scale fluidized bed facility for GPCA

### Materials

A wide range of 13 relevant solid materials including conventional fuels, waste and biofuels was selected in order that their combustion behaviour could be investigated and finally, the applicability and efficiency of the GPCA as a new method for fuel characterization could be assessed. In the case of fuels bituminous and brown coal coke, a Belgian semianthracite, several medium volatile bituminous coals (mvbc), a brown coal and peat were taken into consideration. Miscanthus, municipal sewage sludge and waste from a chipboard factory were applied as a typical biofuel and waste materials. The sample weights for combustion investigation were 0.05 g, 0.1 g and 0.15 g, and the particle diameter ( $d_p$ ) was 0.2–0.4 mm. In the case of biomass and waste the natural consistency of the material and its composition must be considered; in order to prevent separation due to screening the sample preparation can differ in any case.

In Table 1 the heating values and the analysis data are summarized for the given materials.

### Gas-potentiometric combustion analysis (GPCA)

As a result of intensive work carried out in the last 20 years solid electrolyte oxygen sensors on the basis of stabilized zirconia have proved to be a very suitable tool for investigation of combustion processes, because they can be applied directly in the combustion chamber<sup>33</sup>. The theory of measuring the oxygen partial pressure with the help of such sensors is described elsewhere<sup>34</sup>. Further advantages of gas-potentiometric oxygen sensors are their high sensitivity and short response time (some milliseconds). In dependence on the required combustion conditions, especially the furnace dimensions and the kind of fuel used, an adaptation of the sensor is possible by developing suitable probe constructions<sup>35</sup>. For application under the harsh conditions of a fluidized bed, robust sensor probes were constructed<sup>36,37</sup> and used for measurement of the oxygen and fuel distribution within the reactor<sup>38–40</sup>, as well as for investigation of the fluidized bed structure<sup>41–43</sup>.

However, for investigation of the combustion process

Table 1 Analysis data of selected materials

Solid material	HV (MJ/kg, ad <sup>a</sup> )	Ultimate analysis (wt%, daf)					Proximate analysis (wt%, ad)			
		C	H	O	N	S	H <sub>2</sub> O	Ash	FC	VM
Bituminous coal coke	27.86	98.0	0.2	—	1.5	0.3	0.7	11.0	85.6	2.7
Brown coal coke	25.87	96.4	0.3	2.6	0.5	0.2	4.8	11.2	77.7	6.3
Semianthracite (B)	29.59	88.3	3.6	4.7	2.7	0.7	1.4	11.6	75.2	11.8
<i>mvbc</i>										
Prosper <sup>b</sup>	24.10	82.7	4.7	8.7	1.7	2.2	2.9	23.7	47.7	25.7
GUS	20.44	77.8	4.9	13.8	2.8	0.7	3.5	31.0	39.0	26.5
Arthur/Taylor <sup>c</sup>	25.71	82.8	4.0	10.4	2.1	0.7	3.9	15.1	56.9	24.1
Göttelborn <sup>d</sup>	28.75	81.3	4.9	11.1	1.9	0.8	2.3	9.6	55.1	33.1
<i>Brown coal H./L.</i> <sup>e</sup>										
Brown coal H./L. <sup>e</sup>	15.54	70.5	4.4	20.8	0.7	3.6	20.7	15.3	30.8	33.2
Peat (Hungary)	7.78	41.9	4.2	50.7	2.2	1.0	6.6	45.4	11.5	36.5
Miscanthus	15.87	52.4	5.8	40.8	0.5	0.5	11.1	4.7	16.3	67.9
Sewage sludge	9.86	50.4	7.1	35.0	6.2	1.3	7.6	41.9	1.0	49.5
Chipboard residue	5.7	76.5	6.9	12.4	3.6	0.6	4.3	67.8	7.7	20.2

<sup>a</sup>Air dry; <sup>b</sup>Ruhr-coal (Germany); <sup>c</sup>South Africa; <sup>d</sup>Saar-coal (Germany); <sup>e</sup>Area of Halle/Leipzig (Mid-Germany).

itself the sensor probe construction shown in Figure 2 has proven to be the optimal one. Principally, it consists of the sensor itself, which is kept by a ceramic tube with some capillaries for the reference air and the platinum wires and, finally, a top cap with a plug for electrical connection. The sensor ceramic tube is covered with a platinum gauze as the outer electrode without any protection layer. So the sensor guarantees a response time, which is as short as possible. By arranging the sensor probe directly in the fluidizing bed, the combustion reactions can be observed by an *in situ* measurement of the oxygen concentration as an 'indicator' of the whole process. In this way, the method is 'independent' of the fuel and any combustible solid material can be applied

for GPCA. The measured values of the oxygen concentration represent the real conditions inside the combustion chamber because they are measured *in situ* without any delay time.

The procedure of the combustion experiments for carrying out the GPCA is very simple. After adjusting the fluidizing air and combustion temperature, a weighed batch of coal is suddenly discharged into the fluidizing bed ('batch-experiment'). The burn-out of the fuel sample is followed by the signal of the oxygen sensor. For estimation of fuel specific parameters, a specially developed model and software are applied. In the following the results of the GPCA, its efficiency and applicability are presented in detail.

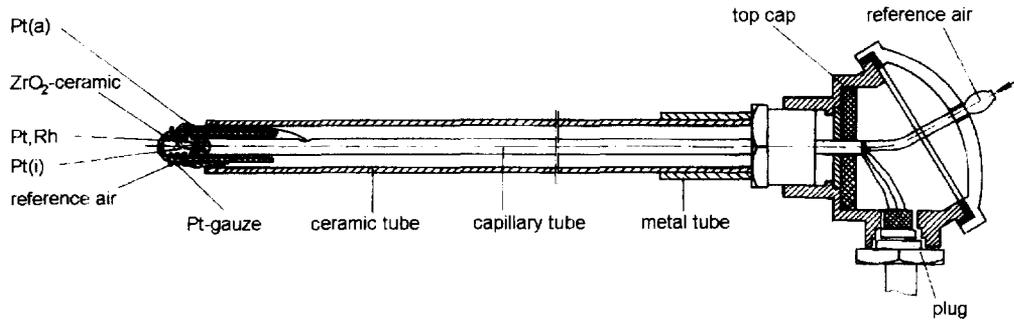


Figure 2 *In situ* oxygen sensor probe for GPCA

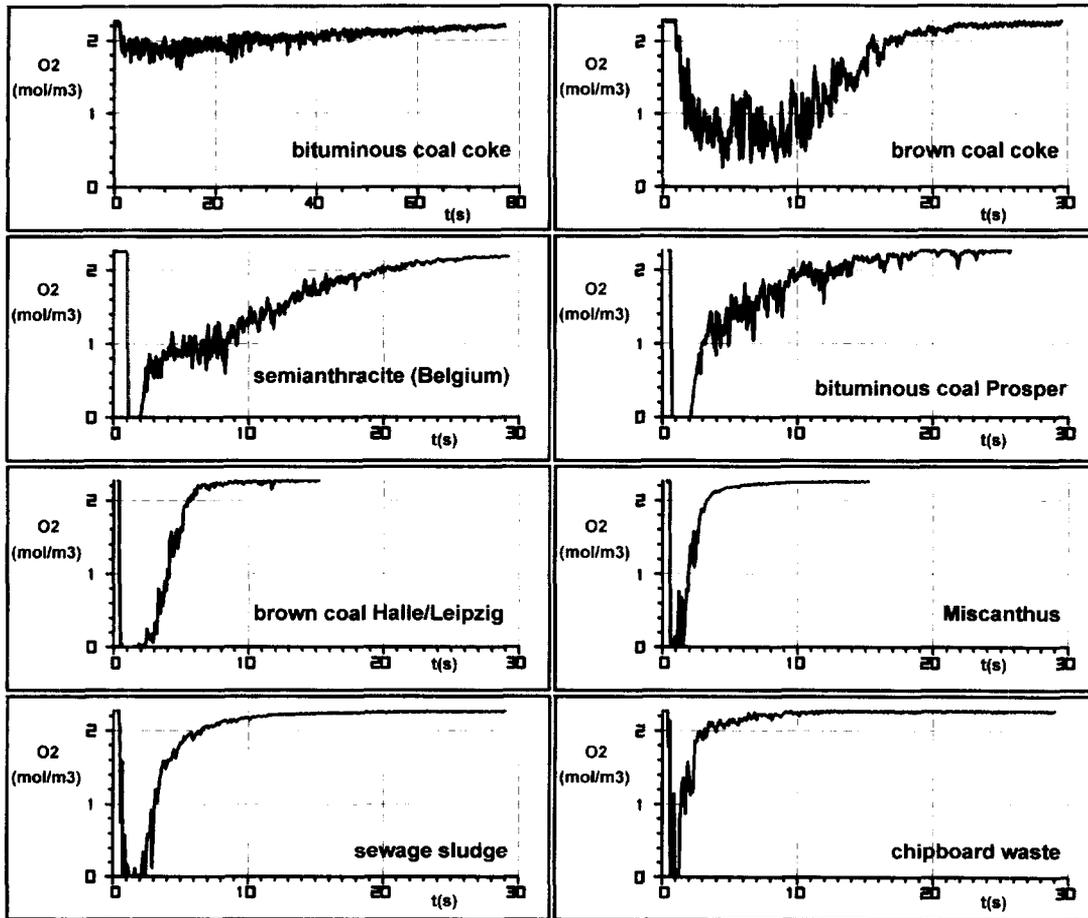


Figure 3 Specific burn-out curves of selected materials  
 ( $T_{WS} = 850^{\circ}\text{C}$ ,  $m_S = 0.1 \text{ g}$ ,  $d_{p, \text{Misc.}} < 1 \text{ mm}$ ,  $d_{p, \text{sew. sludge}} = 1-3 \text{ mm}$ ,  $d_{p, \text{chiph. waste}} < 2 \text{ mm}$ )

RESULTS AND DISCUSSION

The GPCA as a new method for fuel characterization provides a specific burn-out curve as the basis for estimation of fuel specific parameters. For evaluation of the particle residence time and the mean combustion rate, the burn-out time and an effective reaction rate constant are available. The relative reactivity value can be applied for comparison of various fuels. Furthermore, the overall activation energy can be used to study the macrokinetics of the combustion process.

Burn-out curves

When a fuel sample is suddenly discharged into the fluidizing bed, the oxygen sensor provides a specific equilibrium cell voltage–time-curve ( $U_{eq}$ - $t$ -curve), which is converted into an oxygen concentration–time curve by using the Nernst-equation<sup>34</sup>. It could be found, that the shape of this ‘burn-out curve’ reflects the combustion behaviour of any solid fuel in a very specific manner (finger print). In Figure 3 these burn-out curves are represented for some fossil fuels, Miscanthus, sewage sludge and the chipboard waste. On the y-axis the oxygen concentration is given in mol/m<sup>3</sup> and on the x-axis the time is given in seconds. The significant rapid fluctuations in the oxygen concentration are due to the characteristic two-phase structure of a fluidized bed with local changes in the oxygen concentration between the bubble and dense phase and the burning coal particles as well.

Generally, the combustion process of a solid fuel can be divided into two main steps. At first, there is the step of devolatilization and volatile combustion, which starts with heating up the particles followed by the volatile escaping, ignition and combustion. This is indicated in the burn-out curve by a typical ‘gas-peak’, e.g., in the case of semianthracite and bituminous coal Prosper. In the second step the remaining char particles ignite and burn. Sometimes this char combustion phase can be divided into a stationary part (constant oxygen level) and a part with a steady increase in the oxygen concentration up to the initial value (2.28 mol/m<sup>3</sup> = 21 vol%). The presence of this two-step

char combustion, e.g., in the case of semianthracite and the coke samples, is difficult to interpret, because several mechanisms can influence the char burn-out. On the one hand there are diffusion phenomena, like the interphase transfer of oxygen between the bubble and the dense phase towards the particle, as well as the diffusion of oxygen through the steady growing ash layer. Furthermore, as a result of the unsteady change in the active char surface area<sup>6</sup>, the chemical kinetics can play an important role. A complete understanding of these complex processes requires much further work.

The relation between the volatile and char combustion process particularly depends on the ratio between the content of volatile matter and fixed carbon in the fuel. An increasing content of volatiles or fixed carbon leads to a higher part of the appropriate combustion phase. This can be seen clearly when comparing the burn-out curves in the order of increasing volatile content, i.e., coke–semianthracite–bituminous coal–brown coal–Miscanthus. In the case of coke only a char combustion process is obtained, whereas in the case of Miscanthus with about 80 wt% VM<sub>daf</sub>, principally only a gas-peak is kept. According to the high volatile content of the used waste (sewage sludge: 97.9 wt% VM<sub>daf</sub>, chipboard waste: 72.6 wt% VM<sub>daf</sub>) the appropriate burn-out curves show a significant volatile combustion phase. However, in both cases the formed residual ‘char’ burns very slowly, requiring a relatively long residence time for a complete burn-out.

In Figure 4 the burn-out curves of several medium volatile bituminous coals are compared. It can be seen very clearly that they differ both in the volatile and char combustion phase in spite of their comparable analysis values. For example, the coal Götteleborn shows a ‘bad’ ignition behaviour connected with a slow char burn-out. On the other hand, the fast char burn-out derived for the coals GUS and Arthur/Taylor indicates a high combustion rate.

Burn-out times

The burn-out time of the fuel sample ( $t_b$ ) is directly

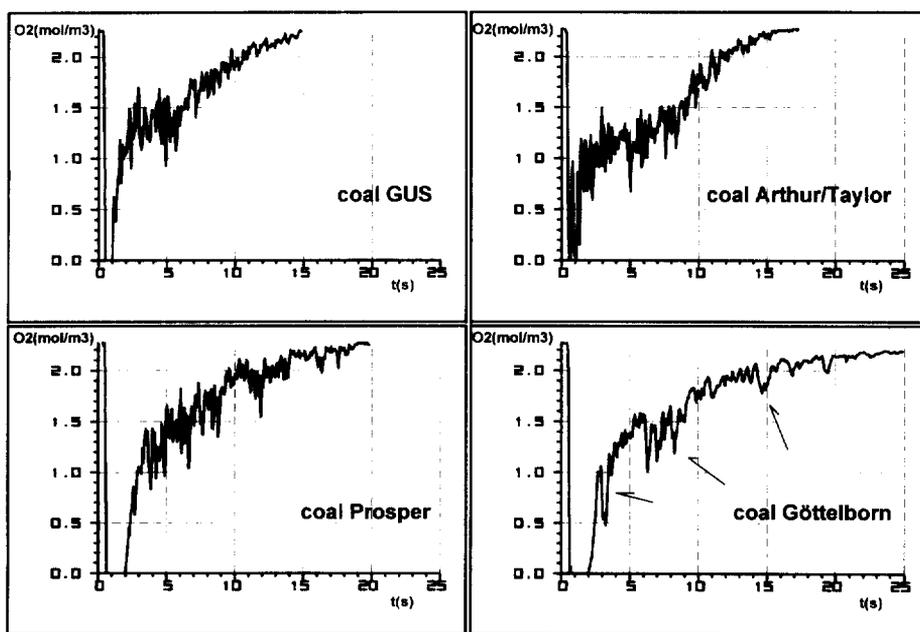


Figure 4 Burn-out curves of several bituminous coals

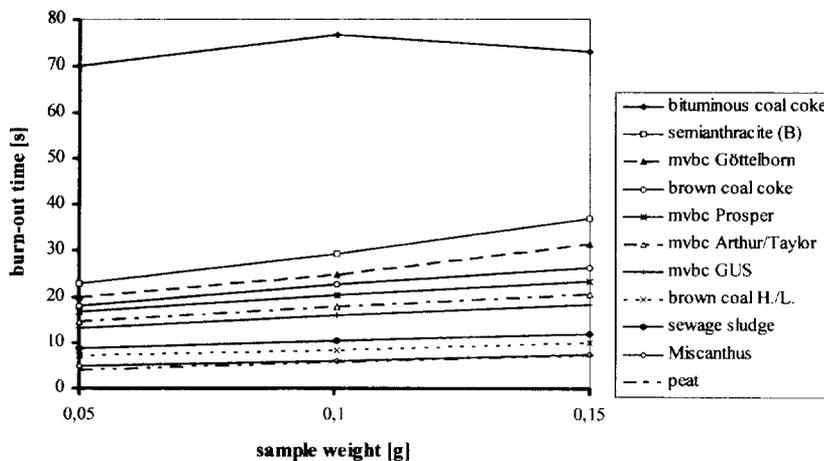


Figure 5 Burn-out times of selected materials

available from the burn-out curve at that time, when the initial value of the oxygen concentration is reached again. The error in the burn-out times obtained is smaller than  $\pm 5\%$  for fuels and  $\pm 10\%$  for the heterogeneous waste materials and, therefore, is better than those given in the literature for visual methods<sup>19,20,22</sup>.

In Figure 5 the burn-out times obtained for the investigated materials are given depending on the initial sample weights. As expected, the burn-out times increase from biomass over brown coal, the bituminous coals and semianthracite to bituminous coal coke. Thus, three groups can be distinguished. At first, there is the group of biomass, low rank coals (peat, brown coal) and the used waste, offering the possibility of a combined combustion of these materials. The second group is formed by the bituminous coals, followed by bituminous coal coke as the third 'group'. Due to their different burn-up behaviours the burn-out times of the bituminous coals are found to be relatively wide spread between 15 and 25 s for the Russian and Götteleborn coal, respectively. Compared to the coals, a rapid increase in the burn-out time is obtained for bituminous coal coke, which is probably caused by different combustion mechanisms controlling the overall combustion rate. This is supported by differences in the course of the lines in Figure 5. Whereas the burn-out time of the bituminous coal coke is nearly independent of the burned sample weight, for coals and biomass a linear connection is obtained. It can be attributed to the change in the fuel-air-ratio ( $\lambda$ ), when the coal weight is varied, indicating the significant influence of mass transfer processes in the case of coal and biomass combustion contrary to the coke combustion process. Additionally, with reference to Avedesian *et al.*<sup>19</sup>, the burn-out time of a single particle as a fuel specific parameter for comparison of various fuels can be derived from Figure 5 by extrapolating the lines to a sample weight  $m_s \rightarrow 0$ .

#### Estimation of effective reaction rate constants for assessment of the fuel reactivity

For calculation of effective reaction rate constants on the basis of the measured sensor signal the two-step Oxygen Balance Model was developed. At first, an oxygen balance is performed, because the experimental procedure of the GPCA is continuously relating to oxygen as the reaction component applied for further modelling. Second, a simple kinetic formula is assumed to calculate the effective reaction rate constant and a relative reactivity value on the

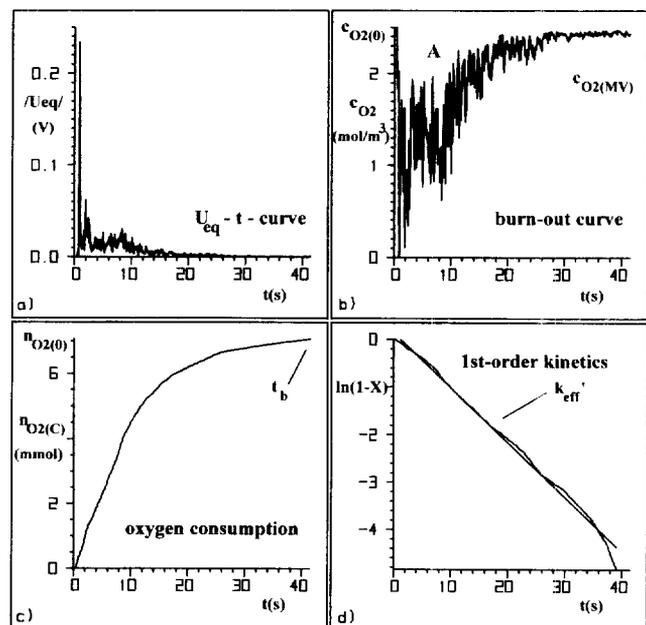


Figure 6 Oxygen Balance Model (example: semianthracite,  $T_{ws} = 750^\circ\text{C}$ ,  $m_s = 0.1\text{ g}$ )

basis of the oxygen conversion ( $X$ ) depending on time. In the following the procedure of this model is described in detail (Figure 6). Afterwards, the obtained results are presented.

**Oxygen balance.** Principally, the relationship between the equilibrium cell voltage ( $U_{eq}$ ) provided from the oxygen sensor, and the partial pressure of oxygen in the measuring gas ( $p_{O_2, M}$ ) is given by the Nernst-equation<sup>34</sup>:

$$U_{eq} = \frac{RT_S}{2F} \ln \frac{p_{O_2, M}}{p_{O_2, R}} \quad (1)$$

where  $R$  is the universal gas constant,  $T_S$  the measured sensor temperature,  $F$  the Faraday's constant and  $p_{O_2, R}$  the partial pressure of oxygen in the reference gas. Applying air as reference gas, introducing all constant values and replacing  $p_{O_2, M}$  by the volume fraction of oxygen in the measuring gas ( $x_{O_2, M}$ ) Equation (1) results in

$$U_{eq} = (0.0496 \times \lg x_{O_2, M} + 0.0336)T_S \quad (2)$$

with  $U_{eq}$  in mV and  $T_S$  in K. Altogether, the burn-out curve

shown in Figure 6(b) can be calculated from the  $U_{eq}-t$  curve (Figure 6(a)) according to:

$$c_{O_2} = \frac{2552.3}{T_S} \times e^{46.4159 U_{eq}/T_S} \quad (3)$$

Assuming a volume constant combustion reaction the oxygen balance may be written as

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = V(c_{O_2(0)} - c_{O_2(t)}) \quad (4)$$

giving

$$n_{O_2(C)} = V \int_{t_0}^t (c_{O_2(0)} - c_{O_2(t)}) dt \quad (5)$$

where  $n_{O_2}$  is the amount of oxygen in mol,  $V$  is the volumetric flow rate of air in  $m^3/s$  at combustion temperature,  $t$  is the time in s and  $c_{O_2(0)}$  and  $c_{O_2(t)}$  the oxygen concentrations in  $mol/m^3$  at the reactor inlet and outlet. During sample burn-out the values of  $c_{O_2(0)}$  and  $c_{O_2(t)}$  are continuously recorded as the burn-out curve. Thus, according to Equation (5) the amount of oxygen consumed ( $n_{O_2(C)}$ ) over time (Figure 6(c)) is calculable, when estimating the area  $A$  located above the burn-out curve (Figure 6(b)).

Finally, the reaction progress can be described by the oxygen conversion  $X$  as

$$X = \frac{n_{O_2(C)}}{n_{O_2(0)}} \quad (6)$$

where  $n_{O_2(0)}$  represents the amount of oxygen consumed at time  $t_b$ .

**Macrokinetic formulation.** The decrease in the oxygen amount due to combustion can be expressed by a first-order rate equation as:

$$-\frac{dn_{O_2}}{dt} = k_{eff}' \times n_{O_2} \quad (7)$$

where  $k_{eff}'$  is an effective reaction rate constant (unit  $s^{-1}$ )

representing both the phenomena of mass transfer and chemical reaction kinetics. For this reason the active coal surface area is not separately written in Equation (7), it is included in the  $k_{eff}'$ -value. Integration of Equation (7) gives:

$$\ln \frac{n_{O_2(t)}}{n_{O_2(0)}} = -k_{eff}' \times t \quad (8)$$

With

$$n_{O_2(t)} = n_{O_2(0)} - n_{O_2(C)} \quad (9)$$

and introducing the oxygen conversion  $X$  according to Equation (6) formula (8) becomes

$$\ln(1 - X) = -k_{eff}' \times t \quad (10)$$

In the case of first-order kinetics, as it is assumed in Equation (7), the plot of  $\ln(1 - X)$  against the time  $t$  should give a straight line with  $k_{eff}'$  derivable from the slope. This linearization could be confirmed in more than 450 combustion experiments. For the example shown in Figure 6(d) the correlation coefficient was estimated to be 0.995. To get comparable results when using different sample weights for GPCA, the  $k_{eff}'$ -values are finally referred to the mean oxygen concentration available for sample combustion during the whole burn-out time ( $c_{O_2(MV)}$ ):

$$k_{eff} = k_{eff}' \times \frac{c_{O_2(0)}}{c_{O_2(MV)}} \quad (11)$$

For evaluation of the fuel reactivity, a relative reactivity value  $k_{rel}$  is introduced by referring  $k_{eff}$  to bituminous coal coke (bcc) as a suitable standard material:

$$k_{rel} = \frac{k_{eff}}{k_{eff(bcc)}} \quad (12)$$

**Results of the model application.** The values of the effective reaction rate constant and the relative reactivity obtained for the used materials are presented in Figure 7. Principally, their course meets the burn-out times. Thus, the

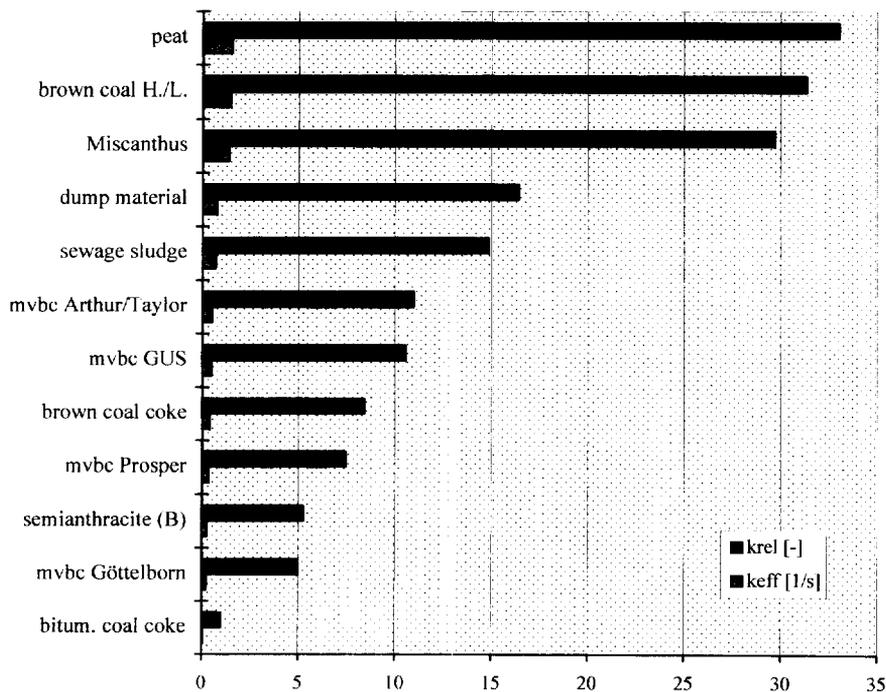


Figure 7 Effective reaction rate constants and relative reactivity values for selected materials

**Table 2** Overall activation energy for valuation of the macrokinetics of the combustion process

Fuel	$E_A$ (kJ/mol)
Bituminous coal coke	105
Brown coal coke	64
Semianthracite	44
mvbc Götterborn	29
mvbc Arthur/Taylor	39
Brown coal Halle/Leipzig	29
Peat	28
Sewage sludge	46

bituminous coals Arthur/Taylor and GUS are nearly two times more reactive than the coal Götterborn. The low reactivity of this coal, caused by a very slow char combustion rate and a bad ignition behaviour (as shown in the burn-out curve), is well known from literature<sup>44</sup>. At first sight the reactivity given for the brown coal coke seems to be too high, because it is in the range of the bituminous coals and consequently, more than eight times more reactive than the bituminous coal coke. However, this is understandable, when taking into account, that the used brown coal coke is a high active coke with a large BET-surface area due to its producing conditions. The mean error of the  $k_{\text{eff}}$ -values was determined to be approximately 11%, which is due to the heterogeneity of the used natural materials.

#### Overall activation energy

For estimation of the overall activation energy ( $E_A$ ) combustion experiments were carried out at three different bed temperatures (750, 850 and 950°C), which are relevant for technical FBC. With reference to Purzer *et al.*<sup>30</sup>, the bed temperature was applied as combustion temperature. The difference between the bed and particle surface temperature was found to be below 20 K<sup>30</sup>, causing an error smaller than 2%. To calculate  $E_A$ , the resulting  $k_{\text{eff}}$ -values were plotted logarithmic versus the reciprocal combustion temperature in a typical Arrhenius-diagramm. The results obtained for several materials are summarized in Table 2.

On the basis of the error given for the  $k_{\text{eff}}$ -values the mean absolute error of the activation energy is 8 kJ/mol. The data show, that the combustion process of brown coal, bituminous coal and peat with activation energies between 28 and 39 kJ/mol is controlled by both chemical reaction rate and mass transfer rate, whereby the latter considerably prevails. Moving from the semianthracite over the brown coal coke to the bituminous coal coke the increasing  $E_A$ -values indicate the growing influence of chemical kinetics. Consequently, with about 105 kJ/mol the overall combustion process is mainly chemically controlled for bituminous coal coke in the temperature range applied. In this way, the calculated  $E_A$ -values confirm the results already described in the chapter burn-out curves.

However, some literature data should be given for evaluation of the obtained data. Especially for bituminous coal coke, comparable values of  $E_A$  are available.

Fuertes *et al.*<sup>28</sup> and Purzer *et al.*<sup>30</sup> reported values of 94 kJ/mol and 155 kJ/mol for experiments under fluidized bed conditions, confirming chemical kinetics as the rate limiting step. Furthermore, activation energies of 105 kJ/mol, 95–115 kJ/mol and 130–133 kJ/mol are published from Hustad *et al.*<sup>9</sup>, Bonn/Baumann<sup>45</sup> and Sørensen *et al.*<sup>7</sup> using other methods like different flow reactors, a fixed bed reactor and the thermogravimetric method. Measurements using coal under fluidized bed conditions were performed

by Christofides/Brown<sup>27</sup> and Adanez *et al.*<sup>22</sup>, giving activation energies of 23 kJ/mol for a bituminous coal and values between 28 and 61 kJ/mol for several brown coals and anthracite.

#### CONCLUSIONS

A wide range of conventional solid fuels, biofuels and relevant waste materials was applied to estimate their burn-up behaviour by using a new *in situ* method, called gas-potentiometric combustion analysis (GPCA). Principally, it consists of the batchwise fuel combustion in a fluidized bed reactor and the simultaneous measurement of the oxygen concentration inside the fluidizing bed by means of a gas-potentiometric oxygen sensor. It could be demonstrated that the sample burn-out can directly be followed on the basis of a characteristic burn-out curve provided from the oxygen sensor. As a result, the qualitative description of the burn-up behaviour, the burn-out time, the effective reaction rate constant, a relative reactivity value and the overall activation energy are obtained for fuel characterization. It could be seen, for example on the  $E_A$ -value, that the comparability to measurements in fixed bed and flow reactors is also given. The new method has proven to be very fast, simple to handle and not expensive. Consequently, it can be recommended as an alternative method for fuel characterization under conditions relevant to FBC.

Recent work has dealt with the investigation of combined combustion of coal/biomass/waste mixtures by means of GPCA, which is also interesting from environmental aspects.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and the European Commission for supporting the presented work.

#### REFERENCES

- Peters, W., *VDI-Berichte*, 1970, **146**, 10.
- Tu, C. M., Davis, H. and Hottel, H. C., *Ind. and Eng. Chem.*, 1934, **26**, 749.
- Cumming, J. W. and Mc Laughlin, J., *Thermochimica Acta*, 1982, **57**, 253.
- Serageldin, M. A. and Wang, H., *Thermochimica Acta*, 1990, **171**, 193.
- Zhang, D., Wall, T. F. and Tate, A. G., *Fuel*, 1992, **71**, 1247.
- Davini, P., Ghetti, P., Bonfanti, L. and De Michele, G., *Fuel*, 1996, **75**, 1083.
- Sørensen, L. A., Gjernes, E., Jessen, T. and Fjellerup, J., *Fuel*, 1996, **75**, 31.
- Field, M. A., *Combustion and Flame*, 1970, **14**, 237.
- Hustad, J. E., Aho, M. J., Hupa, M., Noopila, T., Sørensen, L. H., Clausen, S., Kiorboe, L., Gromulski, J., Bengtsson, M. and Leckner, B., *Riv. Combustibili*, 1990, **44**, 257.
- Ranke, U., PhD Thesis, Essen (Germany), 1990.
- Saito, M., Sato, M., Murata, H. and Sadakata, M., *Fuel*, 1991, **70**, 709.
- Card, J. B.A. and Jones, A. R., *Combustion and Flame*, 1995, **101**, 539.
- Sørensen, L. H., Saastamoinen, J. and Hustad, J. E., *Fuel*, 1996, **75**, 1294.
- Sinha, P. K., Datta, A. B., Nandi, S. S. and Bhaduri, D., *Fuel*, 1980, **59**, 527.
- Chakraborty, R. K. and Howard, J. R., *J. Inst. Energy*, 1981, **3**, 55.

- 16 Andrei, M. A., Sarofim, A. F. and Beer, J. M., *Combustion and Flame*, 1985, **61**, 17.
- 17 Halder, S. and Saha, R. K., *J. Inst. Energy*, 1991, **64**, 55.
- 18 Durao, D. F.G., Ferrao, P., Gulyurtlu, I. and Heitor, M. V., *Combustion and Flame*, 1990, **79**, 162.
- 19 Avedesian, M. M. and Davidson, J. F., *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 1973, **51**, 121.
- 20 Pillai, K. K., *J. Inst. Energy*, 1981, **54**, 142.
- 21 Zhao, J., Lim, C. J. and Grace, J. R., *Chem. Eng. Res. Des.*, 1987, **65**, 426.
- 22 Adanez, J., Abanades, J. C. and de Diego, L. F., *Fuel*, 1994, **73**, 287.
- 23 Prins, W., Siemons, R., van Swaaij, W. P. M. and Radovanovic, M., *Combustion and Flame*, 1989, **75**, 57.
- 24 Lau, J. T., *AIChE Symp. Ser.*, 1987, **83**, 29.
- 25 Ross, I. B. and Davidson, J. F., *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 1981, **59**, 108.
- 26 Gulyurtlu, I., Jones, R., Reforco, A. and Cabrita, I., *Proc. 10th Int. Conf. on FBC*, San Francisco, 1989, p. 1363.
- 27 Christofides, N. J. and Brown, R. C., *Combustion and Flame*, 1993, **94**, 449.
- 28 Fuertes, A. B., Marban, G. and Pis, J. J., *Fuel Proc. Techn.*, 1994, **38**, 193.
- 29 Bonn, B. and Baumann, H., Lisbon meeting on the Clean Coal Technology R&D Projects of the JOULE II extension Programme, Lisbon (P), 1994.
- 30 Purzer, N. R., Yetter, R. A., Dryer, F. L. and Lawson, R. J., *Combust. Sci. and Tech.*, 1995, **110-111**, 147.
- 31 Mota, O. D. S. and Campos, J. B. L. M., *Chem. Eng. Sci.*, 1995, **50**, 433.
- 32 Brunello, S., Flour, I., Maissa, P. and Bruyet, B., *Fuel*, 1996, **75**, 536.
- 33 Rau, H. and Schwartz, W., *GWJ*, 1987, **36**, 540.
- 34 Möbius, H.-H., *Z. physikal. Chemie (Leipzig)*, 1965, **230**, 396.
- 35 Lorenz, H., Tittmann, K., Sitzki, L., Trippler, S. and Rau, H., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, **356**, 215.
- 36 Rau, H. and Lorenz, H., *Proc. 1st Eur. Conf. on Small Burner Techn. and Heating Equipment*, Zürich, 1996, p. 215.
- 37 Mortimer, A. G. and Reed, G. P., *Sensors and Actuators*, 1995, **B24-25**, 328.
- 38 Saari, D. P. and Davini, J. R., *Proc. 7th Int. Conf. on FBC*, Philadelphia, 1982, p. 995.
- 39 Minchener, A. J., Read, D. C., Sutcliffe, P. T. and Stringer, J., *Proc. 8th Int. Conf. on FBC*, Houston, TX, 1985.
- 40 Bergqvist, K., Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg (S), 1995.
- 41 Stubington, J. F. and Chan, S. W., *Proc. 22th Int. Symp. Comb.*, Seattle, 1988, p. 287.
- 42 Ljungström, E. and Langer, V., *Journal of the Institute of Energy*, 1989, **62**, 34.
- 43 Almstedt, A. E. and Ljungsrom, E. B., *Proc. 9th Int. Conf. on FBC*, Boston, MA, 1987, p. 575.
- 44 Reuther, D., Zanner, H. and Zelkowski, J., *VGB Kraftwerkstechnik*, 1992, **72**, 349.
- 45 Bonn, B. and Baumann, H., Turku meeting on the Clean Coal Technology R&D Projects of the JOULE II extension Programme, Turku (F), 1995.

# The role of char surface structure development in pulverized fuel combustion

H. Lorenz<sup>a,\*</sup>, E. Carrea<sup>b</sup>, M. Tamura<sup>c</sup>, J. Haas<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Otto-von-Guericke University, Department of Technical Chemistry, PSF 4120, D-39016, Magdeburg, Germany*

<sup>b</sup>*Department of Environmental Engineering, University of Genova, Via all'Opera Pia 15, 16146 Genova, Italy*

<sup>c</sup>*IFRF Research Station, B.V. P.O. Box 10.000, 1970 CA IJmuiden, The Netherlands*

Received 27 April 1999; received in revised form 26 October 1999; accepted 11 November 1999

## Abstract

The present work is concerned with the effect of different bituminous coal chars pore surface structure on their combustion behavior. The chars were sampled in a semi-industrial coal jet flame of 2.5 MW thermal input. The solid samples from the jet flame were compared with samples tested in an isothermal plug flow reactor. For surface characterization, N<sub>2</sub>-adsorption and scanning electron microscopy were applied. Differences in the BET-surface area up to one order of magnitude were observed for char samples collected in both combustion facilities. It was concluded that the larger surface area of the plug flow reactor char samples was due to a micropore structure, which was developed during devolatilization. The higher the initial particle heating rate was, the larger was the micropore structure and thus larger pore surface area resulted. Thus chars were expected to show different intrinsic reactivities. Nevertheless, since the control of internal structure on char consumption decreases as the temperature grows, an attempt was made to model char burnout in the jet flame making use of the kinetic parameters derived from the plug flow reactor experiments. Theoretical burnout curves fit remarkably well the experimental data, revealing that the porous structure may play a minor role in pulverized fuel combustion processes. Diffusive transport and reaction rates were of the same order of magnitude. Thus bulk diffusion may play a significant role, governing the global rate so that the internal porous structure is not significantly involved in the combustion process. © 2000 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* BET-surface; Micropore char structure; Heating rate

## 1. Introduction

Coal particle reactions form an essential aspect of all coal processes. Often, these reactions are among the rate-limiting steps that control the nature and size of coal processes. Further, these reactions have a direct impact on the formation of fine particles, nitrogen- and sulfur-containing species, and other pollutants [1–3].

One of the basic aspects of coal particle reactions is the two-component concept of coal reactions: coal devolatilization and char oxidation [4,5]. Devolatilization occurs as the raw coal is heated in an inert or oxidizing environment; the particle may soften and undergo internal transformation. The moisture present in coal will evolve early as the temperature rises. As the temperature continues to increase, gases and heavy tarry substances are emitted. The residual

mass, enriched in carbon and depleted in oxygen and hydrogen, and still containing some nitrogen, sulfur and most of the mineral matter, is referred to as “char”. It has been demonstrated that char reactivity can control the carbon burnout under practical conditions [6]. The distribution of porosity and the available reaction surface area of a char particle play an important role in the description of its reactivity and thus burnout rate [7–9]. Therefore, it is generally accepted that intrinsic reactivity of coals should be expressed on an available surface area basis [10–13].

During coal devolatilization, the developed char particles show the evolution of a higher porous structure. The porosity of these particles can be as high as 80% on a volume basis and the BET-surface area of these chars is known to be at least one order of magnitude greater than the surface area of the original coals [14]. The pore surface is recognized to form during the plastic state of coal devolatilization, the rate of which determines the resultant pore surface structure of the char. The devolatilization rate of a pulverized coal is linked to the heating rate of the particle, which depends strongly on the particle size and varies for industrial pulverized

\* Corresponding author. Tel.: + 49-391-6117-562; fax: + 49-391-6117-545.

*E-mail address:* lorenz@mpi-magdeburg.mpg.de (H. Lorenz).

### Nomenclature

$dX/dt$	Burnout rate [1/s]
$K_C$	Pseudo chemical reaction coefficient [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{sPa}^n)$ ]
$K_D$	Diffusion rate coefficient [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s Pa})$ ]
$n$	Apparent order of reaction [dimensionless]
$P_g$	Oxygen partial pressure [Pa]
$q$	Combustion rate [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s})$ ]
$S_{a0}$	Initial specific external surface area of a sphere [ $\text{m}^2/\text{kg}$ ]
$S_a$	Specific external surface area of a sphere [ $\text{m}^2/\text{kg}$ ]
$X$	Burnout, conversion of the combustible phase [dimensionless]

fuel flames in the range of  $10^4$ – $10^6$  K/s, dependent on the type of burner and combustion chamber configuration.

During char burnout, the BET-surface area may further increase due to pore growth and opening of closed porosity. At the final stages of burnout, pore walls coalesce and pore surface area may disappear [15,16].

Generally, the char pore structure can be divided into three classes: micropores with pore size smaller than 2 nm, mesopores with a pore diameter between 2 and 50 nm and macropores wider than 50 nm [17]. The main portion of the BET-surface of a highly porous char is found in the micropores, which are too small to be observed with a scanning electron microscope. Therefore, it is difficult to judge where this micropore surface is located in the particle. At low temperatures  $\text{N}_2$ , and even more  $\text{CO}_2$ , can be adsorbed (in equilibrium) on this surface. It is still under discussion, whether the micropore surface area can be available for the oxidation reactions at temperatures above  $1000^\circ\text{C}$ .

The specific objective of this investigation is to study the influence of the char surface structure development on the combustion behavior of several bituminous coals in a jet-flame. Intensive work has already been carried out on the topic by several research groups all over the world, mainly using the thermogravimetric method and plug flow facilities [18–25]. However, there is a lack of data on char structure development in industrial pulverized coal flames, because access for char collection in the vicinity of large-scale flames is difficult.

The present research work has been carried out on a semi-industrial coal jet-flame of 2.5 MW thermal input and on an isothermal plug flow reactor (IPFR). Solid samples were

collected in both the jet flame and the IPFR and directly compared in terms of surface structure and burnout levels. The aim was to find the main differences between the chars produced in the two facilities and to evaluate the parameters that might have caused them. Furthermore to apply the kinetic data determined from the IPFR experiments for predicting the coal burnout of the 2.5 MW coal flame was attempted. A further aim was to investigate whether coal jet flame behavior can be generally described with a simple pseudo-kinetic model derived from a laboratory scale experiments, in spite of the above-mentioned differences.

## 2. Experimental

Experiments were undertaken to investigate and compare the combustion behavior of several coals. Four different coals were used (Table 1), all of them were prepared to a particle size distribution of  $80\% < 90 \mu\text{m}$ .

For combustion experiments, the IFRF furnace no.1, as a semi-industrial boiler simulator, and an IPRF, as a proven facility for coal characterization, were used.

The IFRF furnace no.1 (Fig. 1) is a coal combustion chamber with internal dimensions of  $2 \times 2 \times 6.3 \text{ m}^3$ . It is operated at 2.5 MW nominal thermal input with approximately 50% heat extraction of the furnace, resulting in flue gas exit temperatures in the range of  $1100$ – $1300^\circ\text{C}$ . Coal jet-flames were established inside this facility with a combustion air preheat temperature of  $300^\circ\text{C}$ . The particle heating rates of the flames were in the range of  $1 \times 10^4$ – $4.5 \times 10^4$  K/s. After stabilization of the flames, in-flame measurements were carried out on the centerline of

Table 1  
Analysis data of selected materials

Coal	Reference symbol	Rank	LCV [MJ/kg <sub>dry</sub> ]	Proximate analysis [wt%,dry]			$A_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g <sub>dry</sub> ]	Kinetic parameters of the char from plug flow reactor experiments		
				Ash	FC	VM		$n$	$k_0$ [kg(C)/m <sup>2</sup> /s/Pa <sup>2</sup> ]	$E_A$ (kJ/mol)
Polish 5600 (Poland)	A	hvAb	26.06	15.2	53.2	31.6	4.8	1.67	$3.2 \times 10^{-5}$	93
Economy (S. Africa)	B	mvb	25.59	15.8	58.6	25.6	4.8	1.29	$3.4 \times 10^{-3}$	118
Genesee (Canada)	C	hvBb	19.39	27.5	45.7	26.8	6.7	0.50	$3.0 \times 10^{-2}$	32
Fettuss (Germany)	D	mvb	32.87	3.5	68.1	28.4	2.1	1.00	$4.8 \times 10^{-3}$	102

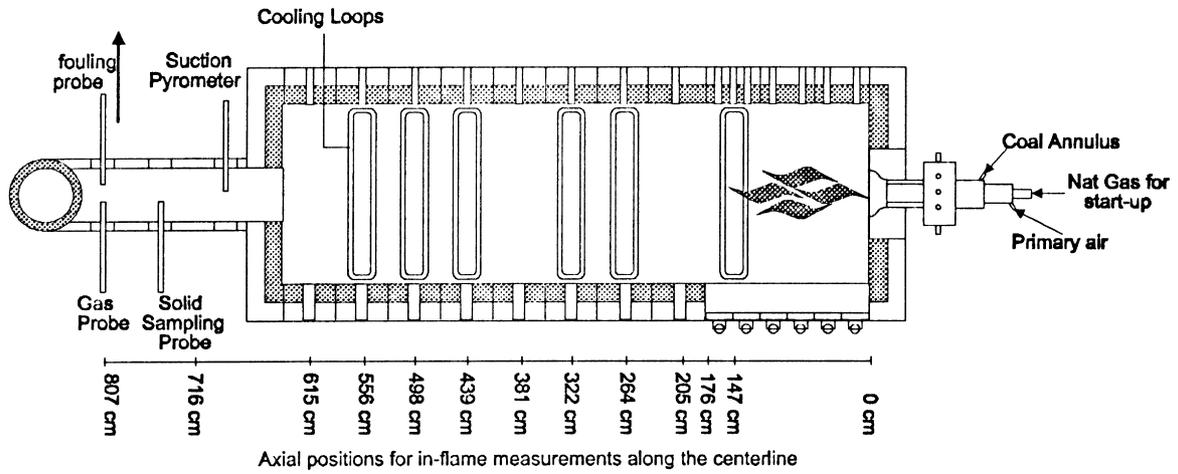


Fig. 1. Top view of IFRF 2.5 MW furnace no. 1 used for coal jet flames study.

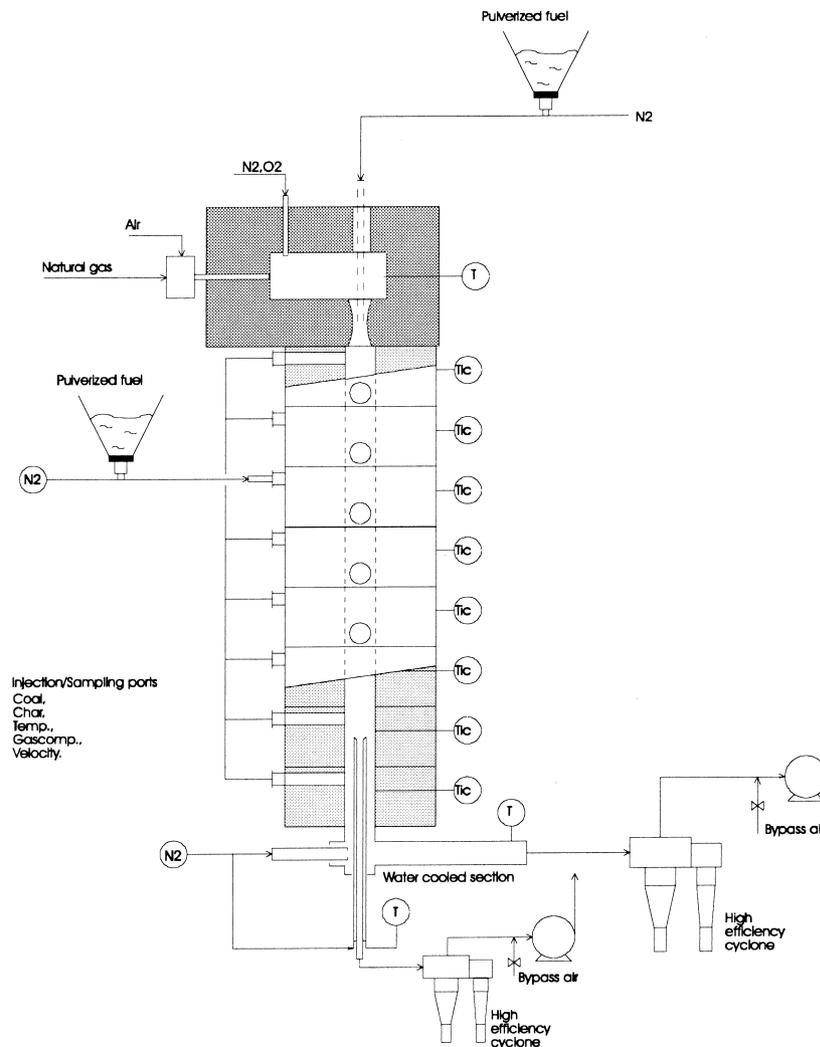


Fig. 2. Isothermal plug flow reactor.

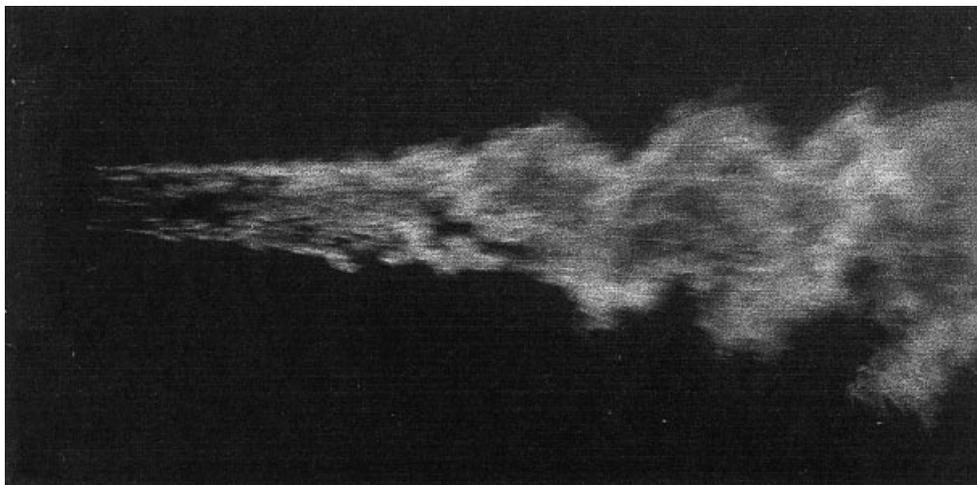


Fig. 3. Attached coal jet flame.

the burner. Solid samples were extracted at different axial distances from the burner by a water-cooled and nitrogen-quenched sampling probe.

Simultaneously, experiments were carried out with the same coals using an IPFR (Fig. 2). This facility consists of a 4 m long and 0.15 m wide electrically heated ceramic tube and a natural gas fired preheating unit. Operating temperatures are in the range of 600–1500°C in the reactor and residence times are between 5 and 1500 ms. The particle heating rates are in the range of  $8 \times 10^4$ – $2 \times 10^5$  K/s, higher than the heating rates in the jet flames. This facility is used to perform coal characterization experiments in a constant temperature and oxygen concentration, since this provides well-defined operating conditions along the reaction path of the coal. Char is produced in the IPFR in an oxygen-free atmosphere at 1200°C and 250 ms residence time. In this time range, devolatilization is completed, but char de-activation could not proceed yet. For burnout tests, the char was re-injected into the reactor and burned at a constant oxygen level.

Char sampling was carried out using a scale down version of the solid sampling probe used for the jet flame experiments. Samples were collected at various residence times in the plug flow reactor. The residence time was calculated

from the plug flow velocity of the reactor gas. Char burnout measurements at constant oxygen levels and temperatures allow a regression analysis of the apparent reaction order ( $n$ ) and the apparent reaction rate ( $k_C$ ), according to a pseudo-kinetic char combustion model [26–30]. The kinetic parameters (frequency factor and activation energy of an Arrhenius plot) were determined using the measured apparent reaction rates at different temperatures in the IPFR.

Scanning electron microscopy (SEM) was applied to characterize the shape and the size of the char particles, as well as their macroporous surface structure (pores and cavities in the micrometer range).

To study the surface structure of coals, the gas adsorption method, with  $N_2$  as the adsorptive at 77 K, was used. Two different analyzers were available: the Quantasorb Sorption System QS-13 (Quanta Chrome Corp.) for quick, single-point BET-surface area determinations and the Micromeritics ASAP 2010 Porosimetry system for estimation of the full pore size distribution between 0.4 nm and ~300 nm. Therefore, about 90 pressure points, in a relative pressure range between 0.001 and 0.995, were taken to obtain complete adsorption and desorption isotherms. As a result, the specific surface area, according to the BET-equation [31], the micropore volume/area, using the  $t$ -plot method,



Fig. 4. Detached coal jet flame.

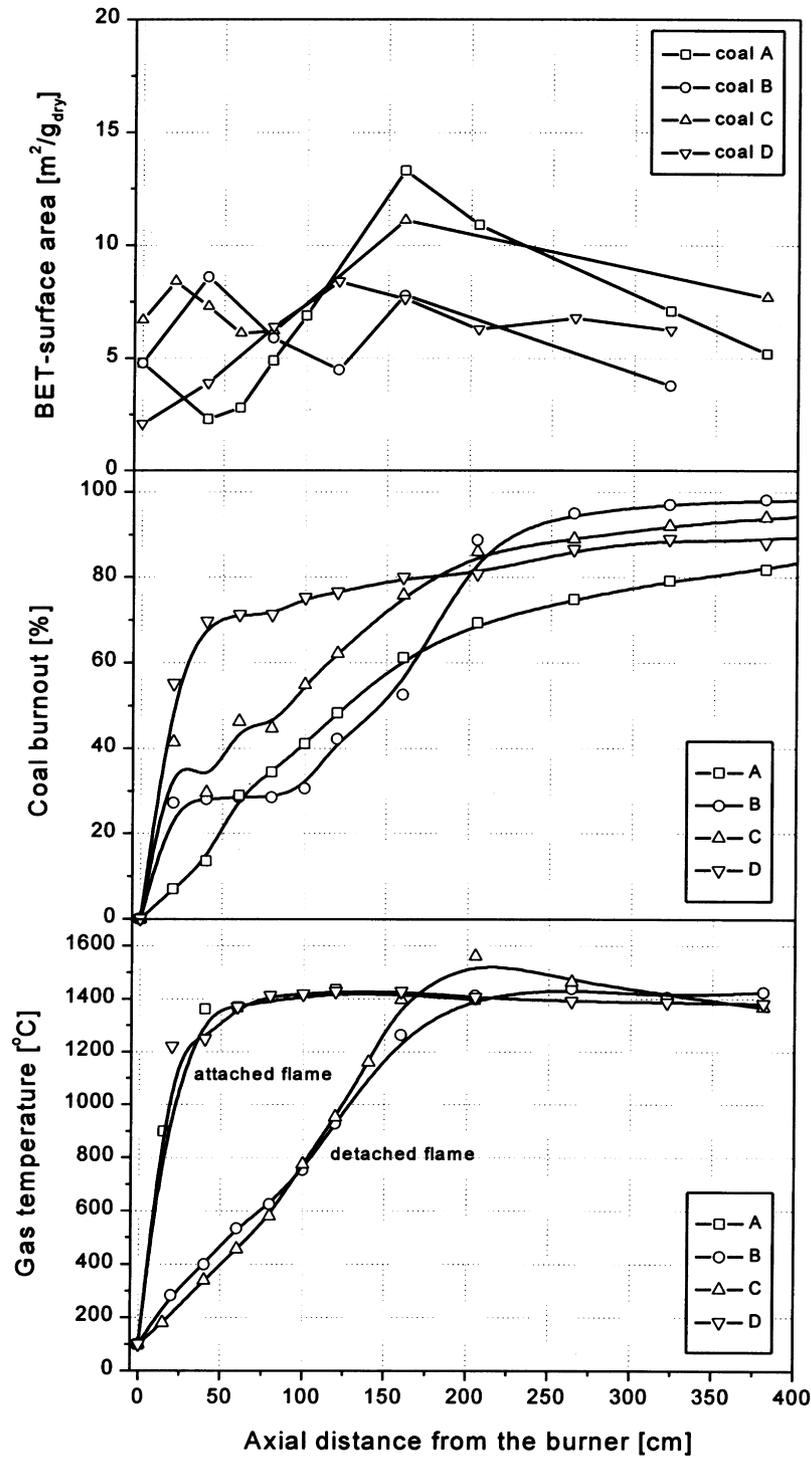


Fig. 5. Jet flame properties along the centerline axis: BET-surface area development, coal burnout and gas temperature.

and the pore size distribution, calculated by means of the density functional theory, are provided. For analysis, the char samples were prepared by heating them at 100°C under vacuum until a complete outgassing was detected. In the case of the QS-13 analyzer, the samples were dried for at least 4 h at 105°C using a slow nitrogen flow as purge gas.

All measurements were performed with nitrogen as the

common and standardized method to determine the surface area of porous solids. However, in the case of coals and chars, the use of nitrogen is often questioned, because of the sluggishness of this molecule to enter the small and probably different shapes of micropores at 77 K [32–35]. As an alternative, CO<sub>2</sub> at 273 or 293 K is being proposed, but in fact, due to the small accessible pressure range, no

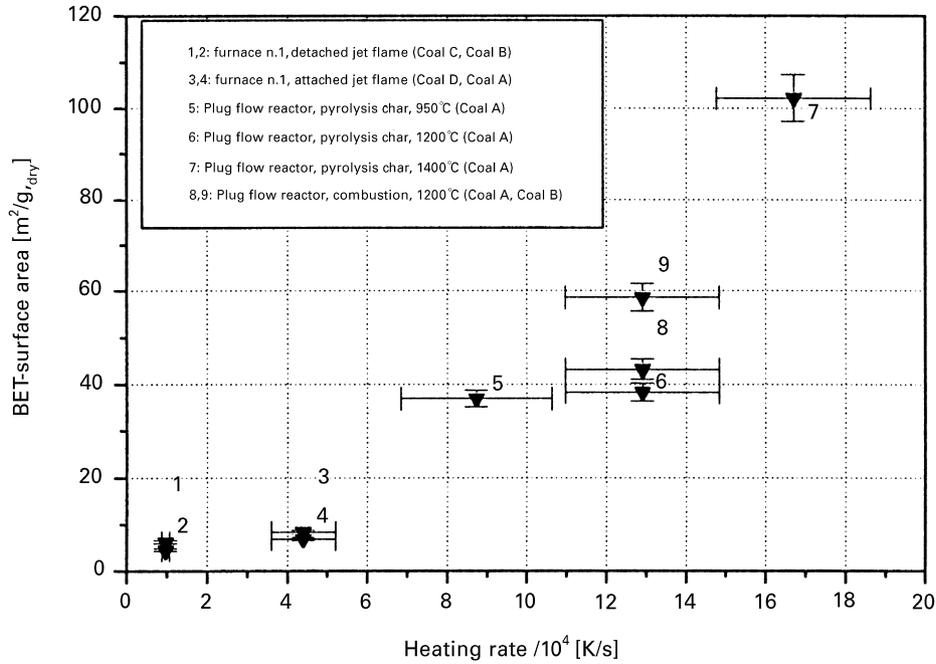


Fig. 6. BET-surface area versus average heating rates.

wide pore size distribution is determinable. Thus, for evaluation of the results the surface area values obtained have to be considered as relative values, since they do not necessarily represent the actual reaction surface area.

### 3. Results

#### 3.1. Furnace no.1—jet flame

Two different coal jet flames were observed in the

2.5 MW semi-industrial scale facility: attached flames (Fig. 3), which ignited in the burner quarl, and detached flames (Fig. 4), whose ignition point was shifted and stabilized at a distance of approximately 0.75–1 m away from the burner. This different ignition behavior can be related to differences in coal properties since all flames were established exactly under the same input conditions.

Fig. 5 shows the profiles of the BET-surface area, the burnout and the gas temperature along the axial distance from the burner. According to Fig. 5, the char surface structure development in a jet flame can be described by two

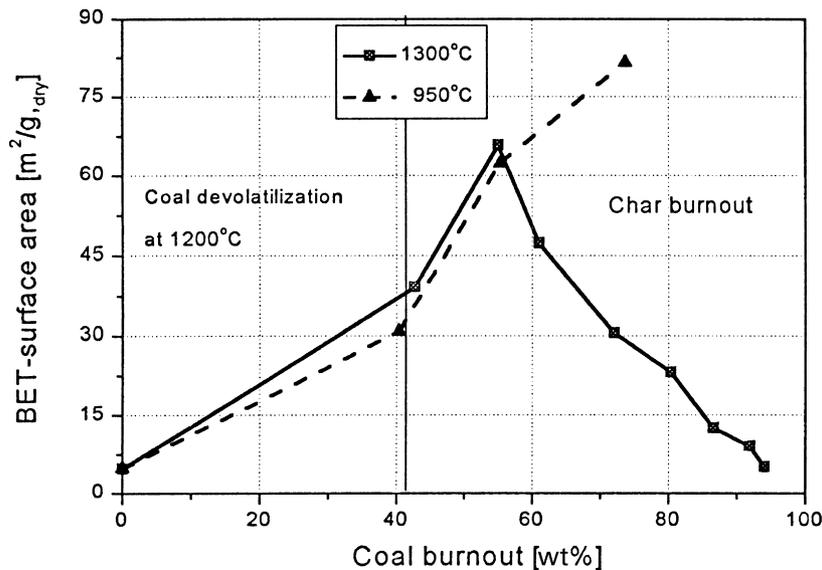


Fig. 7. Coal B: surface area evolution versus burnout in the plug flow reactor.

phases. At first, there is a region of particle heating and devolatilization corresponding to an axial distance from the burner of approximately 75 cm, where only small changes in the BET-surface area occur. Then in the second region, after a rather steep increase in the surface area, a peak value is reached, followed by a decline of the surface area until the appropriate ash value.

For the coals investigated, the maximum value of the BET-surface area was found to be around the axial distance of 160 cm, corresponding to a burnout between 60 and 80 wt%, independently of the flame appearance (attached or detached flame). No significant changes in the surface area took place during the devolatilization in the jet flame, i.e. the main changes in the pore surface structure are observed during the char burnout phase.

In the case of an attached flame, the temperature on the centerline increases quickly (Fig. 5), which results in much higher particle heating rates than for the detached flames. The measured gas temperature profiles of the flames were used to determine the particle heat up rate. A graphical linearization of the gas temperature history between 300 and 1000 K allows the estimation of the particle heating rate in the flame, assuming that the particles do not exceed the local gas temperature. The particle heating rate in the jet flame is of the order of  $1 \times 10^4$  and  $4.5 \times 10^4$  K/s for detached and attached jet-flames, respectively (Fig. 6).

### 3.2. Isothermal plug flow reactor

In the IPFR, a highly porous char structure is formed during devolatilization and further burnout. Fig. 7 reports the BET-surface area profile versus burnout for coal B (Economy, South Africa). A progressive increase of the BET-surface area can be observed up to a peak value, followed by a decline in the last stages of burnout, as also observed in the jet flame samples (Fig. 5).

The coal was first devolatilized at 1200°C for 250 ms in an oxygen-free atmosphere. It has been observed that such a residence time allows for the complete devolatilization in correspondence of a 40 wt% burnout level. During the devolatilization process in the plug flow reactor, the BET-surface area increases rapidly from values between 2 and 7 m<sup>2</sup>/g<sub>dry</sub>, for the original coal, to values higher than 30 m<sup>2</sup>/g<sub>dry</sub>. Coal particles show the evolution of a highly porous char structure, which reaches values up to one order of magnitude higher than the initial values, at a burnout level of 40%.

Devolatilized char particles were then re-injected into the reactor and burned first at 950°C and in a second test at 1300°C. The BET-surface area development profile versus burnout shows a trend even steeper than in the devolatilization phase. With progressive char burnout a maximum surface area is reached, which is more than one order of magnitude higher than the original coal value, at burnout levels between 55 and 75%.

Afterwards the specific-surface area follows a progressive

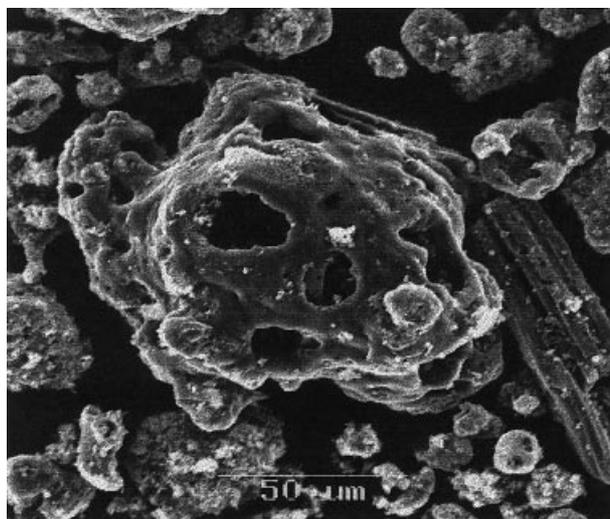


Fig. 8. SEM of a char sample from the jet flame of coal B.

decline in the following stages of char burnout attributed to pore coalescence, until the appropriate ash value.

The particle temperature heating rate in the plug flow reactor was calculated based on radiative and convective heat transfer to a single particle in an isothermal environment. It was assumed that the Biot number of the particle is small, so that there is a uniform temperature throughout the particle. The heating rates of coals A and B were calculated for a 60-μm particle, which corresponds to approximately the mass mean diameter of the injected particles size distribution. The particle heating rates for a gas atmosphere of 950, 1200 and 1400°C, were  $8.7 \times 10^4$ ,  $12.9 \times 10^4$ ,  $16.7 \times 10^4$  respectively, as shown in Fig. 6, where the BET-surface area is plotted versus the heating rate.

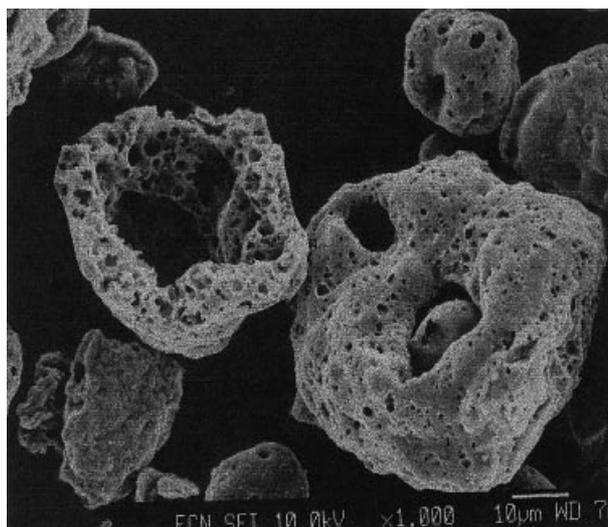


Fig. 9. SEM of a char sample from IPFR experiments on coal B.

Table 2  
Surface area development for coal A and B in the plug flow reactor

Coal/sample	Residence time (ms)	Burnout (wt%)	$A_{\text{-BET}} (\text{m}^2/\text{g}_{\text{dry}})$	$A_{\text{-BET}} (\text{m}^2/\text{g}_{\text{daf}})$
A1	50	29.8	32.2	40.6
A2	100	35.1	43.2	55.3
B1	50	38.6	111.3	144.5
B2	100	40.0	58.6	76.5

### 3.3. BET-surface area characterization

SEM investigation was performed on coal char B. Figs. 8 and 9 show the SEM photographs of a solid sample from the jet flame and the IPFR, respectively. Both micrographs show the typical swollen particle shape, due to softening and devolatilization during the particle heat up. A thin liquid film solidifies on the outer surface and creates, depending on the time scale of the solidification process, a more or less closed porosity. The particles from the jet flame are slightly swollen, i.e. quite similar to the original coal particle shape (Fig. 8). Sometimes the typical layer structure of the coal is still recognizable and particle agglomerates can be observed. Furthermore, the particles are thick walled and seem to be covered by tar agglomerates. The plug flow reactor char particles form the characteristic hollow, highly porous and mostly spherical particles (cenospheres) (Fig. 9). The particles are very fragile and thin walled, often broken particles or particle fragments can be found.

Selected jet flame char samples were prepared for surface area analysis by degassing them for 2.5 h at a 300°C temperature in a  $\text{N}_2$  atmosphere to check whether the tar deposit is responsible for the low surface area. However, no particular change in the BET-surface area could be found. The surface area increased from 4.9 to 5.2  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{dry}}$

and from 7.5 to 9.0  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{dry}}$  for char samples of coals A and B, respectively, which is a negligible difference if compared to the surface area development found for the plug flow reactor char samples (Table 2).

## 4. Discussion

The SEM micrographs show differences in the surface structure between the chars collected from the two facilities. The SEM results are confirmed by the BET-surface area analysis, which revealed that the values determined for the plug flow reactor char are up to one order of magnitude higher than those obtained from the jet flame samples, as can be seen from Figs. 5 and 7. For the jet flame samples, the surface area increases to a maximum value between 1.5 and 4 times the initial coal surface and, thus, much smaller than for the IPFR char samples, whose surface area can increase up to more than 10 times the original coal.

To understand the differences in the surface area of the chars collected in the plug flow reactor and in the jet flame, the cumulative pore size distributions of coal B char samples were compared (Fig. 10). In the case of the plug flow reactor char, the main adsorbed volume is attributed to micropores, whereas for the jet flame char almost no

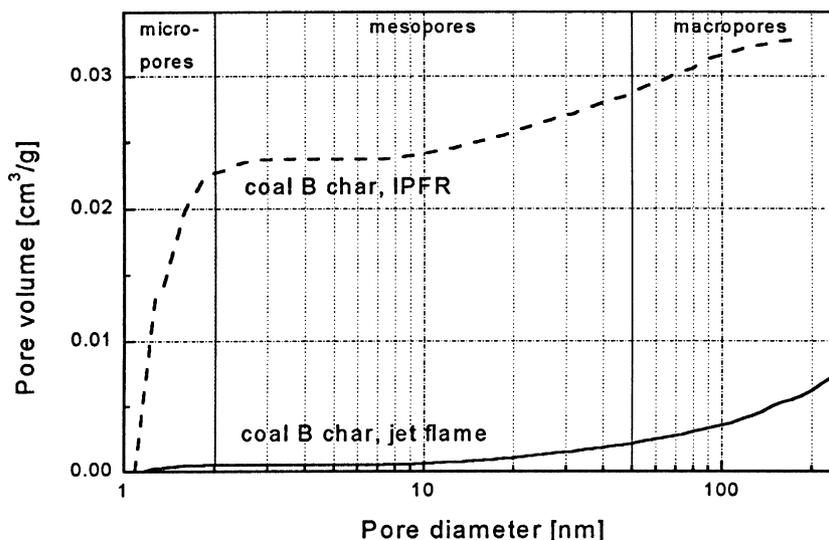


Fig. 10. Cumulative pore volume distribution of coal B char sample.

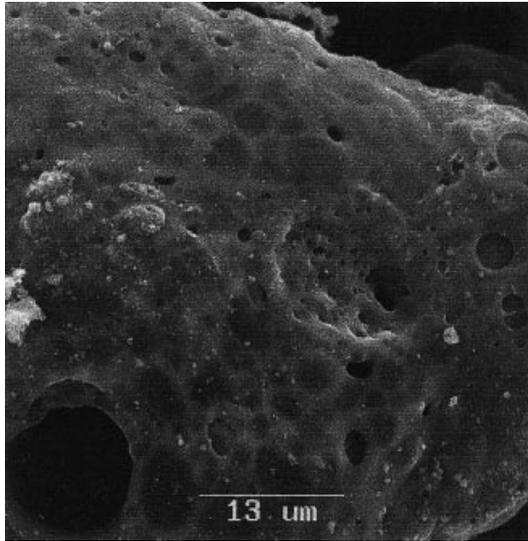


Fig. 11. Particle appearance of coal A produced in a reducing gas atmosphere in the plug flow reactor at 1200°C and  $12.9 \times 10^4$  K/s.

micropores were detected. The mean pore diameter was calculated to be 12.5 nm for the jet flame sample and 2.0 nm for the plug flow reactor sample. From the  $t$ -plot analysis it was estimated that 97% of the measured surface area could be attributed to micropores for the plug flow reactor char samples. Subtraction of the micropore (“internal”) surface area from the BET-surface area of the plug flow reactor chars gives so-called “external” surface areas, which is similar to the values obtained for the jet flame chars. Thus, presence, or absence, of a particular microporosity principally causes the differences of the surface areas measured for the chars from both facilities.

Since the two facilities were operated at different heating rates, this seems to be the main reason to explain the differences found in the surface areas between the collected char samples. Changes in the heating rate result in differences in the devolatilization rate and thus lead to differences in the char structure [36].

The particle heating rates in the plug flow reactor were found to be higher than in the jet flame, which may be due to the dilute phase injection of the coal/char particles in the reactor. In the jet flame, the particles at the centerline are shielded off from furnace wall radiation by the external particle layer of the coal jet. In the case of the plug flow reactor, the particle heating rates are between 3 and 6 times higher depending on the final gas temperature in the reactor (Fig. 6).

Differences in the heating rate may affect the char surface structure such that microporosity is only formed above a critical particle heating rate. During devolatilization, a liquid film layer is formed on the outer surface of the particle, which can be responsible for the formation of an approximately closed porosity of the char particle. By increasing the heating rate, volatiles are released faster and the liquid film layer becomes thinner, allowing for the formation of more holes (Fig. 11). Consequently, the char porosity becomes more and more accessible. During char burnout the outer liquid film layer becomes porous and finally disappears, resulting in a maximum accessible surface area (Figs. 5 and 7).

On the basis of the above assumptions, it was attempted to apply the kinetic parameters derived from the IPFR to predict the combustion behavior of coal jet flames. Fig. 12 shows a comparison of the burnout of the 2.5 MW jet flame and model calculations using the char kinetics derived from plug flow reactor experiments, which are reported in

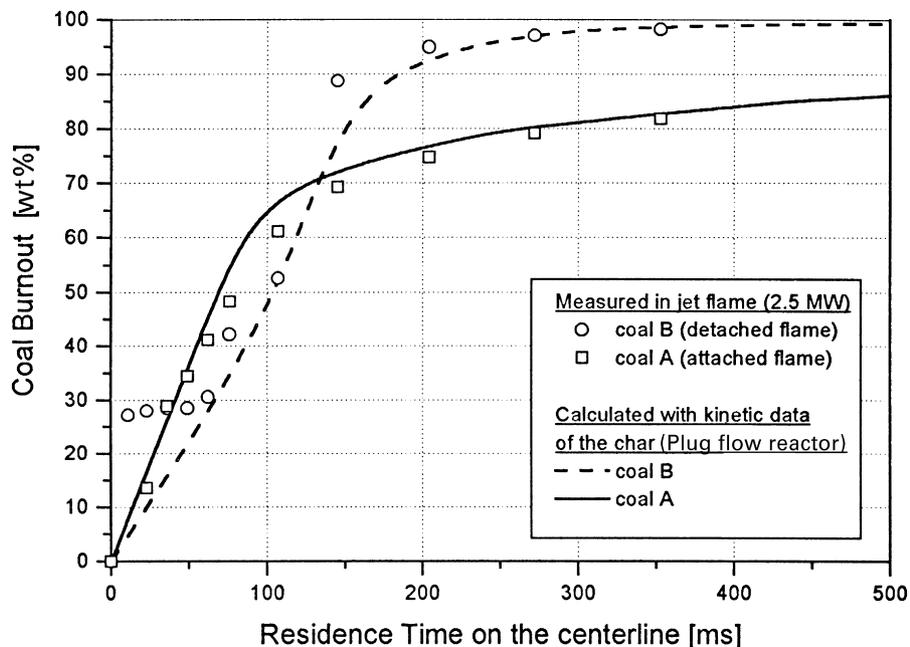


Fig. 12. Coal burnout prediction with isothermal plug flow reactor kinetic data compared with jet-flames burnout measurements.

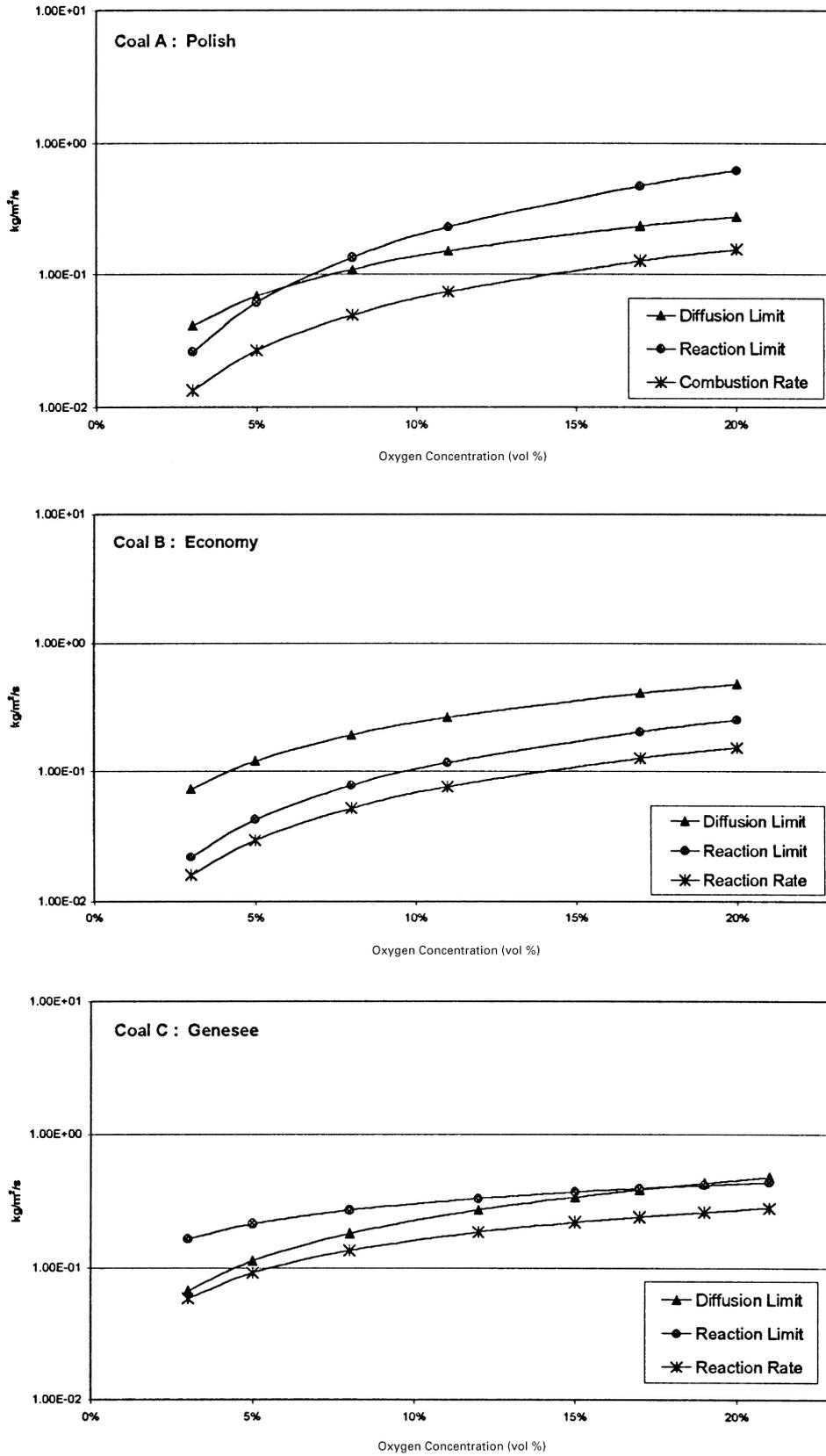


Fig. 13. Combustion controlling regime for chars burnout evaluated at  $T = 1400^{\circ}\text{C}$ .

Table 1. The calculated burnout curves apply in-flame measurements of gas temperature, O<sub>2</sub> concentration and axial velocity in the jet flames as well as the plug flow reactor char kinetics. The rate of burnout is calculated as follows:

$$\frac{dX(X)}{dt} = qS_a(X) \quad (1)$$

with  $dX/dt$  being the instantaneous burnout rate and  $S_a(X)$  the instantaneous available surface area for reaction (m<sup>2</sup>/kg). The combustion rate  $q$  (kg/(m<sup>2</sup> s)), derived from a pseudo-kinetic model [39], is reported in the following:

$$q = K_D \left[ P_g - \left( \frac{q}{K_C} \right)^{1/n} \right] \quad (2)$$

The model is using a bulk diffusion coefficient  $k_D$  (kg/(m<sup>2</sup> s Pa)) and a pseudo-kinetic reaction coefficient  $k_C$  (kg/(m<sup>2</sup> s Pa<sup>n</sup>)). Parameters for the temperature dependency and the oxygen dependency of the pseudo-kinetic term were determined in the plug flow reactor.

The model accounts for decreasing burnout rates as burnout proceeds. This is reflected in the pseudo-kinetic model by a decreasing surface area of reaction  $S_a(X)$  as burnout proceeds:

$$q = \frac{dX}{dt} \frac{1}{S_a^0(1-X)} \quad (3)$$

To account for the proceeding devolatilization in the burnout calculation, a time offset between 20 and 60 ms was estimated for attached and detached flames, respectively, before char burnout was initiated.

The calculated burnout profiles fit remarkably well with the experimental data, which means that the simple model and the plug flow reactor kinetic data for the microporous char may be applicable to describe coal jet-flames combustion.

In general, the global combustion rate can be limited by three major mechanisms. The reaction kinetics of the char matter, the pore diffusion resistance of the char pore structure and the bulk diffusive oxygen transport in the boundary layer of the particle. In the simplest modeling treatment of char combustion, reaction kinetics and pore diffusion resistance are combined to the so-called pseudo kinetic reaction (Eq. (2)). Since it has been clearly established that char oxidation may occur in the internal pores of the particle, the pseudo-kinetic reactivity of these chars may easily differ. Previous experiments by others [8,37,38], carried out in CO<sub>2</sub> and air at different operating conditions, showed that the reaction occurred far less on the internal than on the external surfaces at higher temperatures (>1000°C). Thus, variation in the internal surface area did not cause such marked changes in the global reaction rate.

However, bulk diffusion may become an important control factor in the global combustion rate at the conditions of an industrial jet flame. In the jet flame, a dense coal jet

may not allow for sufficient oxygen being transported to the particle. The restriction of the global combustion rate may change and the influence of the pseudo-reactivity may be negligible under these conditions. Therefore it is important to show the contribution of pseudo-reaction and bulk transport under jet flame conditions.

Fig. 13 shows a comparison of the bulk diffusion limit and the pseudo-kinetic reaction limit in comparison to the global combustion rate. Diffusion rate and reaction rate have been computed and compared to evaluate their contribution to the global rate. Fig. 13 reports the reaction and the diffusion rates computed for coals A, B and C at 1400°C, which was the jet flame temperature along the centerline. Results show the non-negligible influence of bulk diffusion over the global rate. For coals A and C, diffusion is the controlling regime over a wide range of oxygen concentrations. Coal B shows a diffusive transport slightly faster than the chemical reaction, but the two mechanisms are still comparable in terms of an order of magnitude.

It can be concluded that bulk diffusion plays a non-negligible role in the overall process rate and therefore the internal porous structure is not so relevant for char burnout in pulverized jet flames.

A global model using IPFR kinetic data seems, therefore, a useful tool to predict char oxidation in jet flames under conditions where diffusive transport mechanism is comparable with the chemical reaction.

## 5. Summary and conclusions

The BET-surface area measurements of partially burned solid samples from semi-industrial coal jet flames showed surface areas in the range between 2 and 13 m<sup>2</sup>/g<sub>dry</sub>. These values were about one order of magnitude lower than surface areas of the same coal chars produced in an IPFR.

It has been suggested that the differences in surface structure may be related to the microporosity of the char. The scanning electron micrographs and the BET-surface area measurements showed that the micropore surface is formed at higher heating rates during the softening phase of the coal particle heat up. In the semi-industrial jet flames, the particle heating rates are lower compared to the situation of a diluted coal jet in the IPFR. Thus, it was observed that char collected in semi-industrial scale flames and in the plug flow reactor developed distinctly different microporosities.

A global model for char oxidation was applied to describe the char burnout behavior in a jet flame. The model made use of kinetic data determined with a regression analysis from IPFR experiments results. Theoretical burnout curves fit remarkably well with the experimental char burnout in the jet flame. These results suggest that char combustion takes place mainly in the macroporous surface structure of the char.

An analysis on the influence of the external diffusion and

reaction mechanisms on the global combustion rate revealed that bulk diffusion is a non-negligible mechanism in pulverized fuel jet-flames. Therefore when combustion takes place at comparable diffusion and reaction mechanism and high temperature, as is the case of coal jet flames, the internal porous structure may result not relevant for the global combustion rate.

## References

- [1] Lawn CJ, editor. Principles of combustion engineering for boilers. New York: Academic Press, 1987.
- [2] Smoot LD. Fundamentals of coal combustion for a clean and efficient use. Amsterdam: Elsevier, 1993.
- [3] Unsworth JF, Barratt DJ, Roberts PT. Coal quality and combustion performance. Amsterdam: Elsevier, 1991.
- [4] Zelkowsk J. Kohleverbrennung- Brennstoff, Physik und Theorie, Technik, Band 8 der Fachbuchreihe "Kraftwerkstechnik". Essen: VGB Kraftwerkstechnik GmbH, 1986.
- [5] Smoot L, Smith PJ. Coal combustion and gasification. New York: Plenum, 1985.
- [6] Beeley T, Crelling J, Gibbins J, Hurt R, Lunden M, Man C, Williamson J, Yang N. 26th International Symposium on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996.
- [7] Goetz GJ, Nsakala NY, Patel KL, Lao TC. Combustion and gasification kinetics of chars from four commercially significant coals of varying rank. Second Annual Conference on Coal Gasification, EPRI, Palo Alto, CA, 1982.
- [8] Wells WF, Kramer SK, Smoot LD, Blackham AU. Reactivity and combustion of coal chars. 20th International Symposium on Combustion, Ann Arbor, MI, 1984.
- [9] Kuhl H, Kashani-Motlagh MM, Muhlen HJ, Van Heek KH. Controlled gasification of different carbon materials and development of pore structure. Fuel 1992;71:789–882.
- [10] Howard JB. In: Elliott MA, editor. Chemistry of coal utilization, second supplementary volume. New York: Wiley, 1981.
- [11] Gavalas GR. Coal pyrolysis. Amsterdam: Elsevier, 1982.
- [12] Laurendeau NM. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. Prog Energy Combustion Sci 1978;4:221.
- [13] Smith IW. The combustion rates of coal chars: a review. 19th International Symposium on Combustion, Pittsburg, PA, 1982, p. 1045.
- [14] Matzakos A, Zygourakis K. Pyrolysis of plastic coals: pore structure development and char reactivity. Am Chem Soc, Div Fuel Chem 1990;35(2):505–15.
- [15] Petersen EE. Reaction of porous solids. AIChE J 1957;3(4):443–8.
- [16] Smith IW, Tyler RJ. Fuel 1972;51:312.
- [17] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CV, Everett DH, Haynes JH, Pernicone N, Ramsay JDF, Sing KSW, Unger KK. Recommendations for the characterization of porous solids. Pure Appl Chem 1994;66(8):1739–58.
- [18] Solomon PR, Serio MA, Suuberg EM. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms. Progress in Energy Combustion Science, 1992.
- [19] Suuberg EM, Peters WA, Howard JB. 17th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1978, p. 117–30.
- [20] Khan MR. A literature survey and an experimental study of coal devolatilization at mild and severe conditions: influences of heating rate, temperature and reactor type on product yields and composition. Fuel 1989;68:1522–31.
- [21] Jüntgen H. Coal characterisation in relation to coal combustion. In: Lahaye J, editor. Fundamentals of the physical chemistry of pulverised coal combustion, Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1987. pp. 4–59.
- [22] Solomon PR, Hamblen DG. Pyrolysis, chemistry of coal conversion, 122. New York: Plenum, 1981 (p. 122–32).
- [23] Peters W. VDI-Berichte 1970;146:10.
- [24] Hurt RH, Mitchell RE. Unified high-temperature char combustion kinetics for a suite of coals of various rank. 24th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, PA, 1992, p. 1243–50.
- [25] Hargrave J, Pourkashanian M, Williams F. 21st Symposium International on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburg, PA, Sydney, Australia, 1986, p. 221.
- [26] Morgan ME. CC1-Report. IFRF Doc. No. F188/a/4, 1988.
- [27] Knill KJ. CC4-Report. IFRF Doc. No. F88/a/10, 1989.
- [28] Knill KJ. CC6-Report. IFRF Doc. No. F88/y/12, 1990.
- [29] Haas J, Lockemann S. CC8-Report. IFRF Doc. No. F37/y/35, 1995.
- [30] Haas J, Maalman TFJ, Gallagher G. CC10-Report. IFRF Doc. No. F37/y/38, 1997.
- [31] Brunauer S, Emmett P, Teller E. J. Am. Chem. Soc. 1938;60:309.
- [32] Aarna I, Suuberg EM. 27th International Symposium on Combustion, Boulder, CO, 1998, p. 3061–8.
- [33] Gregg SJ, Sing KSW. Adsorption, surface area and porosity. New York: Academic Press, 1982.
- [34] Mahajan OP, Walker PLJ. In: Karr C, editor. Analytical methods for coal and coal products, vol. I. New York: Academic Press, 1978.
- [35] Rodriguez-Reinoso F, Linares-Solano A. In: Thrower PA, editor. Chemistry and physics of carbon, vol. 21. New York: Dekker, 1989.
- [36] Su JL, Perlmutter DD. Effect of pore structure on char oxidation kinetics. AIChE J 1985;31(6):973.
- [37] Wegener DC. Unpublished data from Phillips Petroleum Co, Bartlesville, OK. Chars provided and characterized by Combustion Laboratory, Brigham Young University, Provo, UT, 1982.
- [38] Radovic LR, Walker Jr PL. Reactivities of chars obtained as residues in selected coal conversion processes. Fuel Process Technol 1984;8:149.
- [39] Haas J. Char burnout model for atmospheric pulverized coal combustion. IFRF Doc No. 961010, 1996.

# Investigating Gasification Processes of Solid Fuels by *in situ* Gaspotentiometric Oxygen Probes

By Eyck Schotte, Heike Lorenz, and Helmut Rau\*

This paper describes a novel analytical method that applies a gaspotentiometric oxygen probe (GOP) for characterizing gasification behavior of solid fuels. On the basis of GOP signals a developed gasification model enables the determination of fuel-specific properties, like effective reaction rate constant and overall activation energy. For its experimental validation two coal cokes were converted with four different gasification agents in a lab-scale fluidized-bed reactor. The results obtained will be discussed and compared with literature data. As this advantageous *in situ* measurement technique is fast, inexpensive, and easy to handle, it makes the GOP a predestined tool for monitoring and controlling gasification processes.

## 1 Introduction

The gasification of fossil and biogeneous fuels is of great technical importance for material synthesis and heat generation purposes in modern integrated gasification combined cycle (IGCC) power plants. For this reason a lot of research activities all over the world have been carried out to understand the complex chemical processes taking place during gasification and to optimize the technical process by modeling and simulation [1,2].

During the last decade gaspotentiometric oxygen probes (GOP) have been successfully applied for studying in detail combustion processes of gaseous, liquid and solid fuels [3–5]. Recent investigations have shown that this advantageous *in situ* measurement technique is also applicable to investigate coal conversion by gasification [6,7]. It benefits from the fact that the equilibrium cell voltage provided by the GOP is an expression of the redox conditions present in the reaction zone of the gasification reactor. The quantitative correlation between the cell voltage and the corresponding gas concentrations of reaction gases, like H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, can be described by special functions derived from the classical Nernst equation [8].

## 2 Experimental Section

### 2.1 Apparatus

For the experiments a lab-scale fluidized-bed apparatus was used which is described in detail elsewhere [5]. The reactor is made of quartz glass with an inner diameter of 40 mm and a length of 1200 mm. Within the fluidizing bed a thin thermocouple (NiCr/Ni, Ø 0.25 mm) for measuring the bed temperature, the fuel injection tube, and the GOP are arranged. The sensor consists of a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized zirconia

tube closed at one end, which is mounted on top of a suitable carrier ceramic. As outer electrode a platinum gauze without any protection layer is used. So, the probe guarantees the required mechanical stability, a satisfactory durability, and a short response time in the range of some milliseconds. More detailed information about the measurement principle is given elsewhere [5]. The batch experiments are carried out by dropping the fuel sample through the injection tube into the conversion zone. The fuel conversion is indicated by the signal from the GOP, representing the consumption of the gasification agent applied over time. The data, provided by the GOP and the thermocouple is logged into the data acquisition system.

### 2.2 Experimental Program

Gasification experiments were conducted with four different gasification agents – air (understoichiometric), carbon dioxide/oxygen (0.8 vol.-%), steam, and a gas mixture consisting of the latter two. They passed through the reactor inlet at a constant gas flow rate of 240 l/h (20 °C) for defined fluidizing conditions. Both brown coal coke (brown c.c.) and bituminous coal coke (bitum. c.c.) were discharged into the fluidized bed which was set at temperatures T<sub>FB</sub> = 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, and 1050 °C. Definite sample masses ranged from 0.05 g up to 1.50 g. The particle diameter was on average 0.3 mm (sieve fraction 0.2–0.4 mm). Fuel analysis data is given in Tab. 1.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Interpretation of GOP Signals

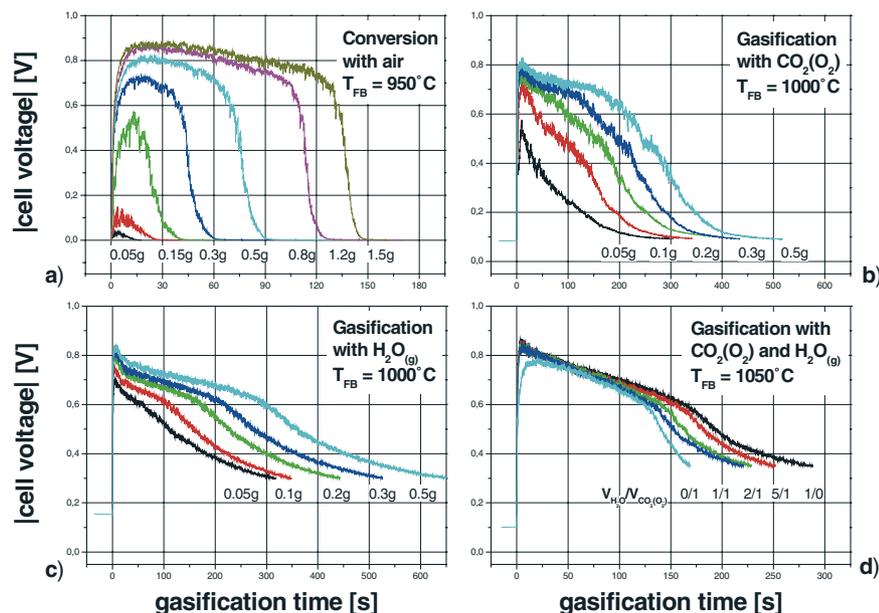
Fig. 1 shows typical cell voltage-time curves (U<sub>eq</sub>-t curves) as provided by GOP. It includes four diagrams with each presenting the brown coal coke conversion by one gasification agent. Figs. 1a–c show U<sub>eq</sub>-t curves of different sample masses at 1273 K and 1323 K. Fig. 1d displays the change in the curve shape when varying the H<sub>2</sub>O : CO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) ratio at constant sample weight (0.5 g).

\*] Dipl.-Ing. E. Schotte, Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Rau, Otto-von-Guericke University, Chemical Institute, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg; Dr. rer. nat. H. Lorenz, Max-Planck-Institute of Dynamics of Complex Technical Systems, Sandtorstr. 1, D-39106 Magdeburg, Germany.

**Table 1.** Properties of brown coal coke and bituminous coal coke.

Fuel	Proximate analysis (wt.-%,ad)*				BET-A <sub>O</sub> (m <sup>2</sup> /g,dry)	HV (MJ/kg,ad)	Ultimate analysis (wt.-%,daf)*				
	H <sub>2</sub> O	Ash	FC*	VM*			C	H	O	N	S
Br.c.c.*	4.8	11.2	77.7	6.3	157	22.5	96.4	0.3	2.6	0.5	0.2
Bi.c.c.*	0.7	11.0	85.6	2.7	0.7	28.0	98.0	0.2	–	1.5	0.3

\* ad – air dry; daf – dry ash free; FC – fixed carbon; VM – volatile matter;



**Figure 1.**  $U_{eq}$ - $t$  curves of various samples of brown coal coke as result of conversion with four different gasification agents.

After a fuel sample is discharged into the fluidizing bed, its conversion commences immediately. The resulting decrease in gasification agent content is monitored by the GOP-generated equilibrium cell voltage. In case of gasification with air (Fig. 1a) a cell voltage signal  $|U_{eq}| \approx 350$  mV indicates stoichiometric combustion ( $\lambda = 1$ ). Signals of lower absolute values  $|U_{eq}| < 350$  mV refer to free molecular oxygen in the product gas ( $\lambda > 1$ ) while higher cell voltage values  $|U_{eq}| > 350$  mV specify the “common” gasification process ( $\lambda < 1$ ) [5]. The other three diagrams show characteristic  $U_{eq}$ - $t$  (gasification) curves depending on the gasification agent applied. For example, the 0.8 vol.-% oxygen content with agent carbon dioxide (Fig. 1b) explains shorter conversion periods compared with those from gasification with steam (Fig. 1c). Furthermore, it can be derived that with increasing CO<sub>2</sub> content compared to steam the conversion time decreases (Fig. 1d). The detailed description and interpretation of the curves with their sample mass and temperature dependencies is not the intention of this paper. It can be found in a former publication [9]. However, it can be generally stated that the GOP signal directly correlates with product gas composition and therefore quality.

With regard to each gasification agent a specific gasification model was developed to calculate effective reaction rate

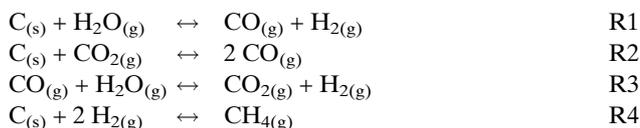
constants on the basis of GOP signals. Derivation and assumptions of such a model are explained by means of fuel gasification with the gas mixture carbon dioxide/oxygen and team (CS model).

### 3.2 Gasification Models for Estimating Effective Reaction Rate Constants and Activation Energies

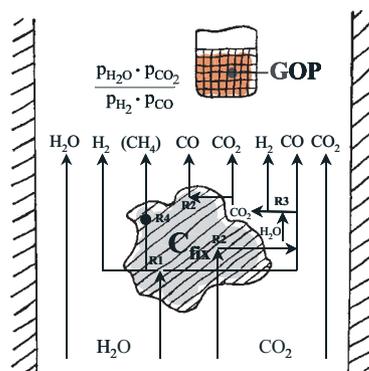
A gasification model connects the measured equilibrium cell voltage with a macrokinetic approach. First, a CS balance is performed because the fuel conversion process is continuously related to both gasification agents as main reaction components. Second, a simple kinetic expression is assumed to calculate the effective reaction rate constant on the basis of the CS conversion over time.

*CS balance:*

When carbon dioxide and steam pass a coke particle at a sufficient temperature (Fig. 2), the following reactions take place describing the process of fuel conversion in a simplified manner:



Together with fixed carbon the small amount of free molecular oxygen (0.8 vol.-%) contained in the gasification agent will instantly form either CO or CO<sub>2</sub>. Therefore, O<sub>2</sub> is indirectly implemented in this conversion scheme. Further-



**Figure 2.** Simplified scheme of a coke particle conversion by gasification.

more, the model will not consider CH<sub>4</sub> (R4) as this gas is only generated in an amount negligible for the redox potential [3]. These assumptions lead to the consequence that the product gas only consists of water gas components (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>). Because of the high reactor temperatures above 800 °C one can assume equilibrium conditions according to the homogeneous water gas reaction R3. These conditions are also valid for the redox potential at the measuring electrode of the GOP as it is directly arranged into the reaction zone. The quantitative correlation between the redox ratio and the GOP-provided cell voltage can be described by a special function derived from the classical Nernst equation (1) [8].

$$\frac{U_{eq}}{mV} = -1374 +$$

$$\left[ 0,403 + 0,0496 * \lg \left( \frac{p_{H_2O} * p_{CO_2}}{p_{H_2} * p_{CO}} \right) - 0,0496 * \lg p \right] * \frac{T}{K} \quad (1)$$

On the basis of this equation, considering further thermodynamic relationships for gasification with CO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) and H<sub>2</sub>O, their partial pressure sum,  $p_{CS} = p_{CO_2} + p_{H_2O}$ , can be derived [10]. This enables the derivation of the gasification curve (Fig. 3b) from the measured U<sub>eq</sub>-t curve (Fig. 3a).

In Fig. 3b the gasification curve is depicted in the dimension of concentration which runs identical to the corresponding partial pressure progress. A CS balance of the gasification reactor includes the calculation of the mole flow of CS at both inlet  $n_{CS(0)}$  and outlet  $n_{CS(t)}$  at time  $t$  under ideal gas conditions

$$\dot{n}_{CS(0)} \text{ [mol/h]} = \dot{V}_{in} / 22,4 * p_{CS(0)} \quad (2)$$

$$\dot{n}_{CS(t)} \text{ [mol/h]} = \dot{V}_{out} / 22,4 * p_{CS(t)} = (\dot{V}_{in} * b) / 22,4 * p_{CS(t)} \quad (3)$$

with  $\dot{V}$  volumetric flow rate, and  $b$  an extension factor taking into account the reaction volume change due to the gasification process. As both the heterogeneous water gas reaction R1 and the Boudouard reaction R2 cause a volume expansion,  $b$  in (3) is greater than 1 [10]. The temporal change in CS-amount inside the reactor may be written as

$$\frac{dn_{CS}}{dt} = \frac{\dot{V}_{in} * p_{CS(0)}}{22,4} - \frac{\dot{V}_{out} * p_{CS(t)}}{22,4} \quad (4)$$

Thus, by integrating Eq. (4) the CS amount consumed  $n_{CS(c)}$  over time (Fig. 3c) can be calculated by

$$n_{CS(c)} \text{ [mol]} = \frac{1}{22,4} \int_{t_0}^t (\dot{V}_{in} * p_{CS(0)} - \dot{V}_{out} * p_{CS(t)}) dt \quad (5)$$

which corresponds to area  $A$  located above the gasification curve (Fig. 3b). Finally, the reaction progress can be described by the CS conversion  $X$  with

$$X = n_{CS(c)} / n_{CS(0)} \quad (6)$$

where  $n_{CS(0)}$  represents the total CS amount consumed at the end of the gasification process, i.e. at time  $t_e$  (Fig. 3c).

*Macrokinetic approach:*

Previous experiments have shown that the decrease in the CS amount due to gasification can be expressed by a first-order rate equation [10]

$$-\frac{dn_{CS}}{dt} = k'_{eff} * n_{CS} \quad (7)$$

where  $k'_{eff}$  is an effective reaction rate constant (unit s<sup>-1</sup>), representing both the phenomena of mass transfer and chemical reaction kinetics under fluidized-bed conditions. The integrated form of Eq. (7)

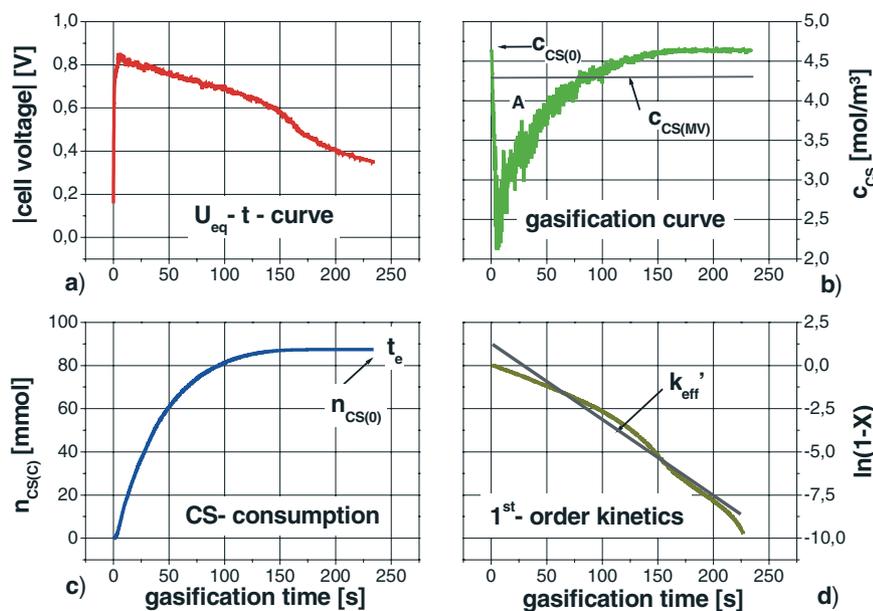


Figure 3. CS balance model (brown coal coke,  $m = 0.50$  g,  $T_{FB} = 1050$  °C).

**Table 2.** Effective reaction rate constants –  $k_{eff}$  [ $s^{-1}$ ].

$T_{FB}$	$O_2/N_2$		$CO_2(O_2)$ Br.c.c.	$CO_2(O_2)/H_2O(g)$ Br.c.c.				$H_2O(g)$ Br.c.c.
	Bi.c.c.	Br.c.c.						
	Air	Air	1	2/1	1/1	1/2	1/5	1
850 °C	–	0.031	–	–	–	–	–	0.001
900 °C	–	0.039	0.006	–	–	–	–	0.003
950 °C	0.027	0.046	0.014	0.011	0.010	0.009	0.008	0.008
1000 °C	0.038	0.057	0.031	0.022	0.021	0.020	0.020	0.019
1050 °C	–	–	0.054	0.051	0.049	0.046	0.042	0.040

\*  $T_{FB}$  – fluidized-bed temperature

**Table 3.** Overall activation energy –  $E_A$ .

Gasific. agent	Fuel	T [°C]	$E_A$ [kJ/mol]	Author
$O_2/N_2$ – Air	brown coal coke	850–1000	48.8	Schotte <i>et al.</i>
	bitum. coal coke	950–1000	88.5	Schotte <i>et al.</i>
	brown coal coke	900–1050	191	Schotte <i>et al.</i>
$CO_2(O_2)$	bitum. coal coke	900–1200	222	Salatino <i>et al.</i> [12]
	9 diff. coals	900–1250	160–260	Ren <i>et al.</i> [13]
	2 cokes	880–940	210–250	Robinson; Harris[2]
	brown coal	450–700	209	Wiebe [14]
$H_2O(g)$	brown coal coke	850–1050	227	Schotte <i>et al.</i>
	2 cokes	840–900	210–250	Robinson; Harris[2]
	brown coal	450–700	185	Wiebe [14]
	8 diff. bio fuels	800–950	160–210	Hahn [15]
	xylite	700–1000	195	Geyer [16]
$CO_2(O_2)/2/1$	brown coal coke	950–1050	206	Schotte <i>et al.</i>
$H_2O(g): 1/1$	brown coal coke	950–1050	213	Schotte <i>et al.</i>
	brown coal coke	950–1050	219	Schotte <i>et al.</i>
	brown coal coke	950–1050	223	Schotte <i>et al.</i>

$$\ln \frac{n_{CS(t)}}{n_{CS(0)}} = -k'_{eff} * t \quad (8)$$

in connection with the CS balance

$$n_{CS(t)} = n_{CS(O)} - n_{CS(C)} \quad (9)$$

and the already introduced CS conversion  $X$  lead to formula (10) (Fig. 3d)

$$\ln(1 - X) = -k'_{eff} * t \quad (10)$$

Thus, in case of first-order kinetics, as assumed in Eq. (7), the plot of  $\ln(1-X)$  against time  $t$  should give a straight line with  $k'_{eff}$  derivable from its slope (Fig. 3d). To get comparable results when using different sample weights, the  $k'_{eff}$  values are

finally referred to the averaged CS concentration  $c_{CS(MV)}$  available for sample conversion during the entire gasification time (Fig.3b):

$$k_{eff} = k'_{eff} * \frac{c_{CS(0)}}{c_{CS(MV)}} \quad (11)$$

*Results – Effective reaction rate constant and overall activation energy:*

By adapting the gasification model to all four gasification agents effective reaction rate constants were calculated (Tab. 2). Except the gasification with air, all results only refer to brown coal coke. Lowest reaction rate values for brown coal coke were obtained with steam as gasification agent, highest values with air. A transition is formed by the gasification agent  $CO_2/O_2$  and its mixture with  $H_2O$ . Comparing the two fuels shows that bituminous coal coke converses significantly slower than brown coal coke. This fact corresponds with the difference of BET-surface values (Tab. 1).

For estimating the overall activation energy  $E_A$  the resulting  $k_{eff}$  values were plotted logarithmically versus the reciprocal gasification temperature in a typical Arrhenius diagram. These results are summarized in Tab. 3 in comparison to the literature. The derived  $E_A$  values indicate a gasification conversion controlled by chemical reaction alone throughout the studied fuel-gas combinations, except the gasification with air. Thus, they can be regarded as true values. In the case of gasification with air, the  $E_A$  values are considered to be apparent values as they comprise both chemical reaction and mass transfer (pore diffusion) phenomena [11]. As shown in Tab. 3, the results obtained fit well comparable studies described in the literature.

## 4 Conclusions

Generally applied in oxidizing atmospheres, the gaspotentiometric method also proved to be suitable for analyzing conversion processes by gasification and estimating fuel-specific characteristics in reducing environments. Adapted to the gasification agent (air,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , gas mixture), specially derived gasification models allow to calculate fuel specific gasification parameters, like effective reaction rate constant and overall activation energy, upon GOP signals.

Received: July 25, 2002 [CET 1667]

## References

- [1] K. H. van Heek, *Fuel* **2000**, 79, 1.  
[2] D. G. Roberts, D. J. Harris, *Energy & Fuel* **2000**, 14, 483.  
[3] H. Lorenz, K. Tittmann, L. Sitzki, S. Trippler, H. Rau, *Fresen. J. Anal. Chem.* **1996**, 356, 215.  
[4] E. Schotte, H. Lorenz, H. Rau, *11<sup>th</sup> VDI Conf. Report* **2000**, C6, 1.  
[5] H. Lorenz, H. Rau, *Fuel* **1998**, 77, 127.  
[6] H.-H. Möbius, T. Handler, *Keramische Zeitschrift* **1998**, 50, 918.  
[7] H. Lorenz, E. Schotte, S. Trippler, H.- Rau, *Proc. of the 28<sup>th</sup> ISOC* **2000**.  
[8] H. Rau, *Habilitation Thesis*, University Magdeburg (Germany) **1984**.  
[9] E. Schotte, H. Lorenz, H. Rau, *Proc. of the 20<sup>th</sup> ICCS* **2001**.  
[10] E. Schotte, *Ph. D. Thesis*, University Magdeburg (Germany) **2002**.  
[11] N. M. Lauredeau, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1978**, 4, 221.  
[12] P. Salatino, O. Senneca, M. Sabato, *Energy & Fuels* **1999**, 13, 1154.  
[13] J. Ren, W. Zhao, S. Liu, J. Ye, K. Xie, *Proc. of the 17<sup>th</sup> IPCC* **2000**, 2185.  
[14] C. Wiebe, *Ph. D. Thesis*, RWTH Aachen (Germany) **1995**.  
[15] W. Hahn, *Ph. D. Thesis*, RWTH Aachen (Germany) **1994**.  
[16] J. Geyer, *Ph. D. Thesis*, University Dresden (Germany) **1985**.

# Enantiomeric Mandelic Acid System—Melting Point Phase Diagram and Solubility in Water

Heike Lorenz,<sup>\*,†</sup> Dragomir Sapoundjiev,<sup>†,‡</sup> and Andreas Seidel-Morgenstern<sup>†,‡</sup>

Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Sandtorstrasse 1, D-39106 Magdeburg, Germany, and Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, D-39106 Magdeburg, Germany

A systematic study of the binary melting point phase diagram and ternary solubility phase diagram of the enantiomeric mandelic acid species in water has been undertaken. The melting point phase diagram of the system (+)-/(-)-mandelic acid was determined by means of thermal analysis. In agreement with previous observations mandelic acid was found to belong to the compound forming systems. The solubilities of three fixed enantiomeric mixtures in water (pure enantiomer, racemic, and eutectic compositions) were measured in the temperature range between 0 °C and >90 °C. The results revealed that the solubility is strongly affected by temperature in a medium-temperature range. The ideal solubility curves of the three enantiomeric mixtures were calculated and the activity coefficients derived. An empirical three-step model is suggested to describe these activity coefficients.

## Introduction

Chiral compounds have a broad application as drugs and are relevant for the pharmaceutical industry. The increasing demands for enantiopure pharmaceuticals require efficient methods to separate the racemic mixtures that are the common product of chemical synthesis. Enantioselective crystallization from solution is considered to be a suitable approach for separation of systems forming conglomerates or systems already enriched in one enantiomer. With this background, the study of the fundamental thermodynamic parameters of relevant chiral substances is of special interest for design and optimization of crystallization processes.

Racemic mandelic acid is applied in different esterified forms (mandelates) as a pharmaceutical component because of its analgesic, antirheumatic, and spasmolytic effects (e.g., Spasmocyclon, Mandropine).<sup>1</sup> The (+)- and (-)-enantiomers of mandelic acid are widely used as resolving agents in enantioseparation of various other racemates (via salt formation).

However, only limited thermodynamic data of mandelic acid are available, and they are partly inconsistent. Measurements of melting points in the binary (+)-/(-)-mandelic acid system are reported by Angus and Owen,<sup>2</sup> referring to further values from Centnerszwer<sup>2</sup> and Adriani.<sup>2</sup> More recent pure component data are given by Leclercq et al.<sup>3</sup> and Li et al.<sup>4</sup> Solubility data of pure enantiomeric and racemic mandelic acid in water have been published by Angus and Owen,<sup>5</sup> Stephen and Stephen,<sup>6</sup> and Nishiguchi et al.<sup>7</sup>

In the present work, the results of a systematic study of solid–liquid equilibria of mandelic acid are reported. At first the melting equilibria in the binary system (+)-mandelic acid/(-)-mandelic acid were determined experimentally. Subsequently, solubility equilibria in ternary (+)-mandelic acid/(-)-mandelic acid/water mixtures were

measured. The results are compared to literature data, and the deviation from ideal solution behavior is discussed.

## Experimental Section

**Substances.** The chiral substances used were DL-mandelic acid (Merck, >99%), *S*-(+)-mandelic acid (Aldrich, 99%), and *R*-(-)-mandelic acid (Merck, >99%). The water was deionized.

**Melting Point Phase Diagram.** To determine the phase diagram of the mandelic acid enantiomers, a heat flux calorimeter of the Calvet type (differential scanning calorimeter DSC 111, Setaram, France) was used. Temperature calibration took place regularly using the melting temperatures of highly pure indium, tin, and lead in a medium-temperature range, and aluminum and water for high and low temperatures, respectively. All measurements were carried out at a heating rate of 0.5 K/min. A continuous purge gas flow of about 8 mL/min pure helium (99.999%) was used. Measurement samples were between 8 and 20 mg. The enantiomeric mixtures were prepared by previously weighing and mixing larger samples of the pure enantiomers and crushing them together in a mortar. Measurements using different samples of the same mixture confirmed sufficient mixing. The resolution of the analytical balance was 0.001 mg.

The reproducibility of the DSC technique was determined by repeating measurements of different samples of the pure enantiomer and the racemate. The error in the determination of the melting temperature was  $\pm 0.24$  K (i.e.,  $< \pm 0.2\%$  in the temperature range applied); the error in measuring the melting enthalpy was below  $\pm 1.4\%$ . The latter one is related to a significant decomposition of mandelic acid during melting, making it impossible to measure a “true” melting enthalpy. The decomposition process affects the entire melting peak but only slightly affects the onset temperature used for determination of the melting point. A coupled thermogravimetry–DSC experiment using a TG-DSC 111 unit (Setaram, France) showed a mass loss of 2.8 mass % of the mandelic acid sample until melting was completed under the conditions mentioned

\* E-mail: lorenz@mpi-magdeburg.mpg.de. Fax: +49 391 6110 524.

<sup>†</sup> Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme.

<sup>‡</sup> Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

**Table 1. Error Analysis of the Classical Isothermal Method for Solubility Determination ( $n$ , number of experiments; s.d., standard deviation;<sup>a</sup> error, error of solubility data)**

$t/^\circ\text{C}$	$n$	s.d.	error/%
25	9	0.23	1.34
40	10	1.23	2.40

$$^a \text{ s.d.} = \left[ \left( \sum X_i^2 - \frac{1}{n} (\sum X_i)^2 \right) / (n-1) \right]^{1/2}$$

above. This error must be kept in mind when evaluating the data presented below.

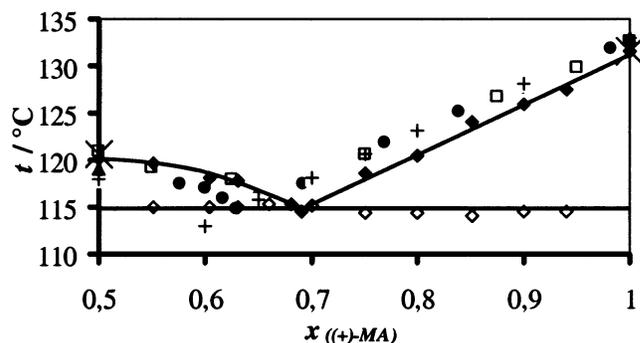
**Solubility Measurements.** Solubility data in water were obtained by means of two different techniques: a classical isothermal method in an equilibrium apparatus for measuring solubilities in the entire ternary system and a nonisothermal DSC method for measuring solubilities of the pure enantiomers and the racemic mandelic acid only. Measurements were performed in the temperature range between 0 °C and >90 °C.

The DSC technique applies the heat effect caused by the dissolution of a definite amount of solute. A solute/solvent mixture of known composition with an excess of undissolved solute is subjected to a linear heating program. If the heating rate is low enough to ensure equilibrium conditions, the solubility temperature can be derived from the resulting heat flow–temperature curve. Samples used were between 50 mg and 110 mg in 150  $\mu\text{L}$  gastight stainless steel crucibles. The optimal heating rate was 1 K/min. More detailed information about the method has been published previously.<sup>8</sup>

For solubility determinations using the classical isothermal method, measurements in a solubility apparatus were made. The experimental setup consisted of a thermostated double or triple walled glass apparatus, where a vial with the mixture to be studied was placed. The temperature of the mixture was measured with a Pt-100 resistance thermometer (resolution 0.01 K, uncertainty 1/3 DIN). The preparation of the sample included putting water with a syringe (2–10 mL) into the vial and adding a weighed amount of the mandelic acid mixture. The sample was first heated to a temperature approximately 4 K above the desired value, held at that temperature until just single crystals remained in the solution, and, subsequently, cooled to the equilibrium temperature. Afterward, the solution was electromagnetically stirred for 5–6 h at constant temperature (within  $\pm 0.05$  K). In a separate preliminary experimental study, this was found sufficient for the establishment of solid–liquid equilibrium. For analysis the saturated solution was filtered (thermostated glass filter P16, max. pore width 10–16  $\mu\text{m}$ ) and samples of 2–3 mL were withdrawn from the clear solution into two flasks for double analysis. The mass of the samples,  $m_{\text{sol}}$ , and, after completely removing the solvent in a rotary evaporator, the mass of the remaining solid,  $m_{\text{dr}}$ , were determined. Its enantiomeric composition was analyzed by HPLC (Column: 250 mm  $\times$  4.6 mm Chirobiotic T, 5  $\mu\text{m}$ , Astec/USA. Eluent: 1% TEAA/methanol (80/20, v/v). pH = 4). The solubility,  $S$ , expressed in mass percent (mass %), is then given by

$$S = 100(m_{\text{dr}}/m_{\text{sol}}) \quad (1)$$

To evaluate the error of the solubility data obtained with the isothermal method, repeated measurements were made at temperatures of 25 °C and 40 °C using racemic mandelic acid. Results are shown in Table 1.

**Figure 1.** Binary melting point phase diagram of the mandelic acid enantiomers:  $\blacklozenge$ ,  $t_m$  present work;  $\diamond$ ,  $t_{eu}$  present work;  $\bullet$ , Angus/Owen;<sup>2</sup>  $+$ , Adriani;<sup>2</sup>  $\square$ , Centnerszwer;<sup>2</sup>  $\blacktriangle$ , Leclercq et al.;<sup>3</sup>  $\times$ , Li et al.<sup>4</sup> (lines are guides to the eye).**Table 2. Solidus and Liquidus Temperature,  $t_{eu}$  and  $t_m$ , in the Melting Point Phase Diagram of Mandelic Acid as a Function of the (+)-Mandelic Acid Mole Fraction,**

$x_{(+)-MA}$					
$x_{(+)-MA}$	$t_{eu}/^\circ\text{C}$	$t_m/^\circ\text{C}$	$x_{(+)-MA}$	$t_{eu}/^\circ\text{C}$	$t_m/^\circ\text{C}$
1.0000		131.5	0.6310	115.0	117.8
0.9406	114.5	127.5	0.6050	115.1	118.2
0.9002	114.6	126.0	0.5514	115.0	119.7
0.8504	114.1	124.0	0.5000		120.2
0.7997	114.3	120.5	0.4000	114.6	118.2
0.7508	114.4	118.6	0.3192		114.4
0.7008	115.2	ncd <sup>a</sup>	0.3096	115.2	ncd
0.6902		114.6	0.1994	115.1	120.5
0.6807		115.2	0.0000		131.6
0.6604	115.2	ncd			

<sup>a</sup> ncd = not clearly determinable.

**Table 3. Melting Enthalpy,  $\Delta_{\text{fus}}H$ , of the Mandelic Acid Enantiomers, the Racemic Mandelic Acid, and the Eutectic Mixture in kJ/mol (Present Work and Literature Data)**

	enantiomer	racemic compound	eutectic mixture
present work	24.5	25.6	24.9
Leclercq et al. <sup>3</sup>	26.4	25.1	
Li et al. <sup>4</sup>	25.7	26.8	

## Results and Discussion

**1. Binary Melting Point Phase Diagram.** Tables 2 and 3 contain the results of DSC measurements using mandelic acid mixtures of different enantiomeric composition. Solidus and liquidus temperatures ( $t_{eu}$  and  $t_m$ ) were determined from the extrapolated onset temperature of the eutectic effect and the peak temperature of the subsequent dissolution effect of the excess component in the melt. The resulting melting point phase diagram, reduced to the range between the racemic composition ( $x_{(+)-MA} = 0.5$ ) and the (+)-enantiomer ( $x_{(+)-MA} = 1$ ), is shown in Figure 1. The symmetry of the diagram around the racemic composition was confirmed by additional data ( $x_{(+)-MA} < 0.5$ ) included in Table 2.

The presence of an eutectic at an intermediate composition and the rounded shape of the liquidus curve at the racemic composition indicate that the mandelic acid enantiomers form a 1:1 compound in the solid state, which dissociates in the liquid (melt) phase. As derivable from data in Table 2, the exact eutectic composition was difficult to access. Sharp melting effects characterizing the eutectic were obtained at enantiomeric compositions of 0.6807, 0.6902, and 0.3192. The heat flow curves measured for mixtures of composition  $0.68 \pm 0.02$  (or  $0.32 \pm 0.02$ ) could not be resolved to estimate the liquidus temperature (which

**Table 4. Solubility,  $S$ , of the Mandelic Acid Enantiomer, the Racemic Compound, and the Eutectic Composition in Water**

$t/^\circ\text{C}$	(+)-enantiomer		racemic compound		eutectic <sup>b</sup>	
	$S/\text{mass \%}$	Tech <sup>a</sup>	$S/\text{mass \%}$	Tech	$S/\text{mass \%}$	Tech
0.00	4.94	1	6.91	1	8.62	1
5.00	5.42	1	8.10	1	9.28	1
10.00	6.30	1	9.32	1	10.81	1
15.00	7.40	1	10.70	1	13.30	1
18.94			15.29	2		
20.00	8.44	1	13.30	1	15.63/15.81 <sup>c</sup>	1
25.00	9.94	1	17.20	1	22.20/21.70 <sup>c</sup>	1
29.53			20.25	2		
30.00	11.90	1	24.79	1	33.90/34.10 <sup>c</sup>	1
33.30			30.60	2		
35.00	15.83	1	36.20	1	48.50/48.90 <sup>c</sup>	1
35.73			42.91	2		
40.00	22.56	1	51.33	1	60.18	1
42.50			60.11	2		
45.00	35.30	1				
47.30			62.32	2		
50.00	49.19	1	68.47	1	73.76	1
50.80	40.07	2				
52.80			69.14	2		
55.50	60.32	2				
60.00	66.90	1	78.75	1	80.47	1
61.80			78.44	2		
74.10	80.00	2	88.18	2		
80.20			90.36	2		
97.00	88.63	2				
99.00	90.06	2				

<sup>a</sup> Technique: 1, classical isothermal method; 2, DSC method.

<sup>b</sup> Eutectic composition:  $x_{(+)\text{-MA}} = 0.69$ . <sup>c</sup> Eutectic composition:  $x_{(+)\text{-MA}} = 0.31$ .

is related to the instruments time constant). The position of the eutectic was found previously to vary between  $x = 0.6$  and  $x = 0.7$ .<sup>9</sup> The presence of partial miscibility in the solid state (formation of a solid solution close to the mandelic acid enantiomers) could be excluded by means of a Tammann plot not presented here. The results obtained for the melting point phase diagram are in good agreement with data published by Li et al.<sup>4</sup> but show deviations from older data reported by Angus and Owen<sup>2</sup>. However, except for the case of one point measured by Adriani,<sup>2</sup> this deviation is within  $\pm 3$  K.

Table 3 contains melting enthalpies determined for the enantiomer, the racemic compound and the eutectic mixture of mandelic acid along with literature values. When comparing these data, the thermal instability of mandelic acid during melting has to be taken into account. The extent of decomposition depends on the duration of thermal treatment in the experiments performed.

## 2. Solubility of the Mandelic Acid Species in Water.

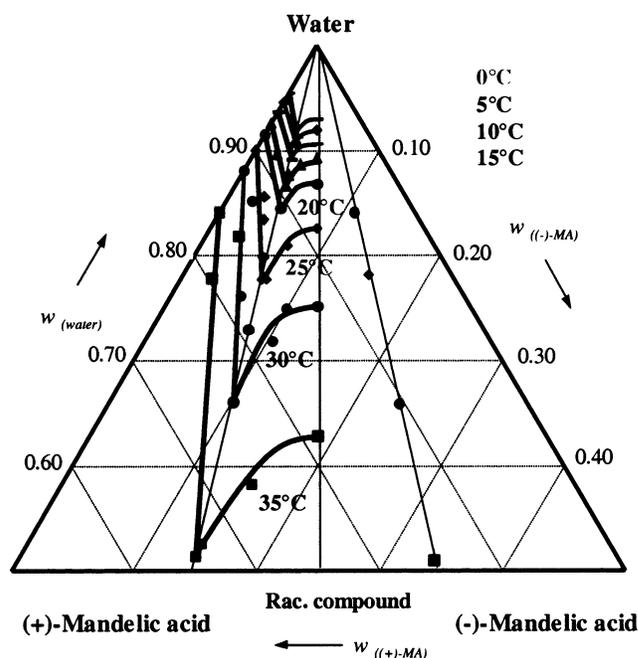
Experimental data for solubility obtained in this work are summarized in Tables 4 and 5. According to their relevance, mainly three typical enantiomeric mixtures of mandelic acid in water were studied—the enantiomer, the racemic compound, and the eutectic mixture. The appropriate solubility data are given in Table 4. Table 5 contains data for mixtures with deviating compositions.

The resulting ternary phase diagram of the mandelic acid enantiomers in water is presented in Figure 2. As expected, the diagram shows mirror image symmetry with respect to the racemic axis. Solubility isotherms having the same shape as the liquidus curves in the melting point phase diagram independently confirm the compound-forming character of mandelic acid. The composition of the eutectic in the binary (+)-/(-)-mandelic acid system is not affected by the presence of the solvent (ideal behavior); that

**Table 5. Solubility,  $S$ , of Further Mixtures of the Mandelic Acid Enantiomers in Water<sup>a</sup>**

$t/^\circ\text{C}$	$S/\text{mass \%}$	$W_{(\text{water})}$	$W_{((-)\text{-MA}}$	$W_{((+)\text{-MA})}$
15	10.30	0.897	0.019	0.084
	12.30	0.877	0.038	0.085
	11.30	0.887	0.043	0.070
25	14.30	0.857	0.029	0.114
	16.50	0.835	0.039	0.126
	20.10	0.799	0.057	0.144
	22.20	0.778	0.066	0.156
	19.00	0.810	0.071	0.119
30	14.80	0.852	0.021	0.127
	23.80	0.762	0.057	0.181
	27.00	0.730	0.079	0.191
	28.10	0.719	0.104	0.177
	25.00	0.750	0.100	0.150
35	18.10	0.819	0.027	0.154
	22.10	0.779	0.025	0.196
	47.30	0.527	0.142	0.331
	41.70	0.583	0.155	0.262

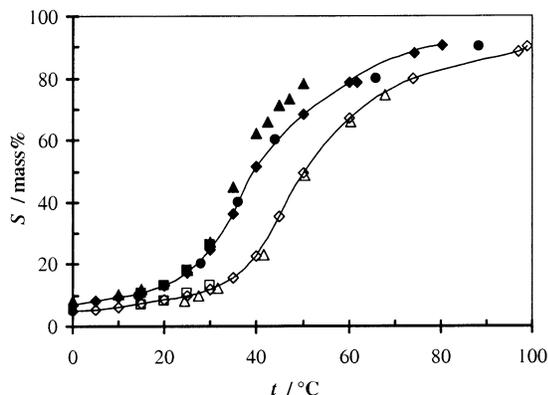
<sup>a</sup> The composition of the ternary mixtures is given in weight fraction,  $w_{(i)}$  (technique: classical isothermal method).



**Figure 2.** Ternary phase diagram of the mandelic acid enantiomers in water including solubility isotherms for  $w_{(+)\text{-MA}}$  and  $w_{(-)\text{-MA}} \leq 0.5$  (axes in weight fraction; lines are guides to the eye).

is, the enantiomeric composition of the monovariant “eutectic curve” in the ternary system (characterizing an invariant (doubled saturated) solution at constant temperature) remains unchanged. The obtained values of approximately 0.69 and 0.31 correspond to literature data.<sup>7</sup>

Solubilities of racemic and pure enantiomeric mandelic acid as a function of temperature are presented in Figure 3. The solubility curves increase steadily with temperature, exhibiting a steep slope in the medium-temperature range between approximately 30 and 50 °C for the racemic compound and between approximately 40 and 60 °C for the enantiomer. The results are in good agreement with literature. However, there is a discrepancy to the higher racemate solubility data from Angus and Owen<sup>5</sup> above 35 °C, which cannot be explained. Recently, Profir and Rasmuson<sup>11</sup> discussed the possible existence of a metastable mandelic acid conglomerate, which might account for higher solubility.



**Figure 3.** Solubility,  $S$ , of racemic mandelic acid (rac) and (+)-mandelic acid in water as a function of temperature:  $\blacklozenge$ , rac, present work;  $\diamond$ , (+)-MA, present work [ $t \leq 60$  °C, classical method;  $t > 60$  °C, DSC method];  $\blacktriangle$ , rac, Angus/Owen;<sup>5</sup>  $\triangle$ , (+)-MA, Angus/Owen;<sup>5</sup>  $\blacksquare$ , rac, Nishiguchi et al.;<sup>7</sup>  $\square$ , (+)-MA, Nishiguchi et al.;<sup>7</sup>  $\bullet$ , rac, Rauls<sup>10</sup> (lines are guides to the eye).

**3. Estimation of Activity Coefficients.** In an equilibrated saturated solution, the chemical potential of the solute in solution is equal to that of the solute in the pure solid state. As a suitable standard state, the solute as a pure subcooled liquid at the same temperature as that of the solution in question can be chosen. On the basis of classical thermodynamics, the activity of the dissolved solid ( $a_s$ ) can be expressed by<sup>12</sup>

$$\ln a_s = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT} \left( \frac{T}{T_m} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \left( \frac{T}{T_m} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T}{T_m} \quad (2)$$

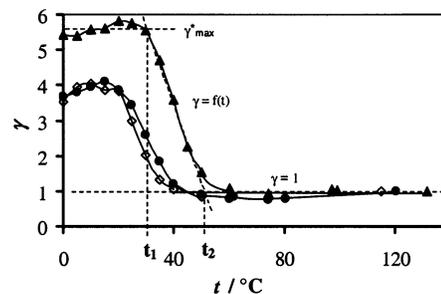
where  $\Delta_{\text{fus}}H$  is the enthalpy of fusion at the melting temperature  $T_m$ ,  $R$  is the universal gas constant, and  $\Delta c_p$  is the difference in the heat capacities ( $\Delta c_p = c_{p,\text{liquid}} - c_{p,\text{solid}}$ ). The three terms on the right-hand side of eq 2 are not equally relevant. The first term is dominant whereas the other two terms tend to compensate each other, particularly when  $T$  approaches  $T_m$ . Therefore, in many cases it is sufficient to consider only the term which includes  $\Delta_{\text{fus}}H$  and to neglect the  $\Delta c_p$ -containing terms. Jacques et al.<sup>13</sup> determined, for example, the liquidus curves in the binary system of the hydrobenzoin enantiomers both including and neglecting the heat capacity terms. The deviation of the melting temperature was 1.5 K at the eutectic and clearly smaller at high enantiomeric purities.

Thus, eq 2 can be rewritten in the often used simplified form

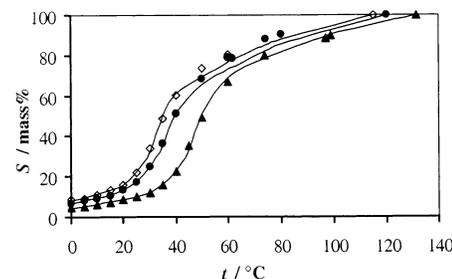
$$a_s = \exp \left[ \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT} \left( \frac{T}{T_m} - 1 \right) \right] = x_s \gamma \quad (3)$$

where  $x_s$  is the mole fraction of the solute in the solution at saturation temperature  $T$  and  $\gamma$  is the activity coefficient quantifying the real behavior of the system. For  $\gamma = 1$ , eq 3 allows to calculate the ideal solubility curve as a function of temperature using only the values for  $\Delta_{\text{fus}}H$  and  $T_m$ . The activity coefficient  $\gamma$  for a real solution can be determined by comparing the ideal and the experimentally observed solubility data.

In Figure 4 activity coefficients calculated for (+)-mandelic acid, the racemic compound, and the eutectic mixture in water are presented as a function of temperature. In each case, the temperature dependency of  $\gamma$  can be described by three characteristic regions. Since it is not



**Figure 4.** Activity coefficients,  $\gamma$ , versus temperature:  $\blacktriangle$ , (+)-MA;  $\bullet$ , rac MA;  $\diamond$ , eutectic mixture (lines are guides to the eye).



**Figure 5.** Calculated and experimentally determined solubility data of mandelic acid species in water:  $\blacktriangle$ , (+)-MA, exp;  $\bullet$ , rac MA, exp;  $\diamond$ , eutectic mixture, exp; lines, empirical model.

**Table 6. Empirical Three-Step Model for Describing the Activity Coefficients in the Ternary System of the Mandelic Acid Enantiomers in Water**

substance	$t_1/$ °C	$t_2/$ °C	$t < t_1$	$t_1 < t < t_2$	$t > t_2$
(+)-MA	30	52	$\gamma^*_{\text{max}} = 5.59$	$\gamma = -0.2083t + 11.861$	$\gamma = 1$
rac compd	20	41	$\gamma^*_{\text{max}} = 3.89$	$\gamma = -0.1381t + 6.7279$	$\gamma = 1$
eutectic	20	37	$\gamma^*_{\text{max}} = 3.85$	$\gamma = -0.1697t + 7.2091$	$\gamma = 1$

the intention of this paper to analyze the activity coefficients in detail, here only a simple empirical three-step model for correlating these coefficients is suggested. For the three temperature regions, separated by  $t_1$  and  $t_2$ , different  $\gamma = f(t)$  functions can be used for the three characteristic enantiomeric compositions. At low temperatures ( $t < t_1$ ), the activity coefficient is maximum and approximately constant,  $\gamma = \gamma^*_{\text{max}}$ . Between  $t_1$  and  $t_2$ , the activity coefficient decreases almost linearly with temperature, and at high temperatures ( $t > t_2$ ), ideal behavior is observed, that is,  $\gamma = 1$ . The corresponding relationships are given in Table 6.

In Figure 5 the solubilities calculated by means of the described empirical model are compared with the experimental values. As can be seen, the agreement is satisfying in the entire temperature range with the best results for the enantiomer. The average errors of the solubilities were found to be 2.1% for the enantiomer, 3% for the racemic compound, and 3.2% for the eutectic mixture.

## Literature Cited

- (1) Elvers, B., Ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; VCH: Weinheim, 1989.
- (2) Angus, W. R.; Owen, R. P. The Stability of Racemates. Mandelic Acid and Some of its Derivatives. *J. Chem. Soc.* **1943**, 227–230.
- (3) Leclercq, M.; Collet, A.; Jacques, J. Etude des melanges d'antipodes optiques-XII; Mesure de la stabilite des racemiques vrais. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 821–828.
- (4) Li, Z. J.; Zell, M. T.; Munson, E. F.; Grant, D. J. W. Characterization of Racemic Species of Chiral Drugs Using Thermal Analysis, Thermodynamic Calculation, and Structural Studies. *J. Pharm. Sci.* **1999**, *88*, 337–346.
- (5) Angus, W. R.; Owen, R. P. Aqueous Solubilities of r- and l-Mandelic Acids and Three O-Acyl-r-mandelic Acids. *J. Chem. Soc.* **1943**, 231–232.

- (6) Stephen, H., Stephen, T., Eds. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Pergamon Press: Oxford–London–New York–Paris, 1963.
- (7) Nishiguchi, N.; Moritoki, M.; Shinohara, T.; Toyokura, K. In *Separation and purification by crystallisation*; Botsaris, G. D., Toyokura, K., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1997; pp 73–82.
- (8) Lorenz, H.; Seidel-Morgenstern, A. Binary and ternary phase diagrams of two enantiomers in solvent systems. *Thermochim. Acta* **2002**, *382*, 129–142.
- (9) Fouquey, C.; Leclercq, M. Détermination de la pureté optique d'un corps cristallin par calorimétrie-II; Validité de la méthode et précision des résultats. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5637–5651.
- (10) Rauls, M. (BASF Ludwigshafen, Germany). Personal information, 2000.
- (11) Profir, V.; Rasmuson, Å. C. In *BIWIC 2001, 8th International Workshop on Industrial Crystallisation*; Jansens, P., Kramer, H., Roelands, M., Eds.; Delft University of Technology: Delft, The Netherlands, 2001; pp 71–73.
- (12) Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 1986.
- (13) Jacques, J.; Collet, A.; Wilen, S. H. *Enantiomers, Racemates, and Resolutions*; Krieger Publishing: Florida, 1994.

Received for review April 4, 2002. Accepted June 26, 2002. The authors gratefully acknowledge the financial support of BMBF, Graduiertenförderung Sachsen/Anhalt, "Kompetenznetz Verfahrenstechnik Pro 3", and Fonds der Chemischen Industrie.

JE0200620

# Solubility Equilibria in Chiral Systems and Their Importance for Enantioseparation

By Heike Lorenz\*, Dragomir Sapoundjiev, and Andreas Seidel-Morgenstern

Ternary solubility equilibria are studied for three chiral systems in various aqueous and nonaqueous solvents. The chosen systems were a pharmaceutical intermediate, threonine and mandelic acid. Measured solubility data are presented and the nature of the ternary solubility phase diagrams is described. On this basis possible procedures for a crystallization based enantioseparation are derived. Also, the impact of solubility equilibria on the resolution of racemates by liquid chromatography is analyzed and discussed for the systems under investigation. Finally, a hybrid approach coupling both separation techniques for an efficient chiral resolution is demonstrated by means of the fundamental solubility phase diagrams.

## 1 Introduction

Increasing purity requirements on optically active substances, e.g., in the pharmaceutical industry, demand efficient enantioseparation methods. Under certain circumstances (for conglomerate forming chiral systems and partially enantiomerically enriched solutions) crystallization techniques are the method of choice as they are usually connected with comparatively low expenses and simple process equipment technology. However, design and optimization of a certain enantioselective crystallization process from solution require detailed knowledge of the fundamental solid-liquid equilibria (SLE) in the appropriate ternary system of two enantiomers in a solvent. Mostly these data are not available for chiral systems, particularly in the stage of screening different solvents or solvent mixtures.

SLE-data are also of importance in designing racemate resolution by liquid chromatography, a method frequently applied for producing enantiopure drugs in the pharmaceutical industry. The usually significant difference in solubilities of the racemic mixture in the feed and the enantiomers to separate, as well as possible variations in the eluent composition (e.g., in gradient elution processes) may lead to blocking of the column by crystallization on the chiral stationary phase. Low solubilities of the substance to be resolved in the chromatographic eluent often increase this risk.

Furthermore, solubility phase diagrams provide fundamental parameters to design a hybrid process of chromatography and crystallization allowing for higher overall productivities. This attractive concept was proposed recently [1].

In this paper solubility equilibria of different chiral systems in various solvents are studied. At first, experimentally determined ternary solubility phase diagrams for selected chiral systems are presented and their impact on enantioselective

crystallization processes is described. Then the importance and application of SLE-data for designing chromatographic processes are depicted. Finally, enantioseparation using the hybrid process coupling both separation operations is explained on the basis of the ternary solubility diagrams.

## 2 Experimental

Three different chiral systems in various aqueous and nonaqueous solvents were studied. The first system is a pharmaceutical intermediate, compound A (chemical name and structure are not relevant for this study), in acetonitrile as solvent. Then the amino acid threonine in water and water/ethanol mixtures has been considered. The third chiral system is mandelic acid (MA) in two solvents – water and a buffered chromatographic eluent.

Tab. 1 summarizes the chiral systems, the solvents and the temperature range covered in the solubility determination.

**Table 1.** Substances used for solubility determination and temperature range studied.

Chiral system	Solvent	Temperature range
compound A (+)-A; (-)-A	acetonitrile	10–40 °C
threonine L-Thr; D-Thr; DL-Thr	water/ethanol = 40/60; 60/40; 80/20; 100/0	10–40 °C
mandelic acid (-)-R-MA; (+)-S-MA; RS-MA	water eluent [0.05 mol/L NH <sub>4</sub> Ac/ acetonitrile = 95/5 (v/v); pH = 3 (HAc)]	0–60 °C 5–60 °C

Solubility measurements were performed by means of a classical isothermal method based on analyzing the liquid and solid phases of an isothermally equilibrated saturated solution. A detailed description of the applied technique is given in a previous article [2]. The solute content was determined gravimetrically (evaporation of the solvent), the appropriate enantiomeric composition was measured by means of chiral HPLC using a HP 1100 unit. For compound A a Chiralpak AS column (Daicel/Japan) in pure acetonitrile as eluent was used. MA and threonine solutions were analyzed on a Chirobiotic T column (Astec/USA) in the eluents 1 %

[\*] Dr. rer. nat. H. Lorenz (author to whom correspondence should be addressed, e-mail: lorenz@mpi-magdeburg.mpg.de), Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Sandtorstraße 1, D-39106 Magdeburg, Germany; Dipl.-Ing. D. Sapoundjiev, Otto-von-Guericke-Universität, PSF 4120, D-39016 Magdeburg, Germany; Prof. Dr.-Ing. A. Seidel-Morgenstern, Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Sandtorstraße 1, D-39106 Magdeburg, and Otto-von-Guericke-Universität, PSF 4120, D-39016 Magdeburg, Germany.

TEAA/methanol (80/20, v/v), pH=4 and water/ethanol (60/40, v/v), respectively.

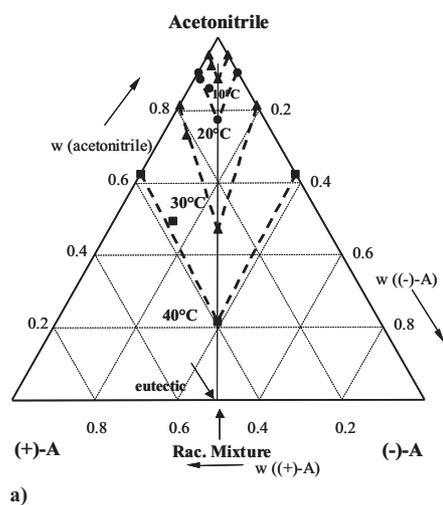
### 3 Solubility Equilibria in Selected Chiral Systems and Their Importance for Enantioseparation

The ternary phase diagrams obtained from solubility measurements are summarized in Figs. 1 and 2.

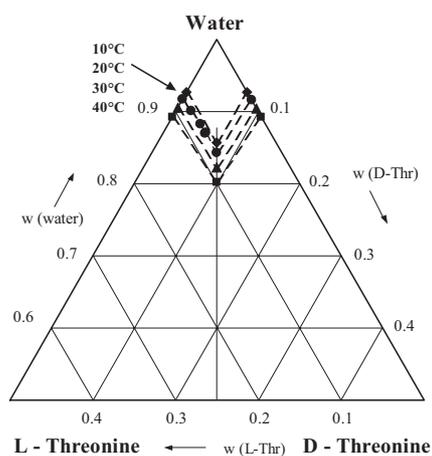
Fig. 1 shows the solubility equilibria of compound A in acetonitrile and threonine in water. It can be seen that compound A belongs to the conglomerate forming chiral systems as there is an eutectic obtained at the racemic composition (Fig. 1a). Solubility data measured for both enantiomers confirmed the symmetry of the diagram. Compound A is found to be highly soluble in acetonitrile in the temperature range studied. The solubility is strongly dependent on temperature. An increase of temperature comes along with a rapid rise in solubility. In case of this system a crystallization based racemate resolution can be performed directly from the racemic mixture either by preferential crystallization (resolution by entrainment) or by

techniques of simultaneous crystallization of the two enantiomers. Both types of methods are well known and described [3]. Recently, new aspects and further developments of preferential crystallization as an efficient and powerful method for enantioseparation of conglomerate forming chiral systems were presented for different hydantoin derivatives [4,5]. Furthermore, enantiomers of compound A can selectively be crystallized from an asymmetric mixture delivered by a previous enantiomeric enrichment step such as chiral chromatography or a chiral membrane separation process.

Except for the 20 °C-isotherm, solubility measurements in the ternary system of threonine in water (Fig. 1b) were limited to obtain data of the enantiomers and the racemic mixture. It is well known and proved that racemic threonine is of the conglomerate forming type [3]. As can be seen the symmetry of the diagram was confirmed. Compared to compound A the threonine/water system is characterized by considerably lower solubilities at higher temperatures and a weaker effect of temperature on solubility. For example, in the temperature range between 10 °C and 40 °C the solubility of racemic A increases from 11.3 to 78.3 wt.-%, whereas racemic threonine

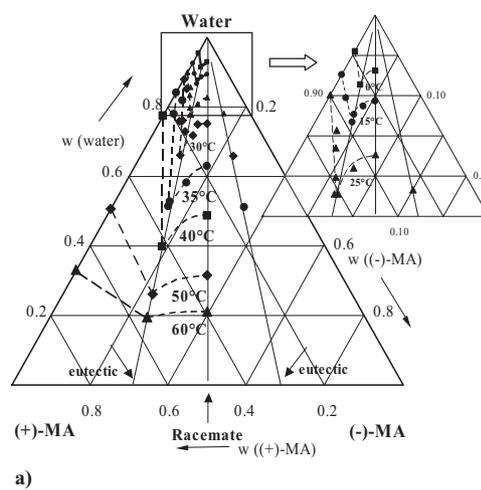


a)

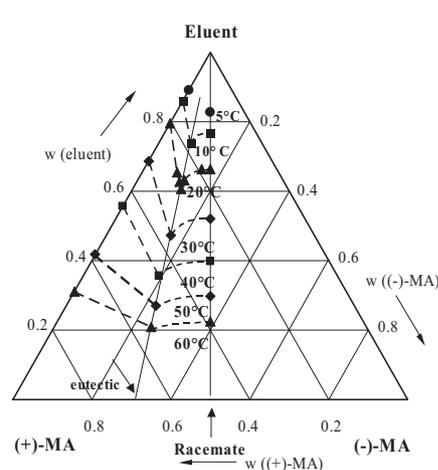


b)

**Figure 1.** Ternary solubility phase diagrams of compound A in acetonitrile (a) and threonine in water (b) (isotherm lines are guides to the eye).



a)



b)

**Figure 2.** Ternary solubility phase diagrams of mandelic acid (MA) in water (a) and in the eluent used (b) (isotherm lines are guides to the eye).

shows values between 14.3 and 19.8 wt.-%. The solubility ratio  $\alpha$ , i.e., the ratio of the solubility of the racemic mixture to the solubility of one enantiomer (expressed in mole fractions) is about 2 for the isotherms measured. Hence, an ideal behavior of the system can be deduced. The solubility of one enantiomer is not affected by the presence of the other one and the solubility of the racemic mixture results from the superposition of the individual solubilities. Enantioseparation in the threonine/water system can be performed by direct crystallization methods and from partially resolved solutions as described for the case above. The successful resolution of threonine by preferential crystallization from aqueous solution is described in several articles [6,7].

Fig. 2 shows the solubility phase diagrams for mandelic acid in water (Fig. 2a) and in a chromatographic, mainly aqueous but buffered eluent (Fig. 2b). The solubility curves measured are of different shape characterizing a compound forming system. Eutectics are observed between the enantiomers and the racemic compound at enantiomeric compositions of about 0.69:0.31 and 0.31:0.69, respectively [8]. As can be seen both in Figs. 2a and 2b, the enantiomeric composition of the "eutectic curve" is not affected by temperature and the solvent used. Thus, racemic mandelic acid cannot be simply resolved by crystallization methods alone. In order to crystallize enantiopure MA the enantiomeric composition of the solution must exceed the eutectic. However, a compound forming system like MA might also be a candidate for enantioseparation by preferential crystallization, provided that a metastable conglomerate is detected in the phase diagram, that can be used for the separation. This concept was outlined recently [9].

A further item related to the fundamental phase diagram is connected with the possible existence of an eutectoid invariant, i.e., a reversible solid-solid transition between racemic compound and conglomerate when lowering the temperature [10]. Below the eutectoid temperature the conglomerate is the thermodynamically stable phase. An example is depicted with the binary system of the N-acetyl- $\alpha$ -methylbenzylamine enantiomers [11]. The last cases discussed demonstrate the possibilities which might open up when the phase equilibria (binary and ternary; both stable and metastable) are known in very detail.

Returning to the solubility diagrams of MA (Fig. 2), it should be added that a strong temperature dependency of the solubility is obtained for both solvents used. The solubility curves for the enantiomers and the racemates are steep in water between 30 °C and 50 °C but smoother in the pH-buffered chromatographic eluent.

#### 4 Impact of Solubility Equilibria on Chromatographic Enantioseparation

Chromatographic methods offer a possibility to obtain pure enantiomers from the usually synthesized racemic mixtures [12]. Due to different reasons crystallization on the chiral stationary phase (CSP) of a chromatographic column might

occur, damage it and interrupt the process. First, there is the commonly significant difference in solubilities between the enantiomers to be produced and the racemic feed mixture entering the column. For example, in case of a conglomerate forming system like threonine, the solubility of the enantiomer is only half that of the racemic mixture. High feed concentrations used in some continuous chromatographic separations (e.g., Simulated Moving Bed processes) add to this problem, particularly when the solubilities are of low level (which applies e.g., to the threonine system).

In Fig. 3 the solubility of threonine species in water/ethanol mixtures of different composition is shown as function of temperature.

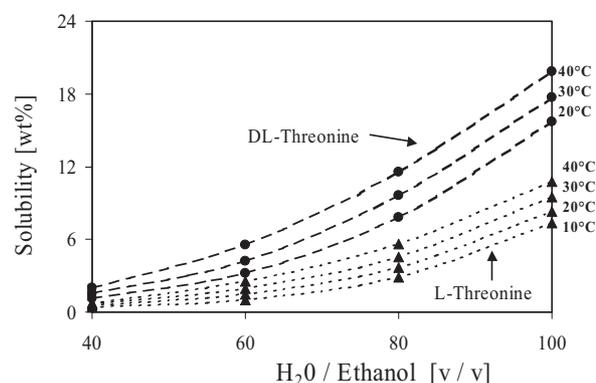


Figure 3. Solubility isotherms of DL- and L-threonine in H<sub>2</sub>O/ethanol mixtures of different composition.

As can be derived, the solubility of both L- and DL-threonine is strongly affected by the ethanol content in the solvent. With decreasing water/ethanol ratio the solubility isotherms decline significantly. In all solvent mixtures used the enantiomer is about half that soluble as the DL-threonine, i.e., the double solubility rule (proved already for threonine in water) applies also for other solvent compositions. The  $\alpha$ -values determined were in the range between 2.3 and 2.2 for solvent mixtures between 40 and 80 vol.-% water content. The desired chromatographic enantioseparation (under the conditions used) can be achieved in an eluent containing at least 40 vol.-% ethanol, i.e., not more than 60 vol.-% water. At this composition the solubility level of threonine is very low (1.5 wt.-% enantiomer at 20 °C). When going to even lower water contents in order to improve the chromatographic separation, the solubility decreases further (e.g., 0.5 wt.-% L-threonine in 40/60 water/ethanol at 20 °C). Thus, for threonine the knowledge of solubility equilibria in different chromatography relevant solvent mixtures is of special importance to avoid recrystallization on the CSP during the resolution process.

For MA (Fig. 2) it can be seen that the solubility both of the racemate and the enantiomer remains sufficiently high after replacing water with the eluent applied for a particular chromatographic separation (here using a Nucleodex  $\beta$ -OH column, Macherey-Nagel/Germany); the solubility in the eluent is even higher than in water when referring to ambient

temperature as mostly used for chromatographic processes. Considering this, crystallization in the column is not expected, in particular at concentrations applicable for the chromatographic separation [13].

For compound A the solubility in acetonitrile at 20 °C is 22.6 wt.-% for the racemic mixture and 9.4 wt.-% for the enantiomer. When considering these data, the risk of column blocking by crystallizing enantiomer appears to be small.

## 5 Hybrid Approach Coupling Chromatography and Crystallization for an Efficient Enantioseparation

As most chiral systems belong to the racemic compound forming type [3], crystallization alone is not capable of obtaining pure enantiomers from the racemic material. Then, as depicted for the example of MA, a preliminary enrichment achieving an enantiomeric excess higher than the eutectic composition is required. Also, a simple crystallization procedure is useful to separate enantiomers from any conglomerate forming system when a certain enantiomeric asymmetry is already present.

Chiral chromatography can be applied to provide the required enrichment or, as usually done, to produce directly the pure enantiomers. Chromatographic separations are typically characterized by a significant productivity drop when the requirements on purity increase against the mostly desired high values (typically > 99 %). On that basis a hybrid process coupling chromatography and crystallization aimed at an overall productivity gain has recently been proposed by the authors [1].

The background and motivation of this approach is presented in Fig. 4, where the productivity (expressed in product quantity per time and scale, e.g., the CSP amount) is plotted versus the purity required. Furthermore, the possible transition region between the two processes and the factors influencing the productivity of the hybrid approach are indicated.

At first, the productivity decrease of the chromatographic process when increasing the desired purity is shown. At low purities chromatography can still be efficient and a relatively

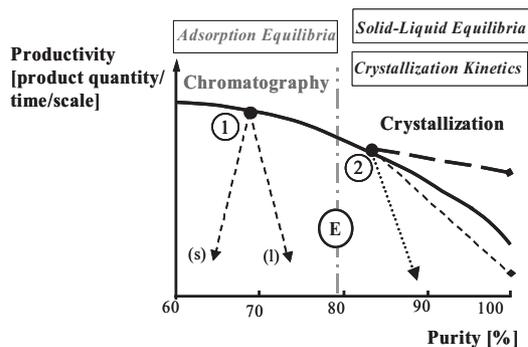
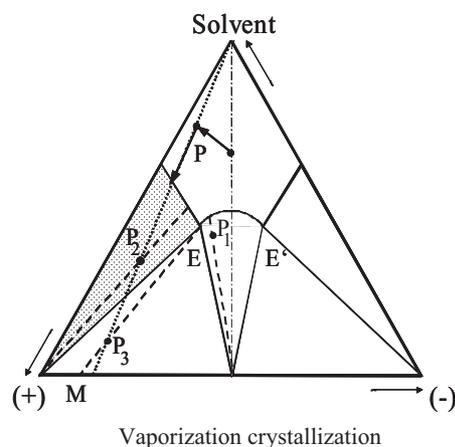


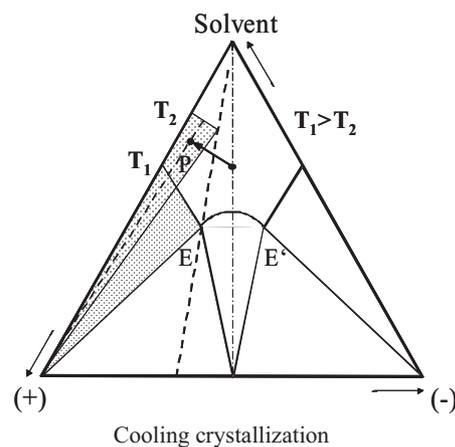
Figure 4. Productivity as function of purity for a chromatography-crystallization based hybrid process.

high productivity is achieved. If one stops the chromatographic purification before reaching the eutectic composition E (e.g., at position 1), a subsequent crystallization will provide a solid (s) of lower enantiomeric excess as initially delivered by the chromatographic process and an enantiomerically enriched liquid phase (l). However, the maximal enantiomeric excess achievable for this liquid is limited by the eutectic composition in the ternary solubility phase diagram. This is demonstrated in Fig. 5, which illustrates the principle of the hybrid approach on the basis of the fundamental ternary phase diagram. The situation of point 1 in Fig. 4 is expressed, e.g., by point P<sub>1</sub> in Fig. 5a, where the corresponding solid phase is of racemic composition.

Producing pure enantiomers via crystallization is only feasible when the solution composition exceeds the eutectic one (e.g., point 2 in Fig. 4). Anyway, the efficiency of the process depends on the appropriate SLE and the crystallization kinetics. With respect to thermodynamics, to obtain enantiopure products the initial solution composition must be located inside the enantiomer existence region indicated by



a)



b)

Figure 5. Hybrid approach for enantioseparation illustrated in ternary solubility diagrams.

the grey sectors in Fig. 5. In these areas the composition of the liquid phase moves after crystallization towards the eutectic (depending on created supersaturation) and the solid phase consists of pure (+)- or (-)-crystals respectively (e.g., point P<sub>2</sub>).

An overall productivity increase with regard to the hybrid process is realizable in case of fast crystallization kinetics. A hypothetical situation is indicated by the thick dashed line in Fig. 4. For comparison, in case of slow kinetics enantiopure product can be gained but the overall productivity is lower as achieved by chromatography alone (thin dashed line on the right of E). Furthermore, an unfavorable case, ending up with a purity lower than 100 % can occur (dotted line in Fig. 4). This is connected with evaporation of too much solvent reaching, e.g., point P<sub>3</sub> (Fig. 5a), where a solid of composition M and a saturated solution of eutectic composition are obtained.

Thus, a feasible hybrid process consists of a chromatographic enrichment step, resolving the racemic feed and achieving an enantiomeric excess higher the eutectic in the system. In Figs. 5a and 5b this step is indicated by the arrow starting at racemic composition and ending up at composition P. In this representation the typical dilution effect in chromatography is illustrated. The solution concentration at this stage is usually low. Vaporization and cooling crystallization as two possible techniques to obtain the supersaturation required for the crystallization step are shown in Fig. 5. In the first case a controlled evaporation is mandatory to avoid unpure solid products.

## 6 Conclusions

It was shown that the knowledge of solubility equilibria is of fundamental importance both for enantioseparation by crystallization processes and by liquid chromatography. If the ternary solubility phase diagrams in the chiral system to be separated are studied intensively, crystallization methods and procedures can be derived to resolve racemic mixtures directly or to perform enantioselective crystallization from partially resolved samples.

It was indicated that even in the case of compound forming systems, chiral resolution might be feasible provided the phase diagram reveals typical phase transitions. On the other hand, preferential crystallization as a proved resolution method for conglomerate forming systems could be unfavorably affected by the presence of a metastable/unstable racemic compound. Examples were depicted recently [14,15].

An impact of solubility equilibria on chromatographic resolutions is based on the solubility of the enantiomers and the racemic feed as limiting factors. The risk of undesired crystallization on the CSP must be avoided to prolong the column life time and to allow for continuous chromatographic processes.

The discussed hybrid approach possesses the potential to increase the efficiency of chromatography based enantioseparation processes. It has been shown that besides other factors the ternary solubility equilibria are of fundamental

importance for designing such a feasible process. First results demonstrating the extent of possible productivity improvements due to lowering the purity requirements for the chromatographic step have recently been reported [13].

## Acknowledgements

The financial support of BMBF, Germany (FKZ: 03C0319C) and Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

Received: December 19, 2002 [CET 1785]

## Symbols used

T	[K, °C]	temperature
x	[-]	mole fraction
w	[-]	weight fraction
$\alpha$	[-]	solubility ratio ( $\alpha = X_{\text{racemic mixture}}/X_{\text{enantiomer}}$ )

## Abbreviations

CSP	chiral stationary phase
E	eutectic
l	liquid phase
MA	mandelic acid
s	solid phase
SLE	solid-liquid equilibria

## References

- [1] H. Lorenz, P. Sheehan, A. Seidel-Morgenstern, *J. Chromatogr. A* **2001**, 908, 201.
- [2] H. Lorenz, D. Sapoundjiev, A. Seidel-Morgenstern, *J. Chem. Eng. Data* **2002**, 47, 1280.
- [3] J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates, and Resolutions*, Krieger, Malabar/Florida **1994**.
- [4] S. Beilles, P. Cardinael, E. Ndzié, S. Petit and G. Coquerel, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 2281.
- [5] L. Courvoisier, L. Mignot, M. N. Petit, U. Sprengard, U. Hedtman, G. Coquerel, in *BIWIC 2002, 9th Int. Workshop on Industrial Crystallization* (Ed: J. Ulrich), Martin-Luther-Univ., Halle-Wittenberg **2002**.
- [6] G. Amiard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1956**, 447.
- [7] V. M. Profir, M. Matsuoka, *Colloids and Surfaces A* **2000**, 164, 315.
- [8] H. Lorenz, A. Seidel-Morgenstern, *Thermochim. Acta* **2002**, 382, 129.
- [9] V. M. Profir, E. Furusjö, L.-G. Danielsson, A. C. Rasmuson, *Crystal Growth & Design* **2002**, 2, 273.
- [10] G. Coquerel, *Enantiomer* **2000**, 5, 481.
- [11] S. Druot, M.-N. Petit, S. Petit, G. Coquerel, N. B. Chan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 275, 271.
- [12] S. Ahuja, *Chiral Separations: Applications and Technology*, 1st ed., American Chemical Society, Washington **1997**.
- [13] M. Kaspereit, H. Lorenz, A. Seidel-Morgenstern, in *Fundamentals of Adsorption 7* (Eds: K. Kaneko, H. Kanoh, Y. Hanzawa), IK International Ltd., Chiba-City/Japan **2002**.
- [14] S. Houllémare-Druot, G. Coquerel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1998**, 2, 2211.
- [15] F. Dufour, C. Gervais, M.-N. Petit, G. Perez, G. Coquerel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, 2, 2022.

# Solubility Measurement Using Differential Scanning Calorimetry

Rajeev Mohan,<sup>†</sup> Heike Lorenz,<sup>‡</sup> and Allan S. Myerson<sup>\*,§</sup>

*Andrx Pharmaceuticals, 4955 Orange Drive, Fort Lauderdale, Florida 33314, Max-Planck-Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, 1 Sandtorstrasse, D-39106 Magdeburg, Germany, and Department of Chemical Engineering, Illinois Institute of Technology, 103 Siegel Hall, 3301 South Dearborn Street, Chicago, Illinois 60616*

The measurement of solubility in microsamples employing a differential scanning calorimeter (DSC) has been evaluated for several aqueous and nonaqueous systems: substance A in acetonitrile, (*RS*)-mandelic acid, (*S*)-mandelic acid, adipic acid, diphenhydramine HCl,  $\alpha$ -glycine, and terephthalic acid in water, (*RS*)-mandelic acid and  $\beta$ -succinic acid in ethanol and methanol, and adipic acid in ethanol. This technique requires samples in the range of milligrams and can be used at high temperatures and pressures. Results show that the solubility data of most compounds studied using this technique are within 5% of solubility data obtained from the literature. Factors that influence solubility measurement by DSC were examined along with methods to minimize associated errors.

## 1. Introduction

Crystallization from solution is an important separation and purification technique used in a wide variety of industries. Design, development, operation, and control of crystallization processes require that the solubility of the solute be known as a function of the temperature (or solvent composition). Measurement of the solubility is the first step in crystallization process development and often involves the evaluation in multiple solvents.

Solubility data for a number of binary and ternary systems can be found in various references.<sup>1–6</sup> However, literature data should be treated with caution because impurities can significantly affect solubilities. Although accurate solubility data are a crucial part of any crystallization process, it is often found that the required values are not available for the solute at the conditions of interest. This is especially true for mixed and nonaqueous solvents and for systems with more than one solute. In addition, most industrial crystallization processes involve solutions with impurities. It is desirable to know the solubility of the solute in the actual working solution with all of the impurities present, and it is very unlikely that data will be available in the literature. The first alternative is to measure the solubility, and the second is to calculate it. The calculation techniques are dependent on the availability of thermodynamic data of pure components (in solution) making up the multicomponent mixtures. The calculation techniques are explained in detail elsewhere.<sup>7–12</sup> Because thermodynamic data (particularly the required activity coefficients) are difficult to obtain, calculation becomes complicated for most of the systems.

The (classical) solubility measurement techniques are broadly classified into isothermal and nonisothermal or polythermal methods. In the isothermal method, solu-

bility is measured at a constant controlled temperature with agitation. There are two main isothermal techniques. In the first technique, a known mass of solvent is heated or cooled to the desired temperature. Solute is added in excess and the solution agitated for a time period of 4–24 h. A clear sample is removed and analyzed for the solute. The long time period is required to ensure that the solution is saturated because dissolution rates become slow near saturation points. The experiment is performed in a closed vessel to prevent loss by evaporation. In the second isothermal technique, a weighed quantity of solute is added to a predetermined amount of solvent at the desired temperature. Small quantities of solvent are then added to the mixture at hourly intervals until all traces of crystalline materials (observed under strong black light) have disappeared. Toward the end point, the solvent is added dropwise. The solution is now saturated at the desired temperature. This method can be used to determine the solubility to a precision of approximately  $\pm 0.5\%$ . In the polythermal method, a nonisothermal process, solvent and solute are weighed into a small glass vessel in proportions corresponding approximately to the composition of a saturated solution in the middle of the proposed operating temperature range. The objective is to have some solid phase in excess at the lowest temperature used and all in solution at the highest. The contents are placed in a closed vessel, with agitation, and heated gently until all of the crystals have been dissolved. The clear solution is first cooled until it nucleates. The temperature is then increased slowly ( $\leq 0.2$  °C/min) until the last crystal dissolves. At this point the equilibrium saturation temperature has been achieved. The procedure is repeated to get a saturation temperature within  $\pm 0.1$  °C. The isothermal method for solubility estimation tends to be more accurate, and the results are usually dependent on the concentration measurement or weighing accuracy achieved.<sup>6,11</sup>

Differential scanning calorimetry (henceforth, referred to as DSC) is an established analytical method, which is widely used in various areas of research, development, quality control, and testing. This approach is one of the many thermal methods based on the

\* Corresponding author. Tel.: +1-(312)-567-3163. Fax: +1-(312)-567-7018. E-mail: myerson@iit.edu.

<sup>†</sup> Andrx Pharmaceuticals.

<sup>‡</sup> Max-Planck-Institute for Dynamics of Complex Technical Systems.

<sup>§</sup> Illinois Institute of Technology.

measurements of the dynamic relationship between temperature and enthalpy/heat. With regard to crystallization, DSC has been applied for the estimation of solid-liquid equilibrium data especially focused on melting point phase diagrams,<sup>13-16</sup> the understanding of the crystallization behavior of proteins,<sup>17,18</sup> measurement of the shifts in the onset points of crystallization for water and THF-water mixtures with additives,<sup>19</sup> the study of polymorphism and pseudopolymorphism,<sup>20</sup> the estimation of growth kinetics of organic and inorganic compounds,<sup>21,22</sup> and measurement of the metastable zone width.<sup>23</sup>

The use of DSC for solubility determinations of high molecular cycloalkanes in organic solvents<sup>24</sup> was recently reported. In this work, the equilibrium temperature was obtained from measurement of DSC profiles at different heating rates and extrapolation to zero heating rate. The applicability of the method was checked in comparison to literature values for one system (octacosane in heptane) measuring four points in a relatively low concentration range between 0.5 and 6.5 mol % solute in solvent. Then it was applied for the solubility determination of pentadecyclohexane and nonadecylcyclohexane in pentane, octane, and toluene. Unfortunately, no comparison to literature data is given, but with ideal melting point and enthalpy-based predicted data, the agreement was satisfying but also deviations between 20 and 30% (solubility related) were reported.

In the present work, a simple and rapid technique for the measurement of solubility in organic as well as aqueous systems covering a broad range of concentration and temperature with the use of a DSC is presented. For method development, an extensive and systematic experimental study applying different conventional DSC units has been performed. The factors that affect the solubility measurement have been examined and related to the sensitivity and accuracy of the method.

## 2. Experimental Section

**2.1. Materials.** (*RS*)-Mandelic acid, (*S*)-mandelic acid, adipic acid,  $\beta$ -succinic acid,  $\alpha$ -glycine, terephthalic acid, diphenhydramine HCl, and adipic acid were obtained from Aldrich Chemical Co. with purities of >99%. Furthermore, the solubility of a substance "A", a pharmaceutical intermediate, has been measured in acetonitrile. Deionized water and high-performance liquid chromatography (HPLC) grade solvents of acetonitrile, ethanol, and methanol were used in the present study.

**2.2. Apparatus.** Several thermal analyzers have been used in this study: SETARAM TG-DSC 111, Perkin-Elmer (PE) DSC 7, and Mettler Toledo DSC 822. Inert gas (He or N<sub>2</sub>) is flushed throughout the DSC furnace to avoid condensation at purge rates ranging from 7 to 30 mL/min. The experimental temperature ranged from 0 to 220 °C. Sealed sample crucibles capable of withstanding high pressures or temperatures were used in the present experiments. For instance, in SETARAM DSC, large-volume (160  $\mu$ L) stainless steel crucibles crimped with an aluminum O-ring have been used. For the aluminum O-ring, resistance to pressure is 10 MPa at 300 °C. In Perkin-Elmer DSC stainless steel, large-volume capsules (60  $\mu$ L LVC), with rubber O-rings, have been used as sample crucibles. The LVCs have the capacity to withstand pressures up to 2.43 MPa and temperatures up to 300 °C. In Mettler Toledo DSC

stainless steel, medium-pressure crucibles (120  $\mu$ L) with Kel-F O-rings have been used as sample crucibles. The crucibles have the capability of withstanding a maximum pressure of 2 MPa. The crucibles or sample pans used also prevent the vaporization of solvent. Sample pans weighed before and after the experiments do not show any weight change.

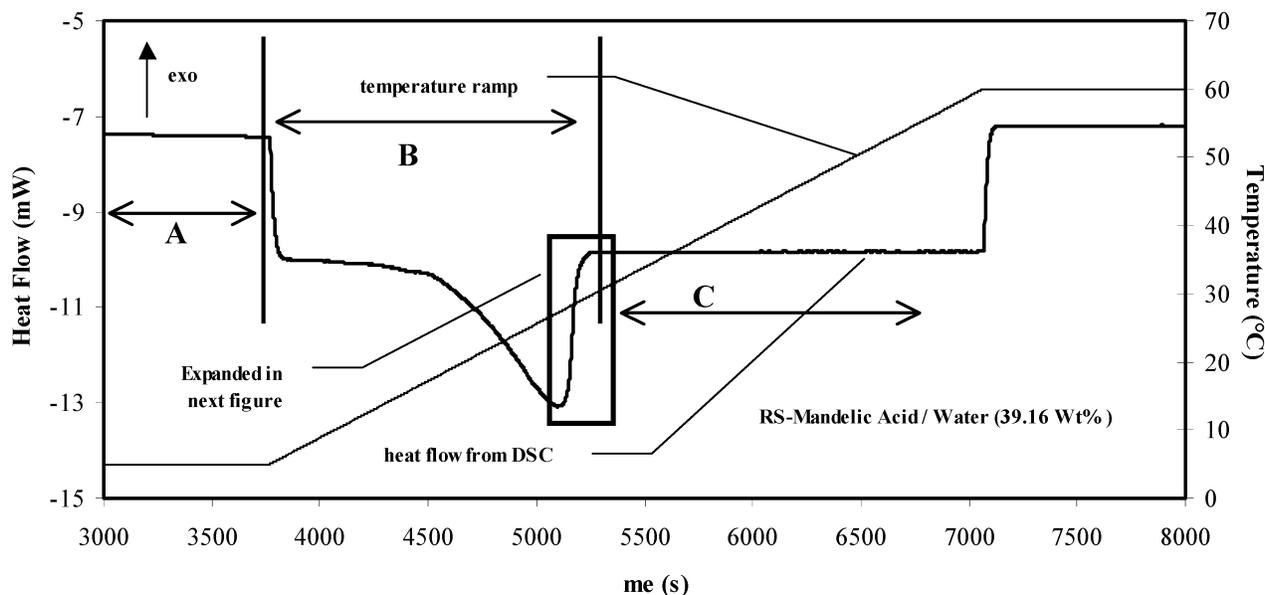
**2.3. Sample Preparation and Procedure.** A small amount of solute is weighed in a sample pan. The solvent is then added to this pan with the help of a micropipet. The mass of the solute and solvent added are predetermined to make samples of different concentrations over a wide solubility temperature range.

The sample is first heated to an initial temperature, about 20 °C, and maintained at this temperature for about 30 min, to bring the system to equilibrium. The equilibrium state is achieved when the fluctuation in the heat flow curve, from the DSC, is negligible. At this point, the solution is saturated with the solute at the initial temperature. The sample is then heated at a fixed rate, which varies from 0.1 to 10 K/min, to reach the final temperature, which is much higher than the expected solubility temperature. The solution is maintained at this final temperature for about 10-30 min.

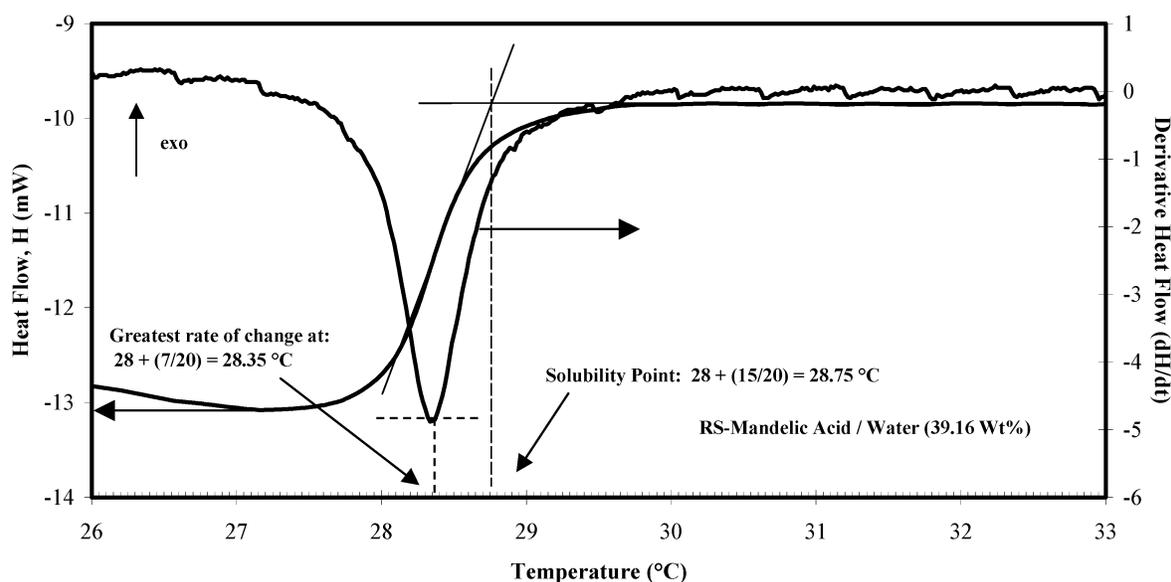
In the following discussion, a *run* implies that the sample pan has completed the entire "solubility measurement cycle" consisting of equilibration of the sample at an initial starting temperature, followed by a heating cycle at a desired heating rate, and finally equilibration at a temperature higher than the expected solubility point (or temperature). The solubility temperature is also termed the saturation temperature.

**2.4. Estimation of Solubility from a Heat Flow Curve.** In a DSC sample pan for a given amount of solvent, at a particular temperature, excess solid is added so that the solution is saturated at a temperature above room temperature. The sample pan with the slurry and an empty reference pan are heated to a higher temperature at a given heating rate. The concentration of a solution is changed as the solid starts to dissolve in the solvent with the increase in temperature. This change in concentration is accompanied by an enthalpy change, due to the heat of solution measurable as heat flow by DSC. The heat of solution is negative when heat is released in a solution process (e.g., NaOH and LiBr) as the solid dissolves and positive when heat is absorbed (e.g., (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Figure 1 shows, for illustration, the results from an actual DSC experiment for the system of (*RS*)-mandelic acid in water at a concentration of 39.16 wt %. The sample is initially maintained at an isothermal temperature (5 °C) and is at equilibrium. The equilibrium state is achieved when the fluctuations in the heat flow curve are negligible (region A). The temperature is then raised at a constant heating rate (1 K/min in the figure, regions B and C). As the temperature rises, the solute starts to dissolve. This dissolution process is accompanied by an enthalpy change due to dissolution. The change in heat results in a deviation of the heat flow curve from the baseline and is a strong function of solubility and the dissolution rate (region B). In the given case, an endothermic dissolution effect is observed (positive heat of solution). The heat flow curve decreases steadily, reaching a minimum (maximum deviation from the baseline), after which it starts to increase, as the remaining solid amount in the pan decreases. The



**Figure 1.** Typical DSC heat flow signal curve measured with PE DSC [(*RS*)-mandelic acid–water, 39.16 wt %, 1 K/min].



**Figure 2.** Determination of the solubility from the DSC heat flow curve and derivative heat flow curve [(*RS*)-mandelic acid–water, 39.16 wt %, 1 K/min].

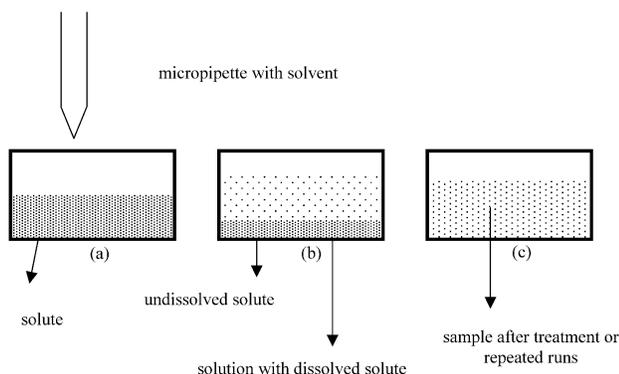
process continues until all of the solute is dissolved. The heat flow curve flattens out at this point (region C) and is a result of only the heat capacities of the system. The determination of the saturation point from the DSC curves is illustrated in Figure 2, an expanded part of Figure 1, where the heat flow signal is shown along with the derivative heat flow curve as a function of temperature.

The solubility point is the intersection of the tangents on the heat flow curve (also termed as offset). The tangents have been drawn manually and are arranged such that they follow the slope of the line on which they lie. The first tangent is drawn after the heat flow curve flattens out to become the final baseline, as a result of no further heat change (all of the solute has dissolved). The second tangent is drawn on the heat flow curve during the process where the system is approaching the saturation temperature. The temperature at the point of intersection of the two tangents is estimated by dropping a perpendicular line to the  $x$  axis. The point

of intersection of the perpendicular to the  $x$  axis [Temperature (°C)] is the saturation temperature at that particular concentration of the sample. The saturation point can also be determined by the peak of the heat flow derivative curve. The derivative heat flow curves have been used when the heat flow curves are not sharp and well defined (usually at lower concentrations or with solids having low heats of solution) and in systems where the kinetics of dissolution are very slow. The solubility point is the temperature at which there is the greatest change in the heat flow curve. The difference in the above two methods is approximately around 2% for this particular example.

### 3. Results and Discussion

**3.1. Factors Which Influence DSC Results.** The heat flow signal measured by DSC, during dissolution of a solid in a liquid, is a function of various parameters: the dissolution rate, the heat of solution, the mass

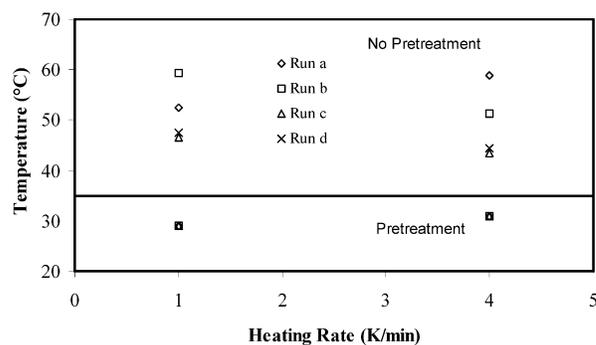


**Figure 3.** Mass-transfer mechanism with/without pretreatment.

of solute and solvent present, the heat capacity of both, the change in solubility with temperature for the solute under study, and the heating rate used. If an infinitely slow heating rate were used, the solution would remain saturated during the proceeding dissolution and the end of the heat flow due to dissolution would indicate the saturation temperature (equilibrium measurement). At any finite heating rate, the end of the DSC dissolution effect, as a result of a nonequilibrium measurement, will occur at a temperature higher than the saturation temperature (thus underpredicting the solubility). A slow dissolution rate constant will add to this effect. Thus, an optimal heating rate is essential to obtain results in a reasonable amount of time and to minimize the dissolution rate effects.

The strength of the heat flow signal is a function of the heat of solution of the system under study and, hence, of the sample amount. The DSC will fail to record any useful signal if the resulting thermal effect is too low. A low heat of solution, for a given system, can be offset by a higher amount of sample in the DSC pan. The maximum sample amount varies from 30 to 150 mg for DSC instruments used in this study.

In order for the DSC method to be useful as a measurement tool for solubility, results obtained must achieve an acceptable level of accuracy and reproducibility. One issue which appears to have a strong effect on both accuracy and reproducibility is mass transfer. There is no stirring in the DSC crucibles, which can introduce errors associated with mixing and affect the dissolution rate. This is explained schematically in Figure 3. A sample is prepared by introducing solvent into a sample pan with solute already present (Figure 3a). Because the solute is added in excess and there is no stirring, most of the solid will settle at the bottom of the pan (Figure 3b). As the sample is heated, the solid dissolves and eventually disappears. If the sample is cooled to recrystallize the solid in the crucible and the experiment is repeated, there will be a variation in the heat flow curve because the dispersion and size distribution of the solid in the pan will be different. If experiments with the same pan are repeated, eventually the heat flow curves appear to be identical, indicating a steady-state crystal size distribution and that dispersion throughout the pan has been achieved (Figure 3c). In our experiments, it was found that four cycles with the same pan provide reproducible results. Repeating the experimental runs tends to be time-consuming, so a faster method for sample pretreatment is proposed. This pretreatment step involves the heating of the sample to a very high temperature (above the expected saturation temperature but low enough to avoid sample

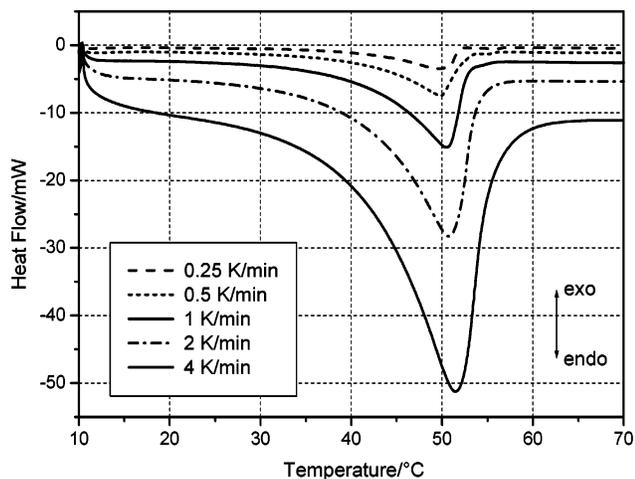


**Figure 4.** Effect of sample pretreatment on the saturation point estimation. Saturation points determined from several runs, i.e., without pretreatment [(*RS*)-mandelic acid–water, 62.31 wt %] and with pretreatment [(*RS*)-mandelic acid–water, 39.16 wt %].

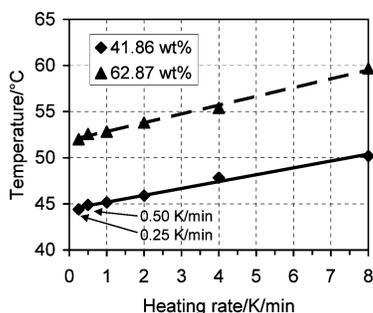
decomposition), an isothermal step to ensure a complete dissolving followed by cooling of the sample to the initial starting temperature at a controlled rate.

The effect of pretreatment on the solubility measurement was examined for the system of (*RS*)-mandelic acid in water. The saturation temperatures were estimated at two heating rates, using SETARAM DSC for a concentration of 62.31 wt % without a pretreatment step and using PE DSC for a concentration of 39.16 wt % with a pretreatment step, as shown in Figure 4. The values obtained as a result of pretreatment can be compared to the values obtained from the last cycle of multiple runs for experiments performed under similar conditions. For a sample without pretreatment, the saturation temperature changes on repeating the cycle. This is a result of the problems associated with the dissolution process, as mentioned earlier. This change is minimized as the cycles are increased and is eliminated after four cycles. At this point, a steady-state crystal size distribution and dispersion is achieved. After the pretreatment step, this steady state is already present in the very first cycle as seen in Figure 4, where repeating the cycle does not result in any change. The standard deviations for the saturation points obtained in this way are 0.040 and 0.032 K for the heating rates of 1 and 4 K/min, respectively.

The effect of heating rate should not be neglected while applying the present technique in measuring solubility. In classical experiments for solubility determination, a slow heating rate, reaching as low as 0.01–0.1 K/h, is used to measure the solubility. This slow heating rate ensures that the entire solid is dissolved at that particular temperature during the heating process; i.e., equilibrium is attained at each time point. In DSC dissolution experiments, such low heating rates lead to very weak signals, the strength of which is not sufficient for solubility measurement. A faster heating rate saves time but may cause nonequilibrium conditions. Therefore, when selecting the optimal heating rate in DSC dissolution experiments, one has to find a compromise: as low as possible to ensure an equilibrium measurement and high enough to provide a sharp thermal effect for exact solubility determination. The effect of heating rate on the signal shape and strength and on the saturation temperature is demonstrated in Figures 5 and 6 for the system of substance A in acetonitrile. Figure 5 shows typical DSC curves obtained for a 62.87 wt % substance A in an acetonitrile mixture applying heating rates between 0.25 and 4 K/min. Figure 6 contains the measured offset temperatures (indicating the solubility temperature) depending on the



**Figure 5.** Typical DSC curves for measuring the solubility temperature of 62.87 wt % substance A in acetonitrile by applying different heating rates.



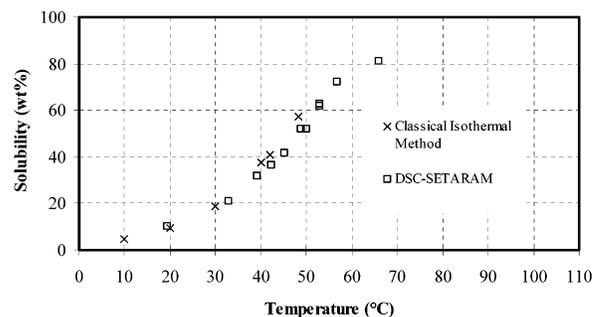
**Figure 6.** Solubility temperatures as a function of the heating rate (substance A in acetonitrile for the concentrations of 41.86 and 62.87 wt %).

heating rate for two different solution concentrations. As expected, a linear relationship is obtained, where the equilibrium saturation temperature ("true" solubility temperature) can be calculated from extrapolation to "zero" heating rate. In our case, the difference between the derived equilibrium temperature and the solubility value for a heating rate of 1 K/min is found to be below 2%. Consequently, this heating rate is specified as a suitable one for the given system (solute–solvent). However, the optimal heating rate must be determined separately for every system because the dissolution kinetics vary from system to system. Furthermore, to assess solubility data obtained from DSC experiments, the applied heating rate should always be given.

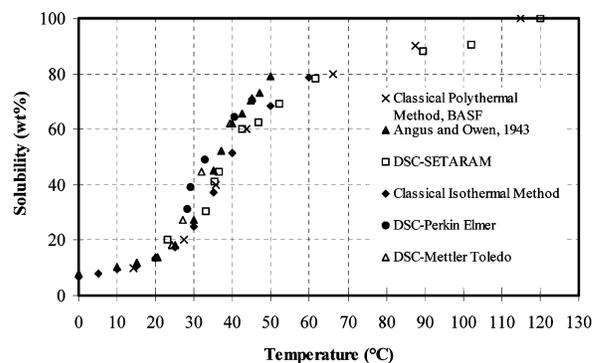
Cooling of the sample, after a run or a pretreatment step is completed, results in recrystallization of the solute in the sample pan. In our study, the samples were initially quenched. Sometimes repeating the experiment with the quenched sample failed to produce any heat flow signal. It is known that quenching can affect the crystal purity, morphology, and size and can result in the formation of an amorphous form or a different polymorph. Therefore, cooling should be slow and controlled.

**3.2. Solubility Results.** In the following section, the solubility results for various systems are discussed in detail.

**(a) Compound A in Acetonitrile.** In Figures 5 and 6, typical DSC curves obtained for this system have already been discussed. Figure 7 shows the solubility data measured by DSC in comparison to results from a common isothermal method. Besides the highest point



**Figure 7.** Solubility results for substance A in acetonitrile.



**Figure 8.** Solubility results for (*RS*)-mandelic acid in water.

(deviation 13%), the deviation of the solubility temperatures obtained is below 3% and, thus, the agreement is satisfactory. It should be mentioned that the DSC method enables measurements at higher temperatures (as can be seen) where solvent evaporation and higher pressures may cause problems applying classical techniques. The compound reported here is a chiral system where only a very small amount of substance is available for solubility diagram studies. With the DSC method, considerable substance can be saved, making this method favorable for solubility determination in the case of high value-added (high-price) products.

**(b) (*RS*)-Mandelic Acid in Water.** Samples with concentrations of 20.20, 30.60, 41.03, 44.78, 60.11, 62.32, 69.32, 78.44, 88.16, 90.36, and 100 wt % were measured using SETARAM DSC, those with concentrations of 31.37, 39.16, 49.06, 64.57, and 70.40 wt % using PE DSC, and those with concentrations of 13.80, 18.27, 27.13, 44.53, 62.00, and 70.47 wt % using Mettler Toledo DSC. The corresponding saturation or solubility temperatures of 23.20, 33.15, 35.46, 36.40, 42.50, 46.68, 52.30, 61.65, 89.50, 102.00, and 120.16 °C for SETARAM DSC, 28.16, 28.97, 32.83, 40.57, and 44.91 °C for PE DSC, and 20.55, 24.09, 27.18, 31.86, 39.42, and 44.85 °C for Mettler Toledo DSC were estimated from the DSC heat flow curves.

Figure 8 shows the solubility results for (*RS*)-mandelic acid in water compared with values obtained from various sources and methods. As can be seen, principally two sets of solubility data have been obtained. One set, measured by means of the SETARAM DSC, matches the unpublished results obtained from BASF AG, Ludwigshafen (Germany).<sup>16,25</sup> The second set, resulting from application of the PE DSC and the Mettler Toledo DSC, agrees well with the results from Angus and Owen.<sup>26</sup> However, the deviations at temperatures lower than 40 °C using PE and Mettler Toledo DSC are quite high.

One of the reasons for the discrepancies observed could be the way in which the heat flow change is

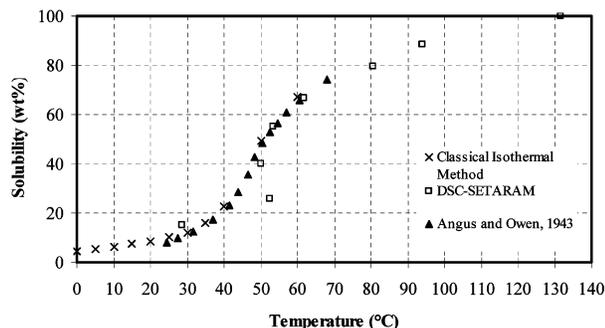


Figure 9. Solubility results for (*S*)-mandelic acid in water.

measured. The SETARAM DSC is a heat flux calorimeter in which the thermopiles completely surround the sample and the reference crucible, avoiding detection problems due to, e.g., foaming of the sample. In PE DSC (power-compensated DSC) and Mettler Toledo DSC (heat flux DSC), the heat/temperature is measured at the base of the sample and reference holders, restricting the detection of the changes taking place elsewhere in the sample pan. However, the two equilibrium lines principally found for racemic mandelic acid have recently been reported also from other authors.<sup>27</sup> They assume the presence of a metastable conglomerate besides the stable racemic compound having a different solubility.

**(c) (*S*)-Mandelic Acid in Water.** Samples with concentrations of 15.2, 25.56, 40.17, 54.94, 66.80, 79.50, 88.63, and 100.00 wt % were investigated using SETARAM DSC and those with concentrations of 29.19 and 51.25 wt % using PE DSC. The corresponding solubility temperatures of 28.70, 52.60, 50.22, 53.47, 61.98, 80.73, 94.04, and 131.60 °C for SETARAM DSC and 48.22 and 56.12 °C for PE DSC were estimated from the DSC heat flow curves. For this system, lower concentrations do not provide the typical peak-shaped DSC curves. Thus, the temperature at which the derivative heat flow curve reaches a maximum value has been taken as the saturation temperature.

Figure 9 shows the solubility results for (*S*)-mandelic acid in water compared with literature values.<sup>16,26</sup> Whereas at higher sample concentrations the deviation between the DSC results and the reference data is less than 4%, at lower concentrations (below about 30 wt %) considerable differences (e.g., about 20% for a solubility temperature of 28.7 °C) are obtained. The reason is that too weak signal strengths make an accurate solubility determination impossible.

**(d) Adipic Acid in Water.** Samples with concentrations of 3.04, 5.41, 6.89, 14.49, 23.09, 28.60, and 35.77 wt % were studied using SETARAM DSC, those with concentrations of 8.96 and 12.00 wt % using PE DSC, and those with concentrations of 4.91, 14.70, and 28.00 wt % using Mettler Toledo DSC. The corresponding solubility temperatures are 29.85, 36.70, 47.30, 68.33, 67.90, 72.80, and 76.93 °C from SETARAM DSC, 53.86 and 66.00 °C from PE DSC, and 39.26, 58.69, and 70.31 °C from Mettler Toledo DSC. The results for this system are presented in Figure 10. A comparison with values obtained from various sources is included. An error of less than 5% in solubility has been obtained for this system, at all temperatures.

The results for this system have been obtained mostly from SETARAM DSC and Mettler Toledo DSC. The PE DSC failed to detect the changes in the heat flow signal during the solubility measurement experiments for most

of the samples. This is caused by the very low signal strength for the adipic acid system and the lower sample capacity of the PE DSC (about 40–45 mg) compared to the SETARAM DSC (about 120–140 mg) and Mettler Toledo DSC (120–150 mg).

**(e) Diphenhydramine HCl in Water.** Samples with concentrations of 9.19, 12.28, 16.67, 23.02, 25.70, 28.57, and 33.33 wt % were measured using Mettler Toledo DSC. The appropriate solubility temperatures derived from the DSC curves are 20.42, 25.27, 32.68, 37.65, 40.33, 47.76, and 51.38 °C. The results for this system are shown in Figure 11. A total weight of less than 150 mg of diphenhydramine HCl has been utilized to obtain the entire solubility curve, demonstrating the benefit of the DSC technique for substances with high prices or limited availability. In addition, because the solubility measurement by DSC is a nondestructive method, the substance can be recovered from the sample pan when required (dependent on the crucibles used).

**(f)  $\alpha$ -Glycine in Water.** Glycine exists as two polymorphs:  $\alpha$ -glycine (alpha) and  $\gamma$ -glycine (gamma). The stable form,  $\gamma$ -glycine, is less soluble in water than the kinetic form,  $\alpha$ -glycine.  $\alpha$ -Glycine is the kinetically preferred form. Pretreatment acts as a recrystallization step, and this always results in the formation of  $\alpha$ -glycine. The Mettler Toledo DSC has been applied to study samples of  $\alpha$ -glycine in water. Samples with concentrations of 15.25, 20.44, 25.78, 31.52, and 34.67 wt % were measured for the system. The corresponding solubility temperatures of 8.73, 27.18, 44.98, 61.12, and 71.89 °C were estimated from the DSC heat flow curves, respectively. The resulting solubility curves are shown in Figure 12. There is a very good agreement with the solubility data obtained from the literature sources.

**(g) Terephthalic Acid in Water.** The system terephthalic acid in water was chosen in order to demonstrate the applicability of the DSC solubility measurement technique at high temperatures and pressures. Measurements with a sample of 2 wt % terephthalic acid in water (having a theoretical solubility temperature of approximately 208 °C) were performed in SETARAM DSC using a high-pressure stainless steel capsule with a nickel O-ring and a heating rate of 4 K/min. The operating temperature range was 25–275 °C, and the corresponding pressure was approximately 1–71 bar (saturated vapor pressure for pure water). The saturation points estimated from the DSC heat flow curve were 240 and 239 °C, respectively. The higher solubility temperatures obtained (deviation about 15%) can be attributed to both a very slow dissolution process and the extremely low solubility of terephthalic acid in water over the broad temperature range itself.

**(h) Solubility Data of Nonaqueous Systems.** The solubility data of several nonaqueous systems have been measured: (*RS*)-mandelic acid and  $\beta$ -succinic acid in both ethanol and methanol and adipic acid in ethanol. The results are summarized in Table 1. The system of substance A in acetonitrile has already been discussed in detail in an earlier section. The difference in the results from this technique, when compared to data from literature, is within experimental error (of less than  $\pm 1.25$  °C for solubility temperatures above 5 °C). The results show that the present method of solubility determination using DSC is also applicable to nonaqueous systems. The problems associated with conventional methods for the measurement of nonaqueous systems,

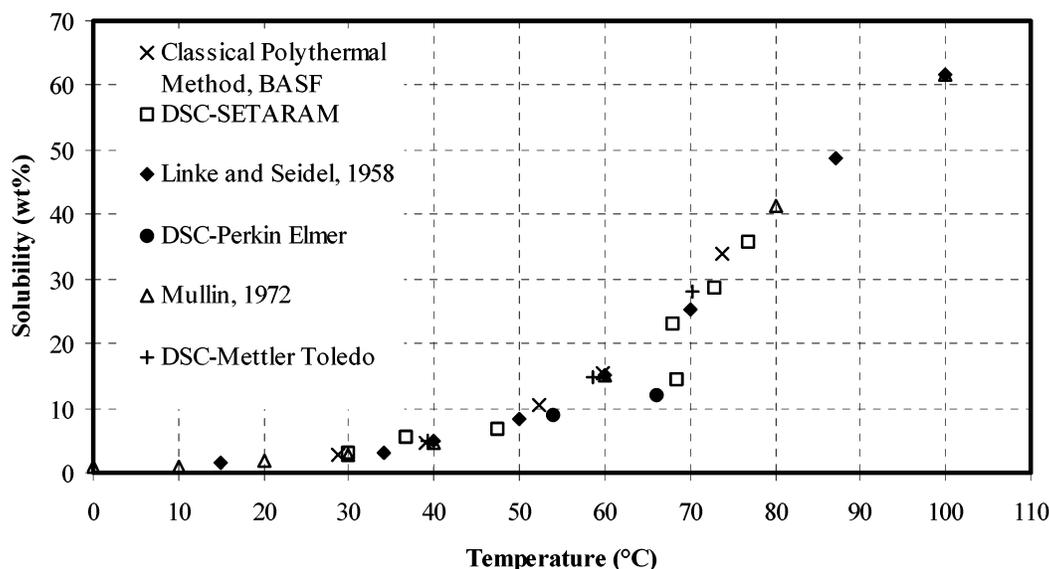


Figure 10. Solubility results for adipic acid in water.

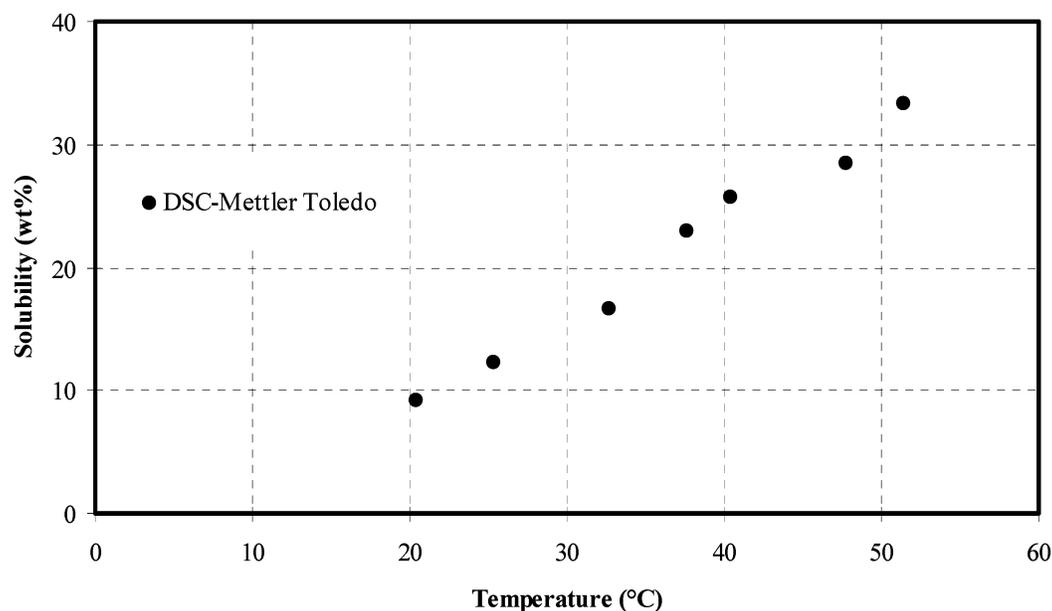


Figure 11. Solubility results for diphenhydramine HCl in water.

such as solvent handling, evaporation, expense, and disposal, are minimized in the DSC method.

The optimal operating conditions for this technique are as follows: (i) pretreatment of the sample to a high temperature (care should be taken to avoid degradation or decomposition of the solute), (ii) a low starting temperature (preferably 20 °C below the saturation point), (iii) a high final temperature (preferably 20 °C above the saturation point) to ensure complete dissolution of the solids, (iv) slow cooling of the sample to control recrystallization, (v) an automated refrigeration system or liquid N<sub>2</sub> for cooling purposes as well as maintenance of a proper temperature ramp (increase or decrease), (vi) equal masses of the empty reference pan and the empty sample pan.

#### 4. Conclusions

DSC has been used to measure solubility data for a number of organic systems covering a broad range of temperatures and concentrations using three different

types of DSC. The results were compared to the available data from the literature.

The results indicate that the DSC method can be used to measure the solubility of a number of compounds with accuracy approaching that of conventional methods. When the compounds of interest have very low absolute solubilities or small changes in solubility with temperature, the DSC method may fail to give accurate results. Dissolution problems arising because of the lack of mixing in sample crucibles can be minimized by pretreatment of the samples. An optimized heating rate (in our cases mostly 1 K/min) has to be selected to find a compromise between a very low heating rate, time-consuming equilibrium measurement (weak signal strength), and a fast, time-saving but probably non-equilibrium "scan" of the solubility curve (strong signal strength and sharp effects). The amount of material required for a measurement is in the range of milligrams, making the DSC method potentially quite useful in cases where limited material is available such as the pharmaceutical industry. For cases where solu-

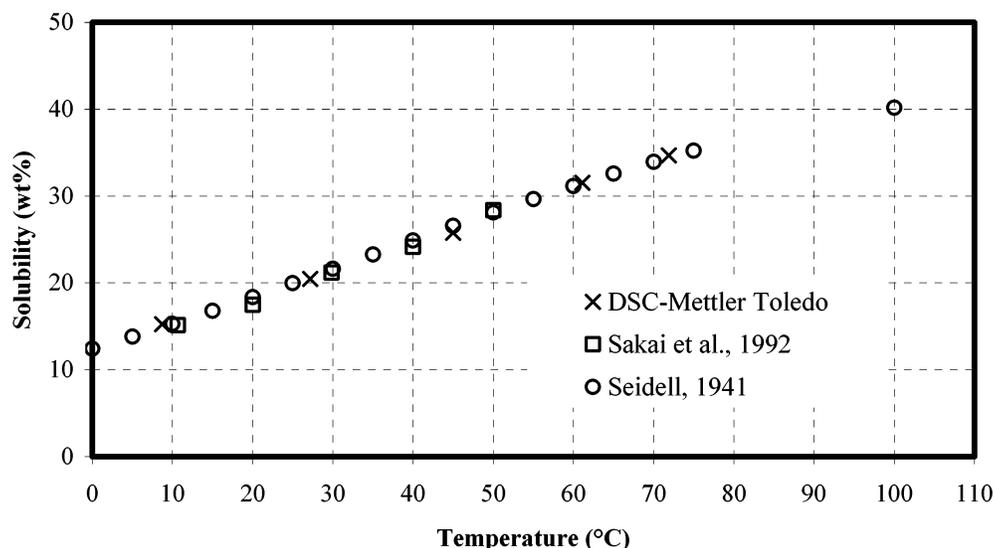


Figure 12. Solubility results for  $\alpha$ -glycine in water.

Table 1. Solubility Data for the Systems of (*RS*)-Mandelic Acid and  $\beta$ -Succinic Acid in Ethanol and Methanol and Adipic Acid in Ethanol

<i>(RS)</i> -Mandelic Acid in Ethanol			
solubility temp (°C)			
concn (wt %)	Mettler-Toledo DSC	Linke and Seidell <sup>4</sup>	
46.70	2.85	0.00	
53.70	15.46	16.50 <sup>a</sup>	
<i>(RS)</i> -Mandelic Acid in Methanol			
solubility temp (°C)			
concn (wt %)	Mettler-Toledo DSC	Linke and Seidell <sup>4</sup>	
51.10	0.24	0.00	
64.90	16.95	16.50	
$\beta$ -Succinic Acid in Ethanol			
solubility temp (°C)			
concn (wt %)	Mettler-Toledo DSC	Seidell <sup>3</sup>	Desai and Patel <sup>28,29</sup>
11.33	29.00	21.50 <sup>b</sup>	28.00 <sup>c</sup>
13.04	39.22	39.00	
$\beta$ -Succinic Acid in Methanol			
solubility temp (°C)			
concn (wt %)	Mettler-Toledo DSC	Seidell <sup>3</sup>	Desai and Patel <sup>28,29</sup>
9.51	2.45	-1.00	
18.00	28.91		28.00
Adipic Acid in Ethanol			
solubility temp (°C)			
concn (wt %)	Mettler-Toledo DSC	Myerson and Jang <sup>23</sup>	Mullin <sup>6</sup>
11.97	29.68	29.00 <sup>d</sup>	
25.45	55.46		
34.94	67.24		69.00

<sup>a</sup> Measured at a concentration of 53.60 wt %. <sup>b</sup> Measured at a concentration of 11.18 wt %. <sup>c</sup> Measured at a concentration of 11.59 wt %. <sup>d</sup> Measured at a concentration of 12.00 wt %.

bility measurements cannot be performed by classical polythermal and isothermal methods (e.g., high pressures) and in cases where the slurry density of the

solution is high, the DSC technique is a good alternative. Consequently, the DSC method can be recommended as a tool for rapid solubility analysis offering the advantage of small sample size, automation, and the ability to work at elevated temperatures and pressures.

#### Acknowledgment

The support of BASF AG, Ludwigshafen (Germany), and the Mettler Toledo Co. is gratefully acknowledged. The authors thank Kyungho Park for conducting the solubility experiments in Mettler Toledo DSC.

#### Literature Cited

- (1) Dalton, J. B.; Schmidt, C. L. A. The Solubilities of Certain Amino Acids in Water, The Densities of Their Solutions At Twenty-Five Degrees, And The Calculated Heats of Solution and Partial Molar Volumes. *J. Biol. Chem.* **1933**, *103*, 549.
- (2) Dunn, M. S.; Ross, F. J.; Read, L. S. The solubility of the Amino acids. *J. Biol. Chem.* **1933**, *103*, 579.
- (3) Seidell, A. *Solubilities of inorganic and metal organic compounds; a compilation of quantitative solubility data from the periodical literature*, 3rd ed.; D. Van Nostrand Company Inc.: New York, 1941; Vol. II.
- (4) Linke, W. R.; Seidell, A. *Solubilities—Inorganic and Metal—Organic Compounds*; American Chemical Society: Washington, DC, 1958; Vol. 1 (1965; Vol. 2).
- (5) Stephen, H.; Stephen, T. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds (five volumes)*; Pergamon: London, 1963.
- (6) Mullin, J. W. *Crystallization*, 4th ed.; Butterworth-Heinemann: London, 2001.
- (7) Walas, S. M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*; Butterworth: London, 1985.
- (8) Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2nd ed.; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1986.
- (9) Zemaitis, J. F., Jr.; Clark, D. M.; Rafal, M.; Scrivner, N. C. *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*; American Institute of Chemical Engineers: New York, 1986.
- (10) Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed.; McGraw-Hill Book Co.: New York, 1987.
- (11) Myerson, A. S., Ed. *Handbook of Industrial Crystallization*; Butterworth-Heinemann: London, 1993.
- (12) Frank, T. C.; Downey, J. R.; Gupta, S. K. Quickly screen solvents for organic solids. *Chem. Eng. Prog.* **1999**, Dec, 41.
- (13) Shibuya, H.; Suzuki, Y.; Yamaguchi, K.; Arai, K.; Saito, S. Measurement and prediction of solid-liquid-phase equilibria of organic compound mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, *82*, 397.

- (14) Coutinho, A. P. J.; Ruffier-Meray, V. A new method for measuring solid-liquid equilibrium phase diagrams using calorimetry. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, *148* (1-2), 147.
- (15) Huang, C.-C.; Chen, Y.-P. Measurements and model prediction of the solid-liquid equilibria of organic binary mixtures. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, *55*, 3175.
- (16) Lorenz, H.; Seidel-Morgenstern, A. Binary and ternary phase diagrams of two enantiomers in solvent systems—an experimental study. *Thermochim. Acta* **2002**, *382*, 129-142.
- (17) Igarashi, K.; Azuma, M.; Kato, J.; Ooshima, H. The initial stage of crystallization of lysozyme: a differential scanning calorimetric (DSC) study. *J. Cryst. Growth* **1999**, *204* (1), 191.
- (18) Darcy, P. A.; Wiencek, J. M. Identifying nucleation temperatures for lysozyme via differential scanning calorimetry. *J. Cryst. Growth* **1999**, *196*, 243.
- (19) Devarakonda, S.; Groyzman, A.; Myerson, A. S. THF-water hydrate crystallization: an experimental investigation. *J. Cryst. Growth* **1999**, *204* (4), 525.
- (20) Giron, D. Thermal Analysis and Calorimetric Methods in the Characterization of Polymorphs and Solvates. *Thermochim. Acta* **1995**, *248*, 1.
- (21) Mohan, R.; Boateng, K. A.; Myerson, A. S. Estimation of crystal growth kinetics using differential scanning calorimetry. *J. Cryst. Growth* **2000**, *212*, 489.
- (22) Mohan, R. Crystallization From Solution: Methods For The Study Of Solubility, Kinetics And Phase Transitions. Ph.D. Dissertation, Polytechnic University, June 2001.
- (23) Myerson, A. S.; Jang, S. M. A comparison of binding energy and metastable zone width for adipic acid with various additives. *J. Cryst. Growth* **1995**, *156*, 459-466.
- (24) Young, P. H.; Schall, C. A. Cycloalkane solubility determination through differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta* **2001**, *367-368*, 387.
- (25) BASF AG, Ludwigshafen, Germany (personal communication).
- (26) Angus, W. R.; Owen, R. P. Aqueous solubilities of *r*- and *l*-mandelic acids. *J. Chem. Soc.* **1943**, 231.
- (27) Profir, V.; Rasmuson, A. C. The separation of enantiomers by direct crystallization. 8th International Workshop on Industrial Crystallization (BIWIC 2001), Delft, The Netherlands, Sept 2001.
- (28) Desai, P. G.; Patel, A. M. Effect of polarity on the solubilities of some organic acids. *J. Indian Chem. Soc.* **1935**, *12*, 131-136.
- (29) Desai, P. G.; Patel, A. M. Solubility of benzoic and salicylic acid in mixtures of organic solvents. *J. Indian Chem. Soc.* **1935**, *12*, 808-812.
- (30) Sakai, H.; Hosogai, H.; Kawakita, T. Transformation of  $\alpha$ -glycine to  $\gamma$ -glycine. *J. Cryst. Growth* **1992**, *116*, 421.

Received for review January 10, 2002  
Revised manuscript received June 14, 2002  
Accepted June 27, 2002

IE0200353

## DETERMINATION OF CRYSTALLIZATION RELEVANT DATA FOR ENANTIOSEPARATION PURPOSES

A. Perlberg<sup>a</sup>, H. Lorenz<sup>a</sup>, A. Seidel-Morgenstern<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Sandtorstr. 1,  
D- 39106 Magdeburg, Germany (perlberg@mpi-magdeburg.mpg.de)

<sup>b</sup>Institut für Verfahrenstechnik, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg,  
Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

For the chiral ternary system of the enantiomers of mandelic acid in water, the metastable zone width was determined for different enantiomeric compositions. Furthermore, an acoustic inline concentration measurement technique was tested concerning its applicability in chiral systems and compared with conventional offline density measurements. First results of enantioselective batch-crystallization experiments are presented and the applicability of different in- and offline methods is verified.

### 1. INTRODUCTION

Due to their low costs in comparison to other enantioseparation techniques, crystallization methods like diastereomeric salt formation, resolution by entrainment or direct crystallization from enriched solutions have become anew an active research field for chiral resolution during the last years (Collet, 1999). Besides the knowledge of thermodynamic data, the basic understanding of crystallization kinetics plays an important role for the design and optimization of successful enantioselective crystallization processes. Recently innovative inline measuring techniques for obtaining relevant process data like concentration or crystal size are used increasingly in binary solvent-solute systems and ternary solvent-solute-(small) impurity systems. However, these techniques may also be applicable to ternary chiral systems, consisting of the two enantiomers as solutes in a solvent.

With this background, the work to be presented is concerned with the use of several in- and offline methods for determination of crystallization relevant data, especially the metastable zone width, in chiral systems. Crystallization parameters were estimated for the system of mandelic acid enantiomers in water. First results of batch-crystallization experiments are presented.

### 2. EXPERIMENTAL WORK

#### 2.1. Equipment

Most of the data were collected in experiments conducted in a 0.5 liter double walled thermostated glass reactor equipped with a magnetic stirrer and a Pt-100 temperature probe. For the batch-crystallization experiments, a 2 liter double walled crystallizer was

used. For inline concentration determination a LiquiSonic probe (SensoTech GmbH, Germany) measuring the ultrasound velocity and temperature in the system was used. The theory and the application of the method is described by Omar (1999). The probe has been calibrated carefully in preliminary experiments taking into account the influence of temperature, concentration, the enantiomeric composition of solute and the presence of particles. For offline concentration measurements, crystal-free samples were taken over a dead storage in the reactor and analyzed by a calibrated Mettler-Toledo DE40 density meter or by means of chiral HPLC. Crystal size was followed by inline focussed beam reflectance measurement (FBRM), developed and marketed by Lasentec, Inc.. The measurement principle is described in detail by Ruf et al. (2000). Furthermore, an inline fibre optical turbidity probe quantifying the amount of backscattered light from the system as a voltage signal was applied to detect the nucleation points for metastable zone width determination.

## 2.2. Measurement of metastable zone width

Metastable zone width was measured by using the Nývlt polythermal method (Nývlt et al., 1985). A magnetically stirred solution (300 g) of known concentration was seeded with a small amount of crystals > 1 mm and cooled using various linear cooling rates from equilibrium temperature until nucleation appears. Nucleation points were detected by the fibre optical sensor as well as by the LiquiSonic probe. Measurements were carried out with the racemate, a eutectic mixture of the enantiomers and the pure enantiomer in the temperature range between 20 and 40 °C with the respective equilibrium concentrations.

## 2.3. Calibration of the LiquiSonic probe for inline concentration measurement

For calibration purposes the ultrasound velocity was determined in a temperature range between 15 and 45 °C. A concentration range from 0 to 51.33 wt.-% for the racemate and from 0 to 22.56 wt.-% for the enantiomer (due to the lower solubility of the enantiomers) was covered. The three-dimensional data field gathered was fitted to find an empirical calibration equation according to:

$$c=f(v, \vartheta)$$

where  $c$  [wt.-%] is the solution concentration,  $v$  [m/s] is the sound velocity and  $\vartheta$  [°C] is the temperature. All collected data are measured in crystal-free solution.

## 2.4. Batch-crystallization experiments

Seeded batch-crystallization experiments were performed with solutions of different enantiomeric composition in the 2 liter crystallizer. The temperature in the reactor was used to control the cooling profile. The cooling profile in the presented example was calculated under the assumption of a given constant growth rate and neglectable nucleation from the solubility data. The LiquiSonic probe for concentration determination was jacketed to hinder particles entering the measuring volume.

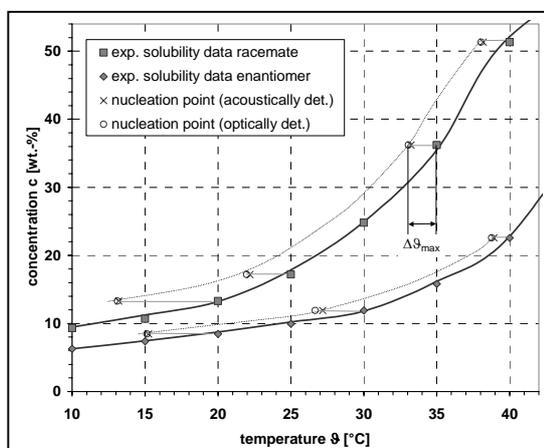


Fig. 1: Solubility curve and characteristic  $\Delta\Theta_{\max}$ -values measured for mandelic acid in water

### 3. RESULTS

#### 3.1. Metastable zone width measurements

In Fig. 1 the solubility data (Lorenz and Seidel-Morgenstern, 2002) and the metastable zone width (MZW) determined for the racemate and the enantiomer of mandelic acid in water as a function of temperature  $\Theta$  [°C] are depicted. The MZW was determined as maximum reachable undercooling  $\Delta\Theta_{\max}$  (for  $d\Theta/dt = 0$  °C/h according to Nývlt).

It can be seen that the nucleation points obtained acoustically by the LiquiSonic probe and optically by the fibre optical probe show good agreement. For both racemate and enantiomer it was found that  $\Delta\Theta_{\max}$  increases with decreasing equilibrium concentration in the measured temperature range. For the obtained nucleation temperatures  $\Theta_{\text{nu}} = \Theta_{\text{eq}} - \Delta\Theta_{\max}$  the equilibrium concentration at  $\Theta_{\text{nu}}$  can be derived from the solubility curve. From this the relative supersaturation  $\sigma$  is determined. The calculated  $\sigma$ -values for the racemate differ significantly from the values calculated for the enantiomer. They seem to be twice as high as the relative supersaturation of the pure enantiomer at the corresponding temperature.

#### 3.2. Calibration of the LiquiSonic probe

Fig. 2 compares the ultrasonic velocity as a function of solution temperature for the racemate and the enantiomer at two different solute concentrations. No significant behaviour differences between the racemic mixture and the pure enantiomer of mandelic acid in solution can be seen. Hence, the three-dimensional  $c$ - $\Theta$ - $v$  data field gathered for the racemate and the enantiomer of mandelic acid in water (Fig. 3) was used for calibration of the LiquiSonic probe. A polynomial function of higher order was found to give a correlation with sufficient accuracy for the description of this data field. It can be seen that ultrasound velocity increases generally with increasing concentration. The behaviour due to temperature change varies depending on concentration. At low

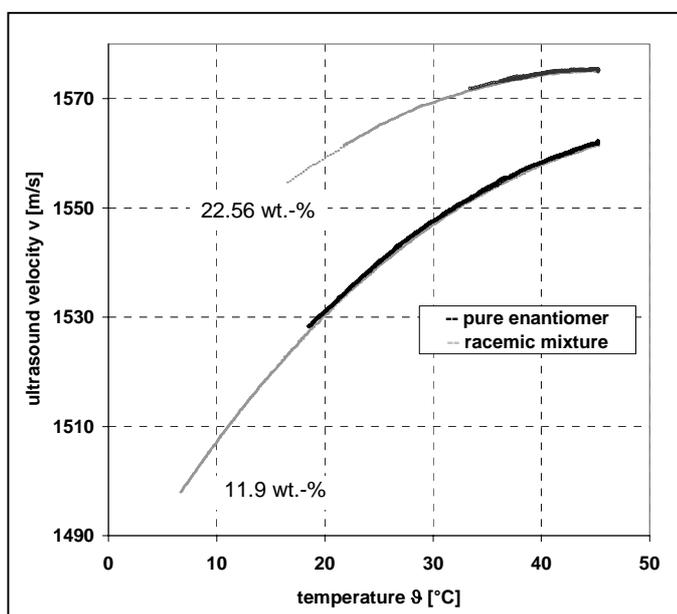


Fig. 2: Ultrasound vs. temperature-dependence, comparison between the racemate and the enantiomer for two different concentrations

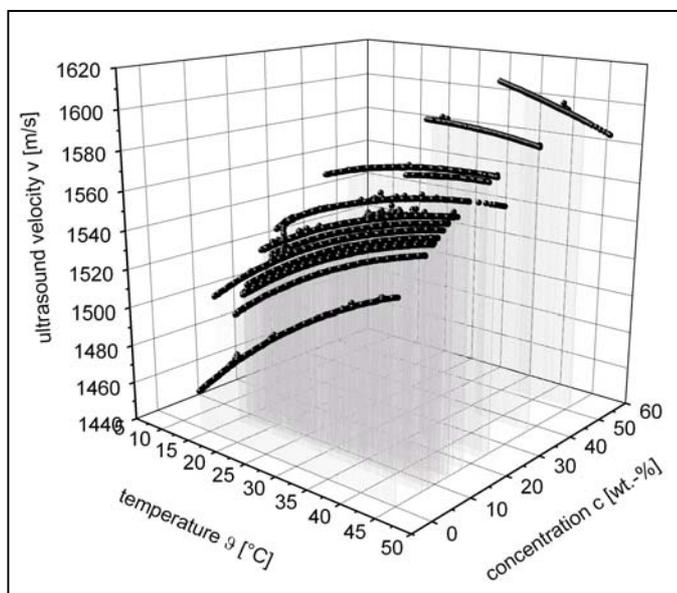


Fig. 3: Three-dimensional data field for mandelic acid in water connecting ultrasound velocity, temperature and overall concentration of mandelic acid in water

concentrations, < 30 wt.-%, the sound velocity increases with increasing temperature. At higher concentrations a reversed behaviour was found. Note that all data depicted in Fig. 2 and Fig. 3 were measured in crystal-free solution by cooling the solution from a starting temperature until nucleation appears. This results in different temperature ranges being covered for different concentrations and enantiomeric compositions. For crystal-containing solutions, data were gathered with varying suspension density and crystal size. The results obtained for the influence of crystal size and mass on sound velocity agree with the relations found for inorganic substances by Sayan and Ulrich (2002). For further use, the LiquiSonic probe was jacketed by a mesh, hindering the entrance of crystals into the measurement zone.

### 3.3. Batch-crystallization experiments

A plot of all measured data in a batch-crystallization experiment for the purification of a non-racemic mixture can be seen in Fig. 4. The depicted sound velocity and fibre optical (fo) values are scaled for better illustration.

A non-racemic solution of mandelic acid with an enantiomeric excess of approx. 59 % (enantiomeric composition 79.2 : 20.8, determined by chiral HPLC) in water was prepared at an approx. equilibrium temperature of 25 °C.

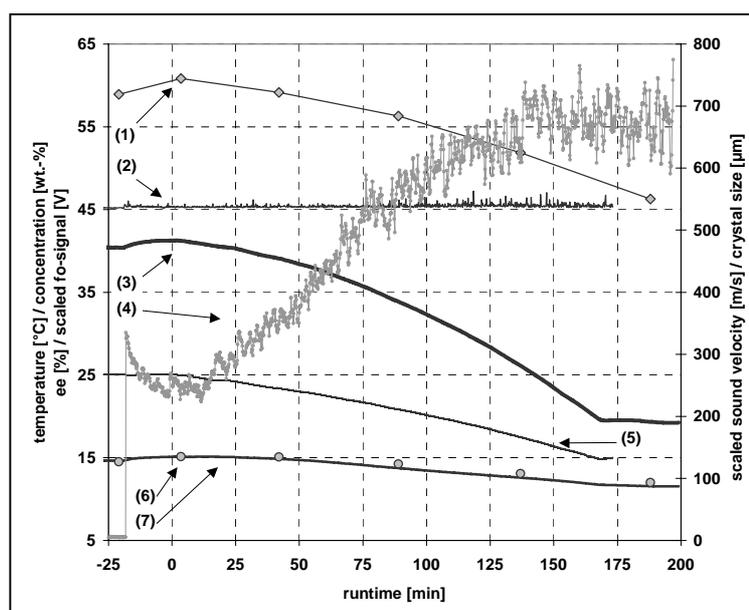


Fig. 4: Batch-crystallization experiment for purification of a non-racemic mixture of mandelic acid in water; (1)-enantiomeric excess of solution  $ee^{(*)}$  [%], (2)-fibre optical (fo) sensor signal scaled<sup>(\*\*)</sup>, (3)-ultrasound velocity scaled<sup>(\*\*)</sup>, (4)-median crystal size (FBRM), (5)-temperature profile in the crystallizer, (6)-concentration (offline), (7)-concentration (inline)

<sup>(\*)</sup>  $ee = 100 \cdot (2 \cdot x - 1)$  [%]; ( $x$ - mass fraction of the enantiomer in excess [-])

<sup>(\*\*)</sup> scaling: depicted value (ultrasound) = (measured value - 1500) \* 10  
depicted value (fo) = measured value \* 5 + 45

After seeding the solution with sieved crystals (377 - 400  $\mu\text{m}$ ) of the enantiomer in excess (runtime  $t = -18$  min.), the median crystal size increased immediately to 330  $\mu\text{m}$  (the difference from the given seed size results from the different measurement principles of sieve analysis and FBRM). It can be seen that some crystals were dissolved after seeding, resulting in an increasing enantiomeric excess due to the increased amount of pure enantiomer, an increasing ultrasound velocity and concentration, as well as a shrinking median crystal size.

At runtime  $t = 0$  min., the equilibrium was reached and the cooling profile was started. Due to crystal growth the sound velocity and concentration were declining and the median crystal size was rising. The fibre optical sensor showed additionally the seeding point and an increasing noise due to crystal growth during the experiment. After runtime  $t = 170$  min. equilibrium conditions were established again at 15 °C. The purity of the enantiomer crystallized was determined to be 99.3 % by DSC and HPLC. Product size was measured by microscopy and determined to be 800 -1000  $\mu\text{m}$ .

The agreement between offline measurements and inline determination of solution concentration in the presented experiment was sufficient (averaged error: 1.8 %). Therefore, the LiquiSonic probe supplemented the possibilities of inline measuring techniques (FBRM probe, fibre optical probe) here in an optimal manner.

#### 4. CONCLUSION

For the studied enantiomeric system of mandelic acid in water, different enantiomeric compositions in the solvent show a different metastable zone width. The inline method for the determination of concentration by measuring the sound velocity has proved to be applicable to chiral systems, independently from the enantiomeric composition of the system. Further experiments are directed to the application of this technique to gather kinetic data for designing and optimizing the enantioselective crystallization process.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank BASF AG for providing the fibre optical turbidity probe.

#### 6. REFERENCES

- Collet, A., 1999, *Enantiomer* 4, 157  
Lorenz, H. and A. Seidel-Morgenstern, 2002, *Thermochimica Acta* 382, 129-142.  
Nývlt, J., O. Söhnel, M. Matuchová and M. Broul, 1985, *The kinetics of industrial crystallization*, Elsevier, Amsterdam.  
Omar, W., 1999, *Zur Bestimmung der Kristallisationskinetik auch unter Einwirkung von Additiven mittels Ultraschallmesstechnik*, Diss. Universität Bremen.  
Ruf, A., J. Worlitschek and M. Mazzotti, 2000, *Part. Part. Sys. Char.* 17, 167-179  
Sayan, P. and J. Ulrich, 2002, *Chem. Engng. Process.* 41, 281-287.



ELSEVIER

Journal of Chromatography A, 908 (2001) 201–214

JOURNAL OF  
CHROMATOGRAPHY A

www.elsevier.com/locate/chroma

# Coupling of simulated moving bed chromatography and fractional crystallisation for efficient enantioseparation

Heike Lorenz<sup>a</sup>, Patrick Sheehan<sup>b</sup>, Andreas Seidel-Morgenstern<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Leipziger Strasse 44, Zenit-Gebäude, D-39120 Magdeburg, Germany

<sup>b</sup>Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Verfahrenstechnik, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

## Abstract

An optimised coupling of liquid chromatography and fractional crystallisation is suggested for efficient enantioseparation. As a first stage, a chromatographic separation, preferably simulated moving bed (SMB) chromatography, is applied to achieve an enantiomeric enrichment sufficient for a subsequent crystallisation. First results of the experimental and modelling work for the model system (+)-/(-)-mandelic acid in an aqueous solution are described. Chromatographic investigations involve the estimation of adsorption isotherms on a suitable chiral stationary phase and the simulation and optimisation of a corresponding SMB process. From the ternary phase diagram measured for the (+)-/(-)-enantiomer/solvent system, the conditions required to crystallise a pure enantiomer from an asymmetric mixture can be derived. The productivity gains achievable from the combined process compared to the application of chromatography alone are discussed. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Simulated moving bed chromatography; Crystallization; Enantiomer separation; Mandelic acid; Organic acids

## 1. Introduction

Much evidence relating to pharmaceutical products which occur in two enantiomeric forms now exists regarding the advantages of administering only that enantiomer with the desired physiological effect. In many cases, the other, non-beneficial enantiomer has no or possibly even a detrimental effect. Regulators increasingly demand that such drugs are administered in optically pure form. All of this has concentrated research efforts on the production of

enantiomerically pure products, either via the synthesis of but one of the two enantiomers or through the subsequent enantioseparation of racemic mixtures [1]. In this paper, only the latter approach will be considered. Thus, it will be assumed the typical situation is that the product stream leaving a prior reactor is of racemic composition, and that the separation of this stream into enantiomerically enriched or pure fractions is the goal.

Several approaches to performing enantioseparations are known [2]. Often only chromatographic methods using suitable chiral stationary phases [3] can achieve the high purities required for pharmaceutical substances. In order to increase the productivity of chromatographic separation processes, conventional batch elution is increasingly being

\*Corresponding author. Tel.: +49-391-671-8644; fax: +49-391-671-2028.

E-mail address: andreas.seidel-morgenstern@vst.uni-magdeburg.de (A. Seidel-Morgenstern).

replaced by more sophisticated operation modes. Besides the application of discontinuous recycling techniques [4], continuous chromatographic processes are on their way to becoming a standard tool for enantioseparation. It has been proved in recent years that the simulated moving bed (SMB) process in particular is capable of separating a wide range of racemic mixtures in a reliable manner, leading to enantiomers of high purities [5]. The success of SMB chromatography is mainly due to the considerable improvements that have been achieved in the theoretical understanding of multicomponent band propagation in single chromatographic columns [6] and the availability of reliable strategies and tools to design multicolumn processes [7].

Alternatively, crystallisation from a solution of the two enantiomers offers the possibility to achieve enantiomeric enrichments. Compared to chromatography, crystallisation methods are usually cheaper. Among the crystallisation techniques potentially applicable are: the manual sorting of conglomerate crystals; resolution by entrainment; separation via formation of diastereomeric salts and crystallisation from optically active solvents [8]. Finally, an examination of the solubility diagram of a two enantiomer/one solvent system reveals the possibility to attain both partial and complete enantiomeric enrichments, once a certain minimum enrichment has been delivered by a previous process [9]. Indeed, whether any of these crystallisation methods yields a successful enantioseparation is determined by the composition of the feed to the crystalliser and the form of the equilibrium phase diagram exhibited by the two enantiomer (binary) or two enantiomer/solvent (ternary) system in question (crystallisation from the melt or from solution).

In this contribution, we examine the possibility of conducting efficient enantioseparations in a two stage process. Chromatography in general and SMB chromatography in particular are used to deliver a partially enriched stream for a subsequent crystallisation step, which should then yield enantiomerically pure products. The potential advantages of these (and other) separation technologies have been indicated by Blehaut and Nicoud [10]. A first attempt to realise such a combination has been published by Lim et al. for the Praziquantel system [11,12]. To evaluate quantitatively the potential of such a hybrid process,

suitable objective functions should be formulated and optimised for the individual processes alone and for the combined process. It is known and will be demonstrated below that the productivity of separation processes usually falls off as higher purities are demanded. A critical task here in designing an efficient hybrid process is the identification of an optimal intermediate “crossover” purification between the chromatography and crystallisation operations.

Before analysing the hybrid process, basic principles and suitable models for the two individual processes of chromatography and crystallisation are introduced briefly.

## 2. Enantioseparation via chromatography

The first and most essential step in developing a chromatographic process for enantioseparation is to find an appropriate system of mobile phase and chiral stationary phase. Screening experiments on an analytical scale are usually performed. Mathematical models are then available to carry out further scale-up and for optimisation of the operating parameters [6,13].

### 2.1. Model of a chromatographic column

The following mass balance representing the equilibrium dispersion model has proved to be a powerful tool for the description of separation processes in chromatographic columns [6,14]. In the particular case of an enantioseparation dealt with here, the index  $i$  can represent either the (+) or (–) enantiomer.

$$\frac{\partial c^i}{\partial t} + \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \cdot \frac{\partial q^i(c^{(+)}, c^{(-)})}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial c^i}{\partial z} = D_{ap}^i \cdot \frac{\partial^2 c^i}{\partial z^2} \quad (1)$$

In this equation, equilibrium between the two phases is assumed. Thus, the most important design parameters are those of the adsorption isotherms. A possible form of the isotherm relationship is given by the competitive Langmuir model:

$$q^i = \frac{a^i c^i}{1 + b^{(+)} c^{(+)} + b^{(-)} c^{(-)}} \quad \text{for } i = (+) \text{ or } (-) \quad (2)$$

To describe band broadening effects, the apparent dispersion coefficients,  $D_{\text{ap}}^i$ , must additionally be known. For small dispersion effects, the well-known relation to the number of theoretical plates,  $N_i$ , holds:

$$D_{\text{ap}}^i = \frac{uL}{2N_i} \quad (3)$$

## 2.2. Principle and modelling of SMB chromatography

Besides discontinuous modes of operation such as elution and recycling chromatography, the continuously operated SMB process is now widely applied for many separation problems. The SMB principle was developed in the early 1960s by Universal Oil Products [15] for large scale separations (e.g., the separation of xylene isomers or of fructose and glucose). Intensive systematic studies were first undertaken in the 1980s [16–18]. Currently, there exists tremendous interest in applying the principle in the pharmaceutical industry to more difficult separations of value added products [5].

The general concept of a classical four-zone SMB unit is illustrated in Fig. 1. The unit consists of a closed loop of fixed beds. There are two incoming streams, the feed mixture to be separated and fresh desorbent or eluent. Two streams leave the unit, the raffinate, which is enriched in the less adsorbed of the two components to be separated, and the extract, enriched in the more adsorbed component. The

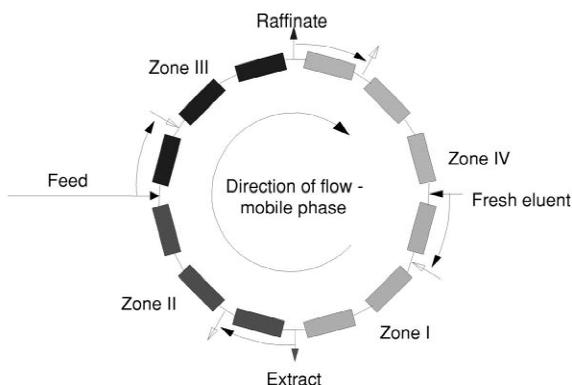


Fig. 1. Schematic illustration of the SMB process.

points at which these four streams enter or leave the SMB unit divide the unit into distinct four zones, numbered I, II, III and IV. Each of these four zones contains at least one fixed bed and has particular tasks to fulfil. Either by holding the fixed beds stationary and periodically shifting the inlet and outlet positions co-currently with the fluid flow (the “moving port” implementation) or by fixing the inlets and outlets and periodically moving the fixed beds counter-currently against the fluid flow (the “moving column” implementation), a counter-current between the fluid and the solid phases is simulated. In principle, both implementations are fully equivalent. The shifting time corresponds to the solid flow-rate in the true counter-current process.

A more detailed design and optimisation of the SMB process can be performed using Eq. (1) formulated for each column. The numerical methods applied to solve the set of model equations are typically finite difference or orthogonal collocation schemes. In this work, an efficient explicit finite difference algorithm based on matching numerical and physical dispersion effects was applied to solve Eq. (1) together with the periodic boundary conditions characteristic for the SMB process [19,20].

## 2.3. Separation regions and operating points for the SMB process

The main problem in designing an SMB process is to find its optimal operating conditions. Essentially, this involves specifying relative flow-rates between the fluid and the solid phases in each of the four zones. An appropriate tool for the estimation of these parameters is offered by equilibrium theory as described by Rhee et al. [21] and Helfferich and Klein [22]. This theory neglects all mass transfer resistances and uses only thermodynamics to describe the migration of the substances in the fixed beds.

To specify the operating parameters to separate a certain binary feed mixture with a given SMB unit, five parameters have to be determined. These are the fluid flow-rates,  $\dot{V}_j$  (or the corresponding velocities,  $u_j$ ), in the four zones ( $j=I, II, III$  or  $IV$ ) and the switching time,  $T^{\text{shift}}$ . The latter parameter is closely related to the solid flow-rate of the equivalent true counter-current process,  $\dot{V}_S$ . In the last few years

Morbidelli and co-workers [23–25] have contributed significantly to the treatment of this nontrivial design problem. They demonstrated that the five unknown quantities can be conveniently expressed in terms of four net flow ratios,  $m_j$ , defined as:

$$m_j = \frac{\dot{V}_j}{\dot{V}_S} - \frac{\epsilon}{1 - \epsilon}, \quad j = I \dots IV \quad (4)$$

Based on the similarity between true and simulated counter-current adsorption processes and neglecting all kinetic effects (i.e., assuming  $D_{ap} = 0$ ), equilibrium theory was applied to derive analytical expressions for the ranges of values of the four flow-rate ratios,  $m_j$ , which guarantee a complete separation of the binary mixture. The shape and size of the resulting regions in a  $m_{II}$ – $m_{III}$  plot depend on the feed concentrations and on the thermodynamic parameters, i.e., on the adsorption isotherms. Explicit equations to specify the regions of complete separation in terms of the four flow-rate ratios have been reported for several isotherm models [25]. It was further demonstrated that the values of  $m_{II}$  and  $m_{III}$  are most crucial for the success of the separation. They characterise the flow-rates in the two zones located upstream and downstream of the feed position. These zones are responsible for achieving the separation.

Typical shapes of the separation regions expected for different feed concentrations are given in Fig. 2.

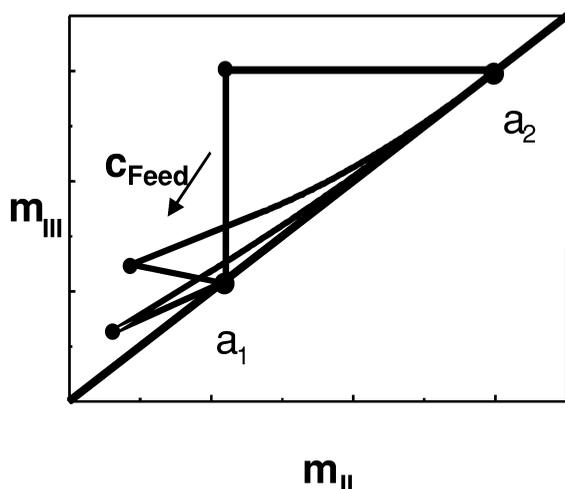


Fig. 2. Illustration of regions of complete separation [23–25].

It is noted that the shape of these regions changes and their size decreases with increasing feed concentration. In each case, as described in Refs. [23–25], the point of each region lying furthest from the diagonal is the optimal operating point, representing the maximum feed which can be processed and the minimum of eluent consumption. In general, the productivity of a SMB unit depends on the concentration of the feed stream. Thus, the feed concentration is another important design parameter.

### 3. Enantioseparation via crystallisation

The application of crystallisation methods for separation and/or purification of enantiomers is based on the detailed knowledge of the appropriate phase diagrams describing the melting behaviour of the two enantiomers (binary melting point phase diagram) or their solubility behaviour in the presence of a suitable solvent (ternary solubility phase diagram). According to the type of the saturation curves in the phase diagram, three fundamental types of enantiomer systems can be identified. These were first described in the pioneering work of Roozeboom [26]. Characteristic binary phase diagrams of the conglomerate, racemic compound and solid solution forming systems are shown schematically in Fig. 3.

Only 5–10% of racemates belong to the conglomerate forming group, which is the most favourable one for achieving a certain enantiomeric enrichment by fractional crystallisation from a nonracemic mixture. Of racemates, 90–95% form a compound in the solid phase, called a racemic compound or true racemate [9]. In the latter case, knowledge of the phase equilibria is even more important because the existence region of the pure enantiomers in the phase diagram (binary and ternary), which is defined by the position of the binary/ternary eutectic point (Figs. 3 and 4), is much smaller. Solid solution forming racemates (so-called “pseudoracemates”) are relatively rare. More detailed information regarding this topic is given in the monograph of Jacques et al. [9] and in Ref. [27].

The form of the ternary (solubility) phase diagram can be deduced from the form of the binary diagrams discussed above (Fig. 3). The previous determination of the binary phase diagram also helps with predict-

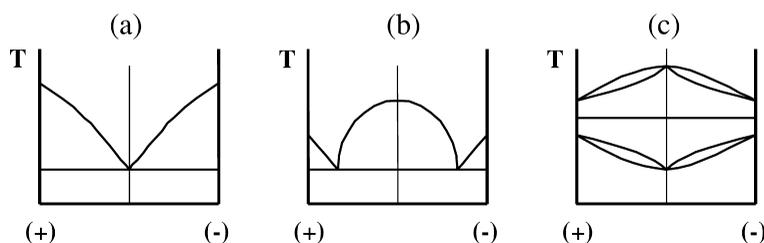


Fig. 3. Binary phase diagrams of the types of racemate: (a) conglomerate; (b) racemic compound; (c) "pseudoracemate".

ing rough solubility data [28]. The determination of melting point diagrams is relatively easy (e.g., using DSC methods) compared to solubility measurements for ternary systems.

In Fig. 4, a schematic solubility phase diagram for a compound forming system is presented in the most frequently used equilateral triangle form. The vertices of the triangle represent the pure components: the solvent at the top, the (+)- and (-)-enantiomers at the left and right ends of the triangle base. The triangle sides (graduated in mole or weight fraction units) represent the binary systems (+)-enantiomer/solvent and (-)-enantiomer/solvent on the left and right hand sides, respectively, and the (+)-/(-)-enantiomeric system on the triangle base with the racemic compound R at a fraction of 0.5. Each point inside the triangle sides describes a ternary mixture

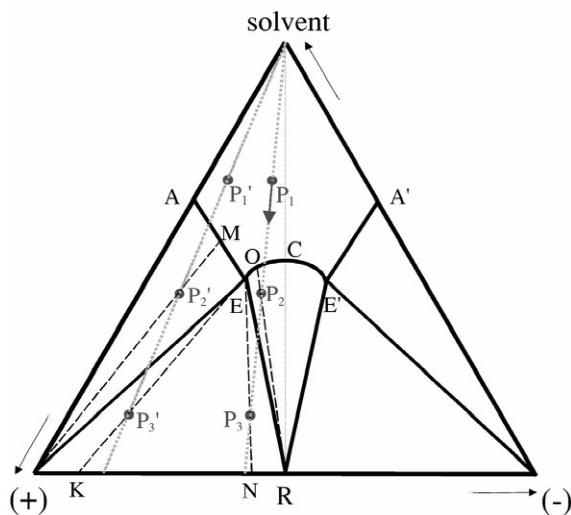


Fig. 4. Schematic ternary solubility diagram of a compound-forming enantiomeric system;  $T = \text{const.}$  (see Section 3).

consisting of all three components. The points A, A' and C represent the solubilities of the pure enantiomers and the racemate in the solvent used at a given temperature  $T$  and, consequently, the curve A–E–C–E'–A' is the solubility curve of the ternary system at this temperature. Thus, above the solubility curve (in the solvent corner), an undersaturated solution (i.e., a one-phase region) exists. The areas covered by the points A–E–pure (+) or A'–E'–pure (-) as well as by E–E'–R represent two-phase regions where a solid phase consisting of either the pure enantiomer or the racemic compound is in equilibrium with a saturated solution with a composition on the solubility curve. Phase splitting in this region is illustrated for the points  $P_2'$  and  $P_2$  in the existence regions of the pure enantiomer and the racemate, respectively. The corresponding composition of the liquid phase is given by the points M and O, respectively. The triangular regions pure (+)-E–racemate or pure (-)-E'–racemate represent three-phase regions with two solid phases (pure enantiomer and racemic compound) in equilibrium with a liquid phase of eutectic composition E or E'. From a partially enriched solution with a composition in this region, the gain of a pure enantiomer is not possible. Saturated solutions of composition  $P_3$  or  $P_3'$  split into a solid phase of composition N or K and, thus, a mixture of the pure enantiomer and the racemic compound is obtained. The resulting mother liquor has eutectic composition in both cases.

A pure enantiomer can only be produced by fractional crystallisation when the initial solution composition is located inside the existence region of the pure enantiomers covered by the points A–E–pure (+) or A'–E'–pure (-). Thus, for a combined process of chromatography and crystallisation, the previous chromatographic step must deliver a mini-

mal enantiomeric enrichment which exceeds that of the eutectic point in the ternary phase diagram. Subsequently, the resulting highly diluted and under-saturated solution (e.g., point  $P'_1$ ) has to be evaporated to reach a composition in the pure enantiomer existence region (e.g.,  $P'_2$ ) to gain a pure enantiomer by following crystallisation step(s). Chromatographic enrichment of a racemic feed to the point  $P_1$  (with purity less than that of point E) is insufficient, as evaporation will yield a mixture with composition such as that of points  $P_2$  or  $P_3$ , and pure enantiomers cannot be recovered by crystallisation. If the temperature dependency of the solubility in the ternary system is known, there may be also other ways to achieve supersaturation from the chromatographically enriched solution.

#### 4. Coupling of chromatography and crystallisation

Based on the above considerations, it appears to be attractive to combine the two separation processes, i.e., to use chromatography to achieve a certain enrichment and then to turn to fractional crystallisation. In Fig. 5, a possible two-step operation scheme is shown schematically. A 50:50 feed is

separated continuously by SMB chromatography into raffinate and extract streams enriched partially in one and the other enantiomer, respectively. The partial enrichments given in the figure are but guidelines, the actual enrichments achievable depend upon the adsorption isotherms of enantiomers on the CSP used and the flow-rates set, and are subject to overall mass balances. However, in general, the enrichments will be different for raffinate and extract streams. In the figure, the required creation of supersaturation between the two processes is also indicated.

The two partially enriched streams are then fed to two continuously operated crystallisers, where solid phases consisting only of one or other enantiomer may be collected. Solid–liquid phase equilibrium will usually not be completely established in continuous crystallisers. In any case the mother liquor contains some of both enantiomers and should be recycled. This liquor is, however, partially enriched compared to the starting racemic feed, and to decide in which way the mother liquor can most favourably be remixed with the feed is a nontrivial task and is outside the scope of this work.

The overall process suggested here is a coupling of two units with complex thermodynamics and kinetics which are connected by recycle streams, and it is seen that the modelling and optimisation of the whole is a complex task. A quantitative analysis of

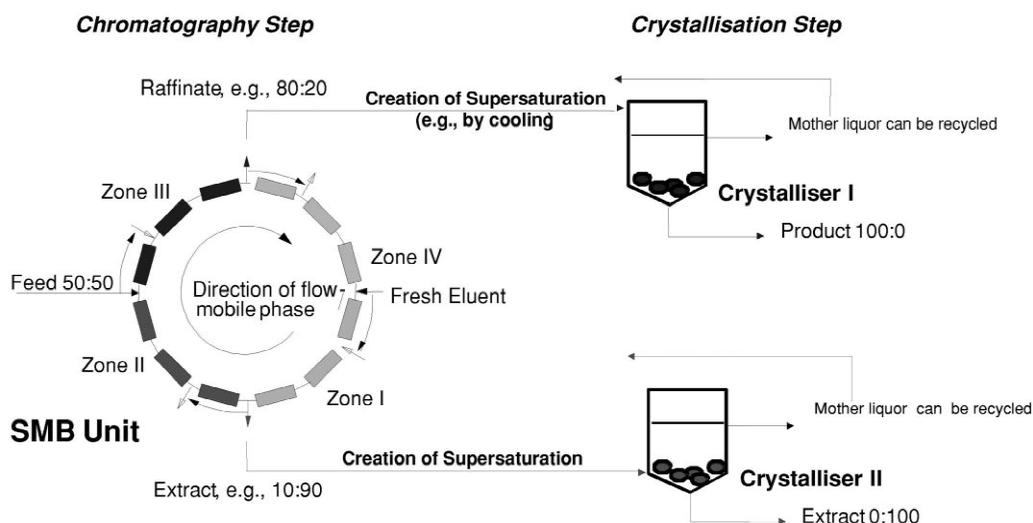


Fig. 5. Possible two-step operation scheme for enantioseparation.

the overall process requires the definition of suitable objective functions.

At this stage, the two quantities purity and productivity should be defined in relation to chromatographic separations. Firstly, purity is here defined as the percentage of concentration of the dominant enantiomer in a given stream with respect to the sum of the concentrations of each enantiomer.

$$\text{Pur}_j = 100 \cdot \frac{c_j^i}{c_j^{(+)} + c_j^{(-)}} \quad \text{for } i = (+) \text{ or } (-)$$

and  $j = \text{stream}$  (5)

Here, the index  $i$  refers to whichever of (+) or (–) has the larger concentration. The index  $j$  refers to stream in question. Thus, a racemic mixture has  $\text{Pur} = 50\%$ ; a mixture with  $c^{(+)} = 3 \text{ g/l}$  and  $c^{(-)} = 1 \text{ g/l}$  has  $\text{Pur} = 75\%$ . This definition of purity is usual in the literature of chromatography and SMB, and differs from the conventional notion of enantiomeric purity [9].

The productivity of a chromatographic separation step is defined here as the mass flow of a particular product (fulfilling specified purity requirements) per unit volume of stationary phase used.

$$\text{Prod}_{i,j} = \frac{\dot{V}_j c_j^i}{V_{s,\text{tot}}} \quad \text{for } i = (+), (-) \text{ and } j = \text{stream}$$

(6)

Fig. 6 illustrates schematically the motivation for this investigation, namely, that there is a productivity gain to be achieved by demanding but an intermediate purity of a chromatographic separation and then crystallising, as compared to demanding a high purity of the chromatographic process alone. This possibility arises from the fall-off in productivity of

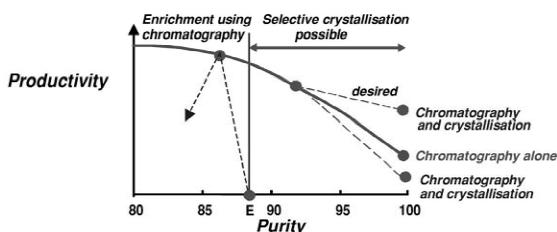


Fig. 6. Dependence of productivity on purity (two-step process).

chromatographic processes as represented by the curve “chromatography alone”.

It has already been explained in Section 3 that, in the case of enantioseparations, there is a minimum purity (i.e., that of points E and E' in Fig. 4) which must be delivered by the chromatographic step before the crystallisation step can yield an enantiomerically pure product. This is represented in Fig. 6 by the vertical line at purity E. Crystallisations from solutions of purity higher than E may yield enantiopure crystals, as indicated by the straight dashed lines jumping from the “chromatography alone” curve to points at 100% purity. However, the productivity gain depends also on the productivity of the crystallisation step, and hence more than one such line is shown. Optimising the crystallisation step will deliver the most favourable performance (the “desired” path shown). Crystallisations from solutions of purity less than the critical value E cannot yield enantiopure crystals (see Section 3), and thus, the crystallisation paths in Fig. 6 which start on the left hand side of E reach points of purity less than E. It is a general goal of this work to establish the form of Fig. 6 for a concrete case — to describe the productivity–purity curve for chromatography, to establish the value of the critical “border” purity at E, and finally to determine from the shape of the crystallisation paths whether the two-step process does indeed perform the enantioseparation more efficiently and to quantify this improvement.

## 5. Experimental

For a combination of chromatographic and crystallisation separation techniques, the separation of the enantiomers of mandelic acid dissolved in aqueous solution was chosen as a suitable model system. The two pure enantiomers are commercially available at a reasonable price, and from literature sources some data for solubility are known [29,30].

The experimental work included measurements in both the chromatographic and crystallisation areas. The chromatographic part involved the estimation of adsorption isotherms on a suitable chiral stationary phase after having set up an optimised HPLC separation method. On the other hand, the equilibrium data of the ternary system (+)-mandelic acid/

(–)-mandelic acid/water have been measured to identify the conditions where the pure enantiomers can be successfully crystallised. In the following, the experimental methods applied are described.

### 5.1. Chromatographic measurements

Chromatographic separation of the mandelic acid enantiomers can be carried out on a  $\beta$ -cyclodextrin chiral stationary phase (200/4 Nucleodex  $\beta$ -OH, Machery-Nagel). The mobile phase composition was 50 mM  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ /acetonitrile (95:5, v/v) buffered to pH 3. Measurements with one analytical column (20 $\times$ 0.4 cm) have been performed at a flow-rate of 0.5 ml/min and at 20°C. A Hewlett-Packard 1100 HPLC-system with a UV photodiode array detector was applied. The UV signal was recorded at a wavelength of 220 nm. To estimate column efficiencies and capacity factors, small sample sizes were injected (1  $\mu\text{l}$  of a 0.1% mandelic acid in eluent solution). The column porosity was estimated from the retention time of an acetonitrile pulse. The eluents used were of HPLC grade (LiChrosolv), the mandelic acid enantiomers {(S)-(+)-mandelic acid, (R)-(–)-mandelic acid and the racemic ( $\pm$ )-mandelic acid} supplied from Merck or Aldrich were of synthesis grade (>99% purity). To estimate the adsorption isotherms, elution profiles under overloaded conditions have been recorded and analysed using the elution by characteristic point (ECP) method [6].

### 5.2. Solubility measurements and estimation of the ternary phase diagram

Solubility measurements were carried out using a static isothermal method with phase separation and subsequent analysis. An excess of either pure enantiomer or a mixture of known composition of both enantiomers was added to a certain amount of solvent in a closed glass container. This container was then immersed in a double- or triple-walled thermostatted equilibrium apparatus and the solution was then electromagnetically stirred at the desired temperature (temperature controlled to within  $\pm 0.02$  K) until equilibrium was achieved (at least 4 h). The time required for establishing the solid–liquid equilibrium was determined in a separate experi-

ment, withdrawing and analysing samples of the mother liquor after different time intervals during dissolution studies. It was shown that at 25°C the equilibrium has already been attained after 20 min for both the (+)-mandelic acid enantiomer and the racemate. For ternary sample systems containing the (+)- and (–)-mandelic acid enantiomers and water, both the liquid and solid phase (saturated solution and undissolved solid) were analysed to determine their composition. The amount of solute in the saturated solution was determined by evaporation of the solvent in a rotary evaporator. The (+)- to (–)-enantiomer ratio both of this solute and of the original undissolved solid was analysed by HPLC. The quality of the results was assessed from an overall mass balance. For binary systems consisting of a pure enantiomer and the solvent, only the liquid phase was examined taking a liquid sample using a pipette after allowing the solid phase to settle and then evaporating the liquid sample. Repeatability measurements showed that the maximal error of the solubility data in the temperature range reported was below 2.5%. About 60 points in the ternary phase diagram (+)-mandelic acid/(–)-mandelic acid/water have been measured allowing the determination of solubilities at temperatures between 0 and 40°C covering the whole range of enantiomeric purity.

## 6. Results and discussion

### 6.1. Chromatography

From single injection experiments conducted under linear conditions, numbers of theoretical plates of the order 4000–5000 were observed for the cyclodextrin columns for both enantiomers of mandelic acid. The total column porosity was found to be  $\epsilon = 0.793$ . Fig. 7 shows overloaded elution profiles for separate injections of the single solutes used to determine the slopes of the adsorption isotherms. Due to the high column efficiency, it was justified to take these slopes from the tails of the chromatograms (equilibrium theory, ECP method [6]). From these slopes, the parameters of the Langmuir isotherm equation (Eq. (2)) were fitted and the parameters obtained are presented in Table 1. The form of the

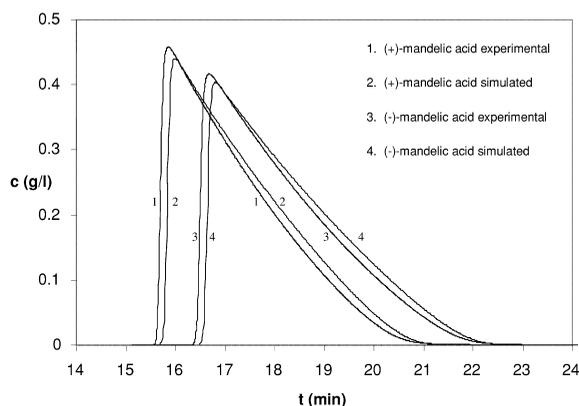


Fig. 7. Elution profiles of the two single enantiomers under overloaded conditions.

Table 1  
Parameters of the Langmuir equation (Eq. (2))

$a^{(+)}$	19.443
$a^{(-)}$	20.864
$b^{(+)} (1/g)$	0.370
$b^{(-)} (1/g)$	0.415

corresponding isotherms is plotted in Fig. 8. The separation is seen to be a difficult one, the separation factor under linear conditions being 1.073. Also shown in Fig. 7 are peaks generated from simulations based upon Eq. (1) using the fitted isotherm parameters. The agreement between the experimental and simulated peaks validates the procedure within the limits of accuracy obtainable from the ECP method.

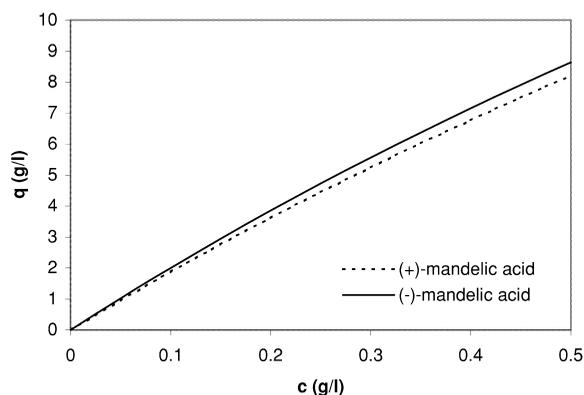


Fig. 8. Adsorption isotherms of the enantiomers as fitted to Langmuir equation (Eq. (2)).

Based on the adsorption isotherms as determined, a simulation study was carried out to predict the performance of a SMB unit consisting of only four analytical columns of the type and size described above [ $V_{s,tot} = 4 \cdot (1 - \epsilon) \cdot V_{col} = 2.08$  ml]. The purpose of this study was to identify regions of complete and partial separation within the  $m_{II} - m_{III}$  plane for the concrete chromatographic system (Fig. 2). In each case, appropriate values of  $m_I$  and  $m_{IV}$  were assumed based on the critical values obtained from equilibrium theory [23–25] including an additional safety factor of 10%. Simulating the SMB unit over the range of reasonable values of  $m_{II}$  and  $m_{III}$  for a feed of given concentration allowed one to identify regions where both raffinate and extract streams had at least a specified purity (not necessarily 100%). For each SMB run simulated, the purities delivered when the cyclic steady state had been established were analysed.

Due to the fact the efficiency is of minor importance in SMB chromatography, in the simulations a reduced plate number of  $n = 300$  was assumed to be valid for both components and independent of flow-rate. This increased the speed of simulations. Shown in Fig. 9a are the regions in the  $m_{II} - m_{III}$  plane delivering both raffinate and extract streams at purity of 70% or greater for a range of feed concentrations. In each case,  $c_f$  represents the concentration of each enantiomer in the feed stream, with  $c_f = c_f^{(+)} = c_f^{(-)}$ , as necessary for a racemic feed stream. As indicated in Fig. 2 earlier, the regions become smaller with increasing concentration.

Fig. 9b is obtained by taking the vertex of the region as the optimal operating point for each case and plotting the productivity (Eq. (6)) of the SMB process at this point versus the feed concentration. This is done by converting the values of the  $m$ -ratios back into actual flow-rates, then calculating productivity, in this case the sum of the productivities of the (+)- and (-)-enantiomers. It is seen that the productivity depends upon feed concentration and that the productivity–concentration curve exhibits a maximum around  $c_f^{(+)} = c_f^{(-)} = 0.3$  g/l.

The form of the dependences shown in Fig. 9a will also depend upon the purity limit (70% above) at which this analysis is performed. Taking the low feed concentration  $c_f^{(+)} = c_f^{(-)} = 0.001$  g/l, Fig. 10a

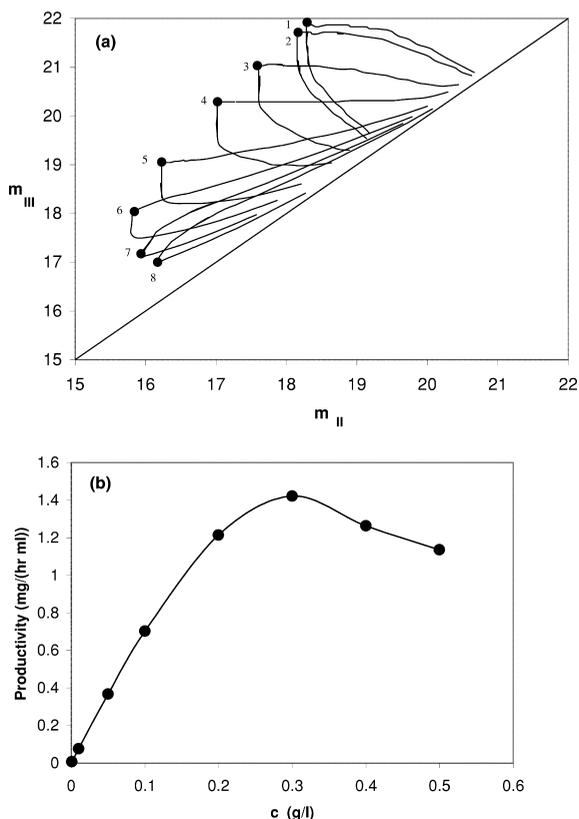


Fig. 9. (a) Regions in the  $m_{II}$ – $m_{III}$  plane guaranteeing 70% purity of both raffinate and extract streams for the following feed concentrations: (1)  $c_f=0.001$  g/l; (2)  $c_f=0.01$  g/l; (3)  $c_f=0.05$  g/l; (4)  $c_f=0.1$  g/l; (5)  $c_f=0.2$  g/l; (6)  $c_f=0.3$  g/l; (7)  $c_f=0.4$  g/l; (8)  $c_f=0.5$  g/l. The points mark the optimal operating condition for each region. (b) Productivities at the optimal operating points of the regions shown in (a).

shows  $m_{II}$ – $m_{III}$  regions for a range of purity requirements ranging from 65% purity of both raffinate and extract to 99% for both (with the four columns assumed here no complete separation was possible). Larger regions are found as the purity requirements are relaxed. This means larger feed streams could be treated. This is observed from the productivities possible for the SMB unit seen in Fig. 10b, where the possible productivity of the SMB unit is plotted as a function of purity requirement at the optimal operating points of each region in Fig. 10a. The fall-off in productivity was anticipated in the shape of the “chromatography alone” curve in Fig. 6 above. Indeed, Fig. 10b now shows the shape of this

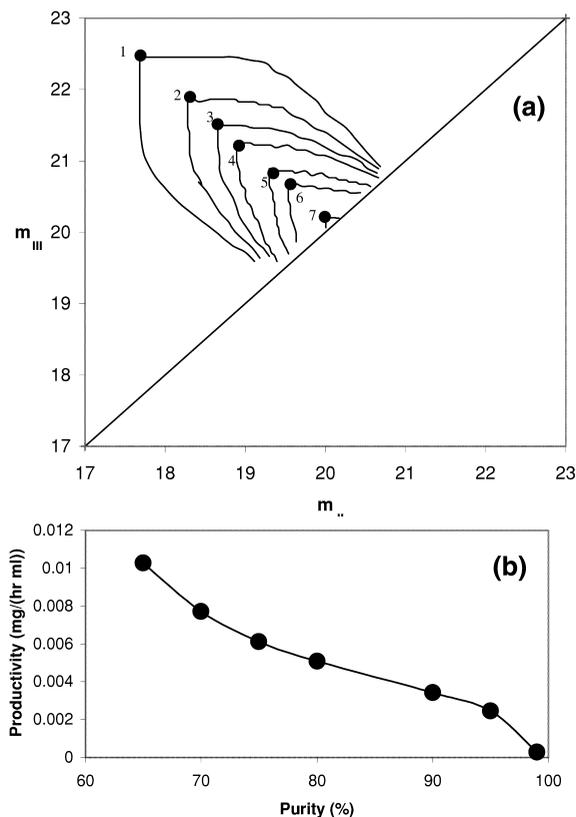


Fig. 10. (a) Regions in the  $m_{II}$ – $m_{III}$  plane guaranteeing, for  $c_f=0.001$  g/l, raffinate and extract streams with purity: (1) Pur>65%; (2) Pur>70%; (3) Pur>75%; (4) Pur>80%; (5) Pur>90%; (6) Pur>95%; (7) Pur>99%. The points mark the optimal operating condition for each region. (b) Productivities at the optimal operating points of the regions shown in (a).

curve for our case. The implication of the higher SMB productivities and  $c_f=0.001$  g/l possible at lower purity requirements will be discussed in Section 6.3 below.

## 6.2. Crystallisation

In order to identify the conditions where the pure enantiomers can be crystallised from a solution which has been previously enantiomerically enriched, experimental measurements of the phase equilibrium data of the system consisting of both enantiomers and solvent have been carried out. The results of the measurements are presented in Figs. 11 and 12.

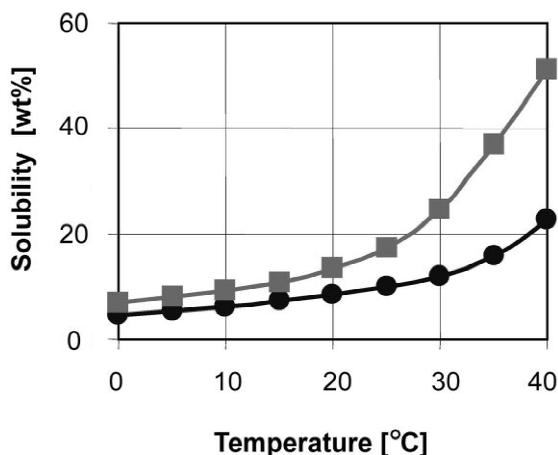


Fig. 11. Temperature dependence of the solubility of mandelic acid in water: (■) (±)-mandelic acid; (●) (+)-mandelic acid.

Fig. 11 shows the solubility of both racemic mandelic acid and its (+)-enantiomer in water as a function of temperature. In both cases, the solubility

increases in a roughly exponential manner with the temperature. Corresponding to the melting points (120.2°C for the racemate, 131.6°C for the enantiomers, according to our measurements), the solubility of the racemate is higher than that of the pure enantiomer. Furthermore, a significant difference in the temperature dependency of the solubility can be observed, this being considerably stronger for the racemic mandelic acid than for the pure enantiomer. Thus, in the temperature range between 20 and 40°C, the solubility of the racemate rises from 13.3 to 51.3 wt% compared to an increase from 8.4 to 22.6 wt% for the pure enantiomer. From a practical point of view, this implies that cooling crystallisation is possible for both the racemate and the pure enantiomers. However, the knowledge of the pure enantiomer and racemate solubilities alone, as given in Fig. 11, does not allow the specification of suitable conditions under which crystals of pure enantiomer can be recovered from a partially enriched solution. These data are also not sufficient to decide whether

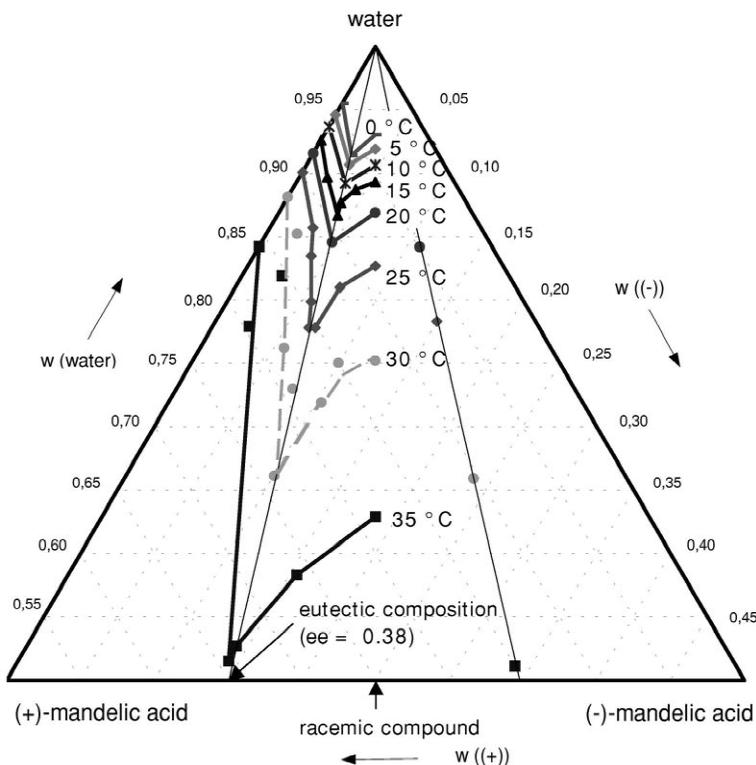


Fig. 12. Ternary solubility diagram of the two enantiomers of mandelic acid in water for the temperatures given.

the mandelic acid system is a compound/forming system or a conglomerate/forming system.

In Fig. 12, the ternary phase diagram of the system (+)-mandelic acid/(–)-mandelic acid/water is presented in the equilateral triangle form described above in Section 3. It contains the equilibrium data measured for various temperatures between 0 and 35°C represented by isotherms in the diagram. Most of the points measured refer to an excess of the (+)-enantiomer; for mixtures containing the (–)-enantiomer in excess, only a few experiments have been carried out to confirm the symmetry of the isotherms about the line of mixtures of racemic composition. This symmetry was indeed observed within the limits of experimental error and thus, the isothermal saturation lines in the triangle (–)-mandelic acid–racemic compound–water may be constructed by reflection of the (+)-mandelic acid–racemic compound–water triangle about the racemic compound–water line. As already discussed with reference to Fig. 11, the exponential upward trend of the solubility with the temperature and the higher solubility of the racemic compound compared to the pure enantiomers can also be observed here. Furthermore, a mixture with a solubility maximum (i.e., a eutectic point) can be identified between the pure enantiomer and the racemic composition, thus giving the saturation line the typical shape of a compound forming system. Thus, racemic mandelic acid may be identified as a true racemate. The solubility data determined are in agreement with the few literature data available [29,30].

The enantiomeric composition of the eutectic point is found to be almost invariant with temperature, having a (+)- to (–)-mandelic acid ratio of about 69:31 (or vice versa). This value corresponds well with the only available literature data of Nishiguchi et al. [29] with 69:31 and of Fouquey and Jacques [31] with 70:30 (derived from the binary melting point diagram). The region of existence of crystals of enantiomerically pure mandelic acid can now be identified for a given temperature as the region formed from the pure enantiomer corner, the pure enantiomer solubility at a given temperature and the appropriate eutectic point at this temperature. As discussed at the end of Section 3, the eutectic point specifies a minimum enrichment required from the chromatographic step in a process coupled with

crystallisation step. This is the significance of the point E in Fig. 6. Thus, for the example considered here, the SMB process must deliver a stream with an enantiomeric enrichment greater than 69:31 to make possible a successful subsequent crystallisation of the pure enantiomer. This motivated the choice of the purity 70:30 in the study reported on in Fig. 9, this value being just above the minimum necessary to attain pure enantiomers upon crystallisation.

At this point it should be noted that the chromatographic separation studied here was performed using not pure water as the solvent, but from an aqueous solution containing a certain amount of phosphate buffer at a defined pH. The solubilities of the racemic and the pure enantiomeric mandelic acid in this eluent were determined to be slightly higher than in water alone due to the pH shift. However, the typical deviation here was found to be less than 5%. A possible influence of the phosphate buffer on the purity of the mandelic acid crystallised from the appropriate solution will be studied in future work.

### 6.3. Coupled process

To summarise the key information established thus far on the way to reproducing the form of Fig. 6 for our sample system: the form of the chromatography productivity curve has been established for a four-column SMB unit; the position of the eutectic point gives the minimum purity which must be delivered by the chromatography step, thus, the position of the vertical line in Fig. 6 beyond which a selective crystallisation may be successfully conducted.

Yet to be established is the form of the crystallisation pathways given in Fig. 6. The productivity to be expected of crystallisation carried out after chromatographic enrichment depends upon a number of factors. Referring to Fig. 5, there is the necessity to create supersaturation. Cooling is one possible approach here, and the costs of creating supersaturation should be taken into account when estimating the productivity of a crystallisation step. Also to be considered are the kinetics of the crystallisation itself, which will determine the sizing and design of the crystalliser and the duration of the process for batch processing or the residence time for continuous processing. The degree of supersaturation created not only gives the driving force for the crystallisation but

also influences the yield which can be expected from the crystalliser. Returning to Fig. 4, the higher the degree of supersaturation, the further the point  $P_2'$  is “driven” towards the vertex of the ternary diagram representing pure (+)-crystals. In accordance with the classical lever rule, the possible yield of crystals is then specified, with the maximum yield occurring for a given degree of supersaturation when the contents of the crystalliser are allowed to reach equilibrium. The degree of supersaturation will also influence the composition of the mother liquor. The composition of the mother liquor determines whether further selective crystallisations are possible (multi-stage processing), and also affects the recycling of mother liquor to the chromatography unit. It may be remarked that the precise specification of the performance of a crystalliser and the subsequent optimisation of this process are complex issues. These have not yet been addressed in the work reported upon in this paper, and form part of the future work to be undertaken.

From Fig. 10b, one can see the possible increase in productivity of the SMB unit which can be gained by demanding lower purities compared to the high purities often demanded (>99%). It is seen from the results in Section 6.2 that crystallisation from SMB product streams of 69:31 purity or greater can yield crystals of pure enantiomer. For example, demanding purities of 70 or 80% of both outlet streams of the SMB unit sees possible throughput which are increased by factors of about 28 and 18, respectively, compared with the throughput when 99% pure streams are demanded. Thus, the two-step process enables one to take advantage of these substantial increases in productivity and this is offered as a first indication of possible gains to be achieved by implementing the two-step process suggested here.

## 7. Conclusions

In this paper, the possibility of a coupling of chromatography and crystallisation for the efficient separation of enantiomers has been analysed. It was attempted to describe essential parts of both processes with simple models. A main objective was to find a way to specify a reasonable “border purity” between the two processes.

The analysis performed for the particular separation of racemic mandelic acid dissolved in an aqueous solution revealed the potential of using  $\beta$ -cyclodextrin chromatographic columns to achieve an enrichment exceeding that of the eutectic point of the two enantiomer/solvent system, which has been shown to be a critical value and lies for our model system around 69:31 (or 31:69) over a broad temperature range.

In addition to the measurements of the underlying adsorption isotherms and the ternary solubility diagrams and the SMB simulations, a complete quantitative analysis of the suggested process also requires knowledge of crystallisation kinetics and of the expenditures related to the creation of the supersaturation required for crystallisation. Regarding this latter step, one should be careful to avoid creating too much supersaturation, thereby entering and then leaving again the region of pure crystals, (as per the point  $P_3'$  in Fig. 4).

Regarding future work, the issue of the possible inclusion of buffer components in crystals should be analysed. Adsorption isotherms at different temperatures will be measured. The analysis of SMB processes with more than four columns is planned. A detailed examination of the design and optimization of the crystallisation step will also be undertaken.

## 8. Nomenclature

$a$	parameter in Langmuir isotherm (–)
$b$	parameter in Langmuir isotherm (l/g)
$c$	concentration in mobile phase (g/l)
$d$	inner diameter of chromatographic column (m)
$D_{ap}$	apparent dispersion coefficient (m <sup>2</sup> /s)
$L$	length of a column (m)
$m$	flow-rate ratio as defined in Eq. 4 (–)
$N$	number of theoretical plates (–)
$q$	concentration in stationary phase (g/l)
$t$	time (s)
$T^{\text{shift}}$	shift time of the SMB process (s)
$u$	(superficial) velocity (m/s)
$V$	volume (m <sup>3</sup> )
$\dot{V}$	liquid flow-rate (ml/min)
$w$	weight fraction (–) or wt%
$z$	length along a column (m)

*Subscripts*

col	column
f	feed
s	solid (i.e., chiral stationary phase)
tot	total

*Superscripts*

(+), (−) refers to (+) or (−) enantiomer

*Greek*

$\epsilon$  porosity (−)

**Acknowledgements**

The authors thank Jacqueline Kaufmann for help with the experimental work. The financial support of Fonds der Chemischen Industrie and Schering AG is gratefully acknowledged.

**References**

- [1] S.C. Stinson, Chem. Eng. News (1995) 44.
- [2] A.N. Collins, G.N. Sheldrake, J. Crosby, Chirality in Industry, Wiley, New York, 1995.
- [3] E. Francotte, A. Juncker-Buchheit, J. Chromatogr. A 576 (1992) 1.
- [4] C. Heuer, P. Hugo, A. Seidel-Morgenstern, Sep. Sci. Technol. 34 (1999) 173.
- [5] R.-M. Nicoud, in: G. Subramanian (Ed.), Bioseparation and Bioprocessing, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, p. 3.
- [6] G. Guiochon, S. Golshan-Shirazi, A. Katti, in: Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography, Academic Press, Boston, 1994.
- [7] C. Migliorini, M. Gentilini, M. Mazzotti, M. Morbidelli, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 2400.
- [8] R.M. Secor, Chem. Rev. 63 (1963) 297.
- [9] J. Jacques, A. Collet, S.H. Wilen, Enantiomers, Racemates and Resolutions, Krieger, Malabar, 1994.
- [10] J. Blehaut, R.-M. Nicoud, Analisis Mag. 26 (1998) M60.
- [11] B.-G. Lim, C.-B. Ching, R.B.H. Tan, S.-C. Ng, Chem. Eng. Sci. 50 (1995) 2289.
- [12] B.-G. Lim, R.B.H. Tan, S.-C. Ng, C.-B. Ching, Chirality 7 (1995) 74.
- [13] G. Ganetsos, P.E. Barker (Eds.), Preparative and Production Scale Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [14] C. Heuer, P. Hugo, G. Mann, A. Seidel-Morgenstern, J. Chromatogr. A 752 (1996) 19.
- [15] D.B. Broughton, C.G. Gerhold, US Pat. 2 985 589 (1961).
- [16] C.B. Ching, D.M. Ruthven, Chem. Eng. Sci. 40 (1985) 877.
- [17] D.M. Ruthven, C.B. Ching, Chem. Eng. Sci. 44 (1989) 1011.
- [18] G. Storti, M. Masi, S. Carrà, M. Morbidelli, Chem. Eng. Sci. 44 (1989) 1329.
- [19] P. Rouchon, M. Schonauer, P. Valentin, G. Guiochon, Sep. Sci. Technol. 22 (1987) 1793.
- [20] A. Seidel-Morgenstern, C. Blümel, H. Kniep, in: F. Meunier (Ed.), Fundamentals of Adsorption (FOA 6), Elsevier, Paris, 1998, p. 449.
- [21] H.-K. Rhee, R. Aris, N. Amundson, First-Order Partial Differential Equations, Vols. I and II, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986 and 1989.
- [22] F.G. Helfferich, G. Klein, Multicomponent Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1970.
- [23] G. Storti, M. Mazzotti, M. Morbidelli, S. Carra, AIChE J. 39 (1993) 471.
- [24] M. Mazzotti, G. Storti, M. Morbidelli, AIChE J. 43 (1997) 64.
- [25] M. Mazzotti, G. Storti, M. Morbidelli, J. Chromatogr. A 769 (1997) 3.
- [26] H.W.B. Roozeboom, Z. Phys. Chem. 28 (1899) 494.
- [27] A. Collet, Enantiomer 4 (1999) 157.
- [28] T.C. Frank, J.R. Downey, S.K. Gupta, Chem. Eng. Progress 96 (1999) 41.
- [29] N. Nishiguchi, M. Moritoki, T. Shinohara, K. Toyokura, in: G.D. Botsaris, K. Toyokura (Eds.), Separation and Purification by Crystallisation, American Chemical Society, Washington, DC, 1997, p. 73.
- [30] W.R. Angus, R.P. Owen, J. Chem. Soc. London (1943) 227.
- [31] C. Fouquey, J. Jacques, Tetrahedron 26 (1970) 5637.