

**Gezielte Beeinflussung der Kinetik
von
*Fest-Flüssig-Reaktionskristallisationen***

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Ing. Bernd Bechtloff
geb. am 20.09.1972 in Bremen

Dekan der Fakultät:
Prof. Dr. habil. Altenbach

Gutachter:
1. Prof. Dr. habil. Ulrich
2. Prof. Dr. Adler
3. Dr. habil. Beckmann

Halle (Saale), 17.05.02

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit zunächst als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Verfahrenstechnik des Fachbereiches Produktionstechnik der Universität Bremen und hauptsächlich als Doktorand – Stipendiat – am Institut für Verfahrenstechnik/TVT im Fachbereich Ingenieurwissenschaften an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle (Saale).

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. *Ulrich*, der mich bereits im Studium an interessante Themen heranführte und mir bei der Bearbeitung des Promotionsthemas großen Freiraum gewährte. Für die einmalige Gelegenheit, mit ihm nach Halle gehen zu können, bin ich sehr dankbar.

Neben meinem Doktorvater danke ich den Herren Prof. Dr. *Adler* und Dr. habil. *Beckmann* für die positive Begutachtung meiner Arbeit.

Meine Diplomarbeit bei Herrn Dr.-Ing. *Nordhoff* – dem ich an dieser Stelle ebenfalls danken möchte – unter Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. *Ulrich* mündete in die Aufgabengstellung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank richtet sich an die Hoffmann La Roche AG für die Finanzierung der Arbeit, die Praxisnähe des Projektes, die netten Zusammenkünfte in Basel bzw. Sisseln (Schweiz) und die Betreuung durch die Herren Dr.-Ing. *Dümpelmann* und Dr.-Ing. *Jüsten*.

Meinen Kollegen in der Verfahrenstechnik in Bremen und vor allem in Halle bzw. Merseburg danke ich sehr herzlich für die offene und freundschaftliche Atmosphäre in der gemeinsamen Zeit. Das Arbeiten in den stets international besetzten Arbeitsgruppen hat mir sehr viel Spaß gemacht und mich nachhaltig geprägt. Die vielen gemeinsamen Aktivitäten auch im privaten Rahmen werde ich vermissen.

Zu Dank bin ich auch meinen Studien- und Diplomarbeitern *Mirko Apitz*, *Jörg Heinrich*, *Mirjana Kresina*, *Ulrike Kühne*, *Osman Kurt* und *Peter Schmiech* verpflichtet.

Mein ganz besonderer Dank gilt nicht zuletzt meiner Frau, die mich (schon im Studium) stets ertragen, verstanden und unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	STAND DES WISSENS	4
2.1	Fluid-Feststoff-Reaktionen	4
2.1.1	Makrokinetik von Fluid-Feststoff-Reaktionen	5
2.2	Modelle zur Beschreibung von Fluid-Feststoff-Reaktionen	6
2.2.1	Modell des schrumpfenden Feststoffkerns	7
2.2.2	Modell des schrumpfenden Partikels	9
2.2.3	Beschreibung von Auflösungsprozessen	9
2.2.3.1	Löslichkeit	10
2.2.3.2	Auflösungskinetik	11
2.2.3.3	Stofftransport	13
2.2.4	Stofftransport mit chemischer Reaktion	14
2.2.4.1	Regime 1: sehr langsame Reaktion	14
2.2.4.2	Regime 2: langsame Reaktion	15
2.2.4.3	Regime 3: schnelle Reaktion	15
2.2.4.4	Regime zwischen 2 und 3: teilweise Reaktion in der Grenzschicht	16
2.2.4.5	Regime 4: sehr schnelle Reaktion (Momentanreaktion)	16
2.2.5	Grundlagen zur Kristallisation aus Lösungen	16
2.2.5.1	Keimbildung	16
2.2.5.2	Kristallwachstum	18
2.2.5.3	Populationsbilanz	19
2.3	Stabilität und Phasentransformationen von Hydraten	20
2.3.1	Transition point	23
2.3.2	Makrokinetik von Phasentransformationen	23
2.4	Fragestellungen in der Literatur	24
2.4.1	Schlußfolgerung – Ziel der Arbeit	26
3	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUR (MAKRO-)KINETIK	28
3.1	Versuche zur Makrokinetik	28
3.1.1	Verwendung eines Bildanalyse-Systems	28
3.2	Versuche zur Kinetik von Auflösung und Reaktion	29
3.2.1	(Semi-)batch-Versuche	29
3.2.1.1	Leitfähigkeitsmeßtechnik	29
3.2.1.2	Mikrowellenmeßtechnik	30
3.2.1.3	Versuchsauswertung	31
3.2.2	Untersuchte Reaktionssysteme	31
3.2.2.1	Calciumcitrat → Citronensäure	31
3.2.2.2	Borax → Borsäure	32
3.2.2.3	Natriumascorbat → Ascorbinsäure	32

4	SCREENING ZUR MAKROKINETIK	34
4.1	Phasentransformationen	34
4.1.1	Hydratation.....	34
4.1.2	Dehydratation.....	35
4.2	Reaktionssysteme	37
4.2.1	NaKGA•H ₂ O → KGA	37
4.2.2	Natriumascorbat → Ascorbinsäure.....	39
4.2.3	Borax → Borsäure	40
4.2.4	Oxalsäure → Borsäure	42
4.2.5	Natriumacetat → Essigsäure	42
4.2.6	Kaliumcitrat → Citronensäure.....	43
4.2.7	Natriumcitrat → Citronensäure	44
5	VERSUCHSERGEBNISSE ZUR KINETIK.....	45
5.1	Das Stoffsystem Calciumcitrat → Citronensäure	45
5.1.1	Löslichkeit	45
5.1.2	Auflösungs- und Reaktionskinetik.....	46
5.2	Das Stoffsystem Borax → Borsäure	51
5.2.1	Auflösungskinetik	51
5.2.1.1	Stoffübergang	52
5.2.2	Auflösung mit Reaktion.....	54
5.2.2.1	Konstantes Verhältnis von Borax zu Wasser	54
5.2.2.2	Konstantes Verhältnis von Borax zu Propionsäure.....	57
5.3	Das Stoffsystem Natriumascorbat → Ascorbinsäure	62
5.3.1	Auflösungskinetik	62
5.3.1.1	Einfluß der Untersättigung.....	62
5.3.1.2	Einfluß der Temperatur.....	64
5.3.2	Reaktionskinetik.....	66
5.3.2.1	Einfluß der Lösungsmittelzusammensetzung.....	66
5.3.2.2	Einfluß der Schwefelsäurekonzentration.....	67
5.3.2.3	Einfluß der Partikelgröße.....	69
5.3.2.4	Einfluß der Temperatur.....	69
5.3.3	Kristallisation.....	70
5.4	Fehlerbetrachtung	72
5.4.1	Fehlerquellen bei der Ermittlung von Umsatzverläufen.....	72
5.4.1.1	Aufnahme der Meßsignal-Zeit-Kurven	72
5.4.1.2	Bestimmung der Kalibrierkurven	73
5.4.1.3	Anwendung der Kalibrierung auf die Meßergebnisse	73
5.4.2	Fehlerrechnung.....	74
6	DISKUSSION	76
6.1	Modellierung.....	76

6.1.1	Anwendung des SPM-Modells auf Auflösungsprozesse	76
6.1.2	Anwendung des SPM-Modells auf <i>Fest-Flüssig</i> -Reaktionen	77
6.1.3	Anwendung des SCM-Modells	79
6.1.4	Anwendung der Theorie zur reaktionsbedingten Verstärkung des Stofftransportes	81
6.1.5	Modellierung von <i>Fest-Flüssig</i> -Reaktionskristallisationen	83
6.2	Diskussion der Einflußfaktoren auf die (Makro-)kinetik von <i>Fest-Flüssig</i> -Reaktionskristallisationen	84
6.2.1	Partikelgröße	84
6.2.1.1	Fazit	85
6.2.2	Temperatur	86
6.2.2.1	Fazit	87
6.2.3	Druck	88
6.2.4	Konzentration	88
6.2.4.1	Erhöhung der Löslichkeit	88
6.2.4.2	Konzentration des fluiden Reaktanden	89
6.2.4.3	Fazit	89
6.2.5	Solvatstufe der beteiligten Feststoffphasen	89
6.2.5.1	Edukt	90
6.2.5.2	Produkt	91
6.2.6	Kristallisationskinetik	92
6.3	Fahrplan zur technischen Durchführung von <i>Fest-Flüssig</i> -Reaktionskristallisationen	93
6.3.1	Bestimmung des limitierenden Schrittes	93
6.3.2	Optimierung des festen (Neben-)produktes	93
6.3.3	Technische Möglichkeiten der Einflußnahme	93
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse – Fazit der Diskussion	94
7	ZUSAMMENFASSUNG	97
8	SUMMARY	99
9	ZEICHENERKLÄRUNG	101
10	LITERATURVERZEICHNIS	104
11	ANHANG	112
11.1	Tabellen	112
11.2	Bilder	114

1 Einleitung

Die Motivation für diese Arbeit wird im wesentlichen durch folgende Fragestellung widergespiegelt:

- Wie kann ein Feststoff – ohne in einer zusätzlichen Verfahrensstufe erst aufgelöst werden zu müssen – im Reaktionsmedium optimal „direkt“ umgesetzt werden?

Der Begriff *Reaktionskristallisation* bezeichnet ein Verfahren, bei dem es zur Kristallisation durch chemische Reaktion kommt. Wenn sich das Reaktionssystem aus mehreren Phasen – z.B. Gas-Flüssigkeit oder Flüssigkeit-Feststoff – zusammensetzt, müssen die Reaktionspartner entweder an der Phasengrenzfläche aufeinandertreffen oder von einer in die andere Phase übergehen, um miteinander reagieren können. Die Geschwindigkeit der Umsetzung hängt dabei häufig nicht nur von der Kinetik der chemischen Reaktion (Mikrokinetik) sondern auch von deren Zusammenwirken mit der Kinetik der Transportvorgänge an der Phasengrenzfläche und in den Phasen selbst ab (Makrokinetik).

Von solchen heterogenen Reaktionssystemen finden ungeachtet ihrer industriellen Relevanz *Fest-Flüssig-Reaktionskristallisationen* in der Literatur sehr wenig Beachtung. Der Schwerpunkt in der Diskussion der Reaktionskristallisation liegt in der Betrachtung einer homogenen Reaktion als Resultat des Mischens bzw. Zusammenführens von zwei flüssigen Phasen, in denen die Reaktanden gelöst vorliegen. Oft geht dieser Vorgehensweise eine Prozeßstufe voraus, in der Feststoff in einem Lösungsmittel aufgelöst wird.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Reaktionen diskutiert, bei denen ein festes Edukt mit einem gelösten oder flüssigen Edukt reagiert und wenigstens ein festes Produkt bzw. Nebenprodukt kristallisiert.

Ausgangspunkt und Motivation für diese Arbeit ist ein Verfahren zur Herstellung von Vitamin C. Aus einer wäßrigen Fermentationslösung wird dabei das Natriumsalz der Ketogulonsäure ($\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$) kristallisiert und im folgenden Verfahrensschritt nach Überführung in Methanol durch kontinuierliche Zufuhr von Schwefelsäure zur gelösten Ketogulonsäure (KGA) umgesetzt [Düm97]. Als Nebenprodukt fällt Natriumsulfat infolge der in Methanol sehr geringen Löslichkeit aus.

Bei der Suspendierung von $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Methanol kann es zur Phasenumwandlung kommen, d.h. zu einer Umkristallisation zum wasserfreien Natriumsalz [Nor99a]. Diese durch das Lösungsmittel vermittelte („solvent-mediated“ [Car85]) Phasenumwandlung kann bereits als eine einfache *Fest-Flüssig-„Reaktions“-Kristallisation* betrachtet werden. Definitionsgemäß handelt es sich bei solchen Phasenumwandlungen zwischen verschiedenen Hydratstufen einer Substanz allerdings um keine chemische Reaktion.

Phasenumwandlungen können mit der Ausbildung einer im Rahmen dieser Arbeit interessanten Makrokinetik verbunden sein, siehe Bild 1-1 [Nor99b, Bec01d].

Dargestellt ist in Bild 1-1 der zeitliche Verlauf der Dehydratation von $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zur wasserfreien Phase nach der Suspendierung in reinem Methanol anhand von Lichtmikroskopieaufnahmen. Zu erkennen ist in Bild 1-1 das nadelförmige Wachstum der wasserfreien Phase ausgehend von der Oberfläche des Monohydrates.

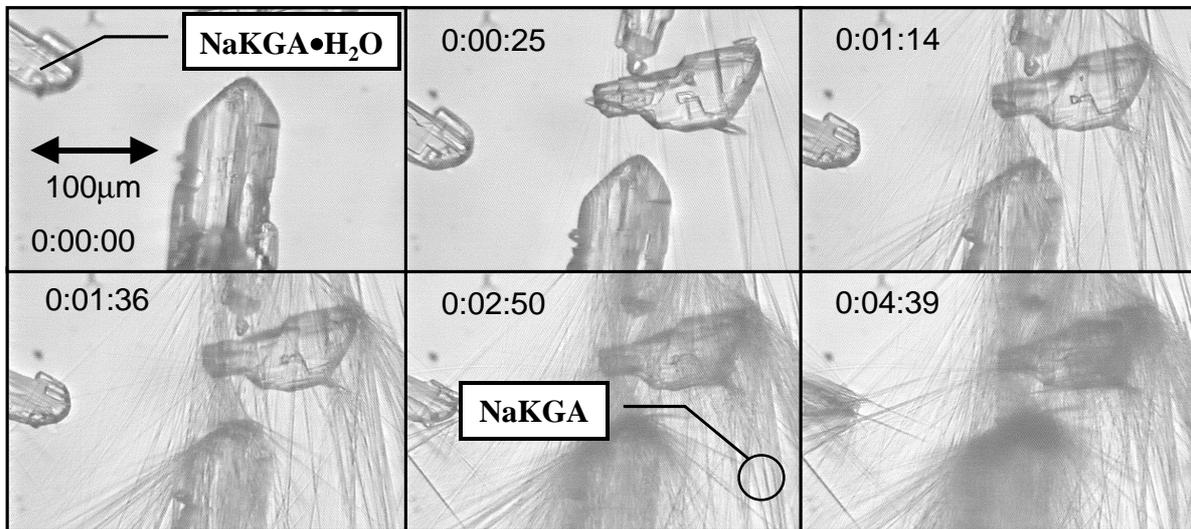


Bild 1-1: Dehydratation von $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Methanol bei 25 °C

Die eigentliche (an die Suspendierung in Methanol anschließende) Umsetzung von $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Schwefelsäure geht mit einer teilweise eintretenden „Einkapselung“ der $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Partikeln durch Natriumsulfat einher.

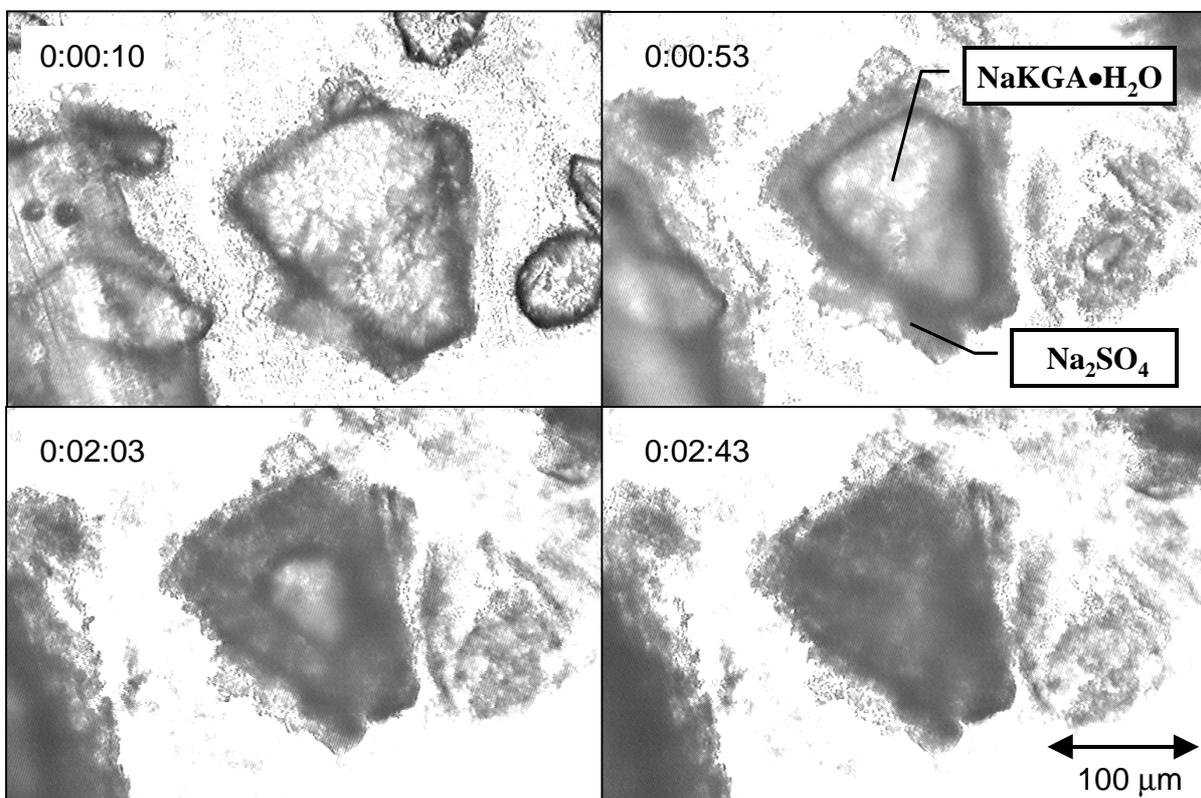


Bild 1-2: Oberflächenblockierung bei der Umsetzung von $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Methanol mit 9 Gew.-% Schwefelsäure bei 25 °C

In Bild 1-2 ist der zeitliche Verlauf der Einkapselung dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, wie die $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle mit fortschreitender Umsetzung von kristallisierendem Natriumsulfat umhüllt werden.

Als Folge dieser Oberflächenblockierung bzw. dem Einschluß eines Restes des festen Eduktes im festen Nebenprodukt kommt es zur Einbuße bezüglich der Ausbeute. Für den Fall, daß der kristallisierende Feststoff das Produkt darstellt, kann eingeschlossenes Edukt zu Problemen bei der Einhaltung von Grenzwerten (bezüglich des Eduktes im Produkt) führen. Generell bewirkt eine Oberflächenblockierung mindestens eine Verringerung der Umsetzungsgeschwindigkeit als Folge der verkleinerten für Reaktion und Auflösung zur Verfügung stehenden Eduktoberfläche.

In dieser Arbeit soll erstmalig gezeigt werden, wie die Makrokinetik von *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen gezielt beeinflusst werden kann.

Die verschiedenen Einflußfaktoren werden anhand eigener experimenteller Arbeiten (Borsäurekristallisation, Umsetzung von Calciumcitrat zu Citronensäure und Natriumascorbat zu Vitamin C) diskutiert und bezüglich ihrer Bedeutung gewichtet.

Eine Methodik wird präsentiert, mit der solche Reaktionssysteme charakterisiert, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert und die richtigen Einflußmöglichkeiten gewählt werden können, um das gewünschte Ergebnis zu erzielen.

2 Stand des Wissens

Im folgenden findet eine Einordnung von „*Fest-Flüssig-Reaktionskristallisationen*“ in die Terminologie der chemischen Verfahrenstechnik statt. Die bei Reaktionen von Feststoffen möglichen verschiedenen Makrokinetiken werden vorgestellt sowie die einzelnen dabei zur Wirkung kommenden Teilschritte Auflösung, Reaktion und Kristallisation angesprochen. Modelle zur Beschreibung von Fluid-Feststoff-Reaktionen, die für diese Arbeit von Bedeutung sind, werden erläutert. Die industrielle Relevanz wird anhand von Beispielen, im wesentlichen aus der Literatur, verdeutlicht. Schließlich wird aus den aufgezeigten Defiziten in der Literatur die Frage- und Zielstellung für diese Arbeit abgeleitet.

2.1 Fluid-Feststoff-Reaktionen

Der Anteil und die Bedeutung chemischer Verfahren mit Feststoffen in der Reaktionstechnik nimmt zu, die Reaktion von Feststoffen ist aber kein traditioneller Aspekt der chemischen Reaktionstechnik, welche sich überwiegend mit Fluiden (Gasen und Flüssigkeiten) beschäftigt. In Fachbüchern zur chemischen Reaktionstechnik bzw. speziell zu heterogenen Reaktionen wird die Beteiligung von Feststoffen an Reaktionen in der Regel detailliert nur bei Gas-Feststoff-Reaktionen und heterogen katalysierten Reaktionen (Feststoffe mit katalytischen Eigenschaften) diskutiert [Bae92, Dor84a, Dor84b, Lev99]. Üblich ist es, heterogene Reaktionen als sehr ähnlich anzusehen (bzgl. Geometrie und Reaktion), unabhängig davon, ob das Fluid ein Gas oder eine Flüssigkeit bzw. das Partikel flüssig, gasförmig oder fest ist [Schm98].

Im Rahmen der Diskussion von Fluid-Feststoff-Reaktionen finden Reaktionen, bei denen auch ein festes Produkt anfällt, nur äußerst wenig Beachtung. Der Begriff der *Fest-Flüssig-Fest-Reaktion* beschreibt dabei den allgemeinen Fall der Entstehung eines festen Produktes bei einer *Fest-Flüssig-Reaktion*, was nicht mit einer Kristallisation verbunden sein muß. Für den Fall der Kristallisation des (Neben-)produktes soll hier der Begriff „*Fest-Flüssig-Reaktionskristallisation*“ eingeführt werden, um eine solche heterogene Fluid-Feststoff-Reaktion zu beschreiben, bei der die Edukte in fester und flüssiger Phase (*Fest-Flüssig*) vorliegen und wenigstens ein festes (Neben-)produkt ausfällt bzw. kristallisiert. Zur Beschreibung bzw. zum Studium solcher Reaktionen ist es notwendig, neben den Grundlagen der klassischen chemischen Reaktionstechnik, die Kristallisation zu berücksichtigen.

Standardwerke zur Technischen Kristallisation betrachten in der Regel Kristallisationen aus homogenen Systemen (Lösungen, Schmelzen), bei denen die zur Kristallisation notwendige Triebkraft durch Veränderung der Temperatur oder durch Verdampfung des Lösungsmittels aufgebracht wird [Mul93, Mye93, Tav95a]. Homogene Reaktionskristallisationen (d.h. gelöst vorliegende Reaktanden) werden umfassend von SÖHNEL ET AL. [Söh92] im Rahmen der Fällung von Feststoffen behandelt. Die Kristallisation von Produkten durch nichtkatalytische Fluid-Feststoff-Reaktionen wird

aber im Rahmen der genannten Standardwerke ausschließlich von TAVARE [Tav95a] erwähnt.

Die Kinetik einer heterogenen Reaktionskristallisation, bei der ein Reaktand als Feststoff vorliegt und die eigentliche Reaktion in der homogenen Phase stattfindet, wird durch die folgenden, parallel ablaufenden Vorgänge bestimmt:

- Auflösung des festen Reaktanden,
- Reaktion in der homogenen Phase,
- Kristallisation des (Neben-)produktes.

Dabei kann es zur reaktionsbedingten Verstärkung der Auflösung kommen.

Neben einer Reaktion in der homogenen Phase ist prinzipiell auch eine Feststoffreaktion möglich. Durch die Vielzahl der möglichen Makrokinetiken ergibt sich somit eine erhöhte Problematik bezüglich der Beschreibung durch geeignete Modelle.

2.1.1 Makrokinetik von Fluid-Feststoff-Reaktionen

Bei heterogenen Reaktionen müssen die Reaktionspartner entweder an der Phasengrenzfläche aufeinandertreffen oder von einer in die andere Phase übergehen, um miteinander reagieren zu können. Die Geschwindigkeit der Umsetzung ist dabei das Resultat des Zusammenwirkens der Kinetik der chemischen Reaktion (Mikrokinetik) mit der Kinetik der Transportvorgänge an der Phasengrenzfläche und in den Phasen selbst (Makrokinetik).

Am Beispiel der Reaktion eines festen Eduktes A mit einem flüssigen bzw. gelösten Edukt B zu einem festen Produkt C



sollen im folgenden einige mögliche Makrokinetiken vorgestellt werden.

Findet die Reaktion nur an der äußeren Schicht von A statt und wandert die Reaktionszone anschließend in den Feststoff hinein, kann eine Schicht aus umgesetztem Material und ggf. inertem Feststoff zurückbleiben. Die Bildung einer solchen Produktschicht auf der Oberfläche des festen Eduktes kann zu einer erheblichen Hemmung oder auch zum Stillstand der Reaktion führen, da der Reaktionspartner B durch die poröse Produktschicht transportiert werden muß. Dabei bildet sich in Abhängigkeit von dem Zusammenspiel der gleichzeitig wirkenden Widerstände eine scharfe Reaktionsgrenze (Bild 2-1a) oder eine schwammartige Reaktionszone (Bild 2-1b) aus. Wenn das Edukt A stark porös ist, kann die Reaktion quasi homogen ablaufen, siehe Bild 2-1 c.

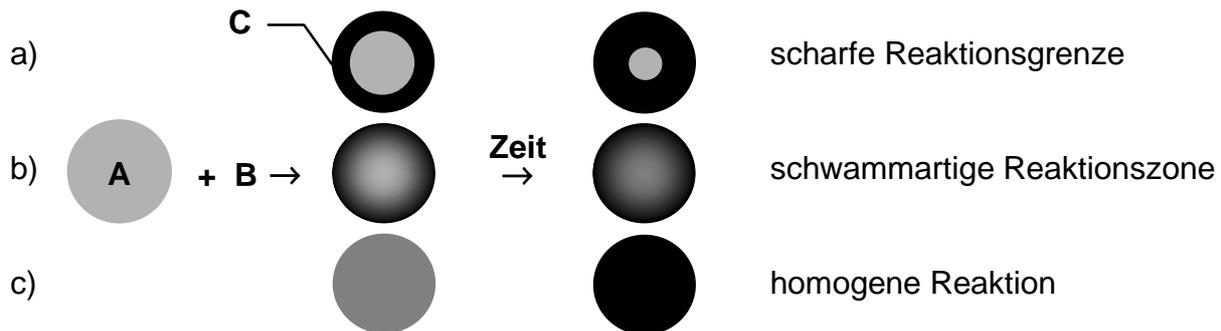


Bild 2-1: Schematische Darstellung einer Fluid-Feststoff-Reaktion

Die in Bild 2-1 skizzierten Makrokinetiken werden in der Literatur für Gas-Feststoff-Reaktionen diskutiert. Eine Übertragung auf Flüssigkeit-Feststoff-Reaktionen ist möglich, wenn das Edukt A praktisch unlöslich in dem Reaktionsmedium ist und eine Feststoffreaktion stattfindet. Weitere von den in Bild 2-1 dargestellten deutlich abweichende Makrokinetiken sind möglich, wenn z.B. das feste Edukt und/oder das feste Produkt eine endliche Löslichkeit in dem Reaktionsmedium haben oder die Produktschicht nicht exakt das Volumen des abreagierten Feststoffes ausfüllt.

Für den Fall, daß das feste Edukt A eine endliche Löslichkeit in dem Reaktionsmedium aufweist, kann es zur losgelöst voneinander und parallel ablaufenden Auflösung von A, Reaktion in der fluiden Phase und Kristallisation des (Neben-)produktes kommen. Diese Makrokinetik ist in Bild 2-2 skizziert.

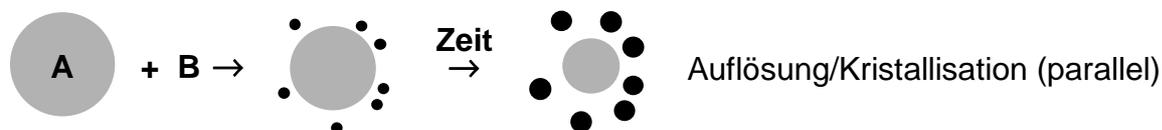


Bild 2-2: Fluid-Feststoff-Reaktion mit Kristallisation aus der fluiden Phase

2.2 Modelle zur Beschreibung von Fluid-Feststoff-Reaktionen

Zur Beschreibung von Reaktionen zwischen einem fluiden und einem festen Reaktionspartner sind aus der Literatur eine Vielzahl von Modellen bekannt.

Bereits für den Fall der Unlöslichkeit des festen Eduktes im Reaktionsmedium, vergleiche Bild 2-1, ergeben sich verschiedene in Betracht kommende Makrokinetiken, die jeweils durch entsprechende Modelle beschrieben werden können.

Eine Einteilung ist über die Löslichkeit des festen Eduktes bzw. über das Verhältnis von Auflösungs- zu Reaktionsgeschwindigkeit möglich:

1. DAS FESTE EDUKT IST UNLÖSLICH IM REAKTIONSMEDIUM.
2. DAS FESTE EDUKT IST LÖSLICH:
 - 2.1 SEHR SCHNELLE AUFLÖSUNG IM VERGLEICH ZUR REAKTION,
 - 2.2 WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN AUFLÖSUNG UND REAKTION.

Ist das feste Edukt praktisch unlöslich, können Modelle angewandt werden, die von einer reinen Feststoffreaktion ausgehen, wie z.B. dem Modell des schrumpfenden Feststoffkerns (Kap. 2.2.1). In der Literatur wird sowohl der in Bild 2-1a dargestellte

Fall der gleichbleibenden Partikelgröße als auch der Fall mit Reaktionsfortschritt schrumpfender Partikeln behandelt. Desweiteren sind aus der Fachliteratur eine Vielzahl von Arbeiten bekannt, in denen die Modellierung weiterer Spezialfälle vorgestellt werden [Bha80, Bow89, Ish68, Kri93, Maa95, Par75, Par77, Oud98, Pri95, Pri96, Ram82, Sze70, Tay83, Uhd97, Wen68, Yos98].

Für den Fall, daß das feste Edukt sehr gut löslich bzw. die Reaktion langsam ist, kann eine getrennte Betrachtung von Auflösung und Kristallisation vorgenommen werden. Auf diese Teilschritte wird detailliert in den Kapiteln 2.2.3 und 2.2.5 eingegangen.

Ist das feste Edukt löslich, die Reaktion aber nicht zu vernachlässigen, kommt es zu einer reaktionsbedingten Beeinflussung des Stofftransportes. Dieser Wechselwirkung zwischen Auflösung und Reaktion wird im Rahmen der Theorie zum Verstärkungsfaktor Rechnung getragen [Lev99, Tho94]. In diesem Zusammenhang kommt der *HATTA*-Zahl eine Bedeutung zu, auf deren Grundlage nach *DORAISWAMY* [Dor84b] eine Einteilung in verschiedene Regimes vorgenommen werden kann, siehe Kap. 2.2.4.

Die nachfolgende Darstellung der für diese Arbeit relevanten Modelle verwendet die Nomenklatur zur Kennzeichnung der Edukt- und Produktphasen gemäß Gl. 2-1.

2.2.1 Modell des schrumpfenden Feststoffkerns

Das aus englischer Literatur als „Shrinking Core Model“ bekannte Modell, im folgenden durch SCM abgekürzt, wurde ursprünglich von *YAGI* und *KUNII* [Yag55] für Gas-Feststoff-Reaktionen entwickelt und wird hier in Anlehnung an *LEVENSPIEL* [Lev99] erläutert. Die Anwendbarkeit des Modells auf Fluid-Feststoff-Reaktionen im allgemeinen wird z.B. von *LINDMAN* [Lin79] bestätigt. Es kommt dann zur Anwendung, wenn ausschließlich eine Feststoffreaktion vorliegt.

Bei dem betrachteten Prozeß können folgende Schritte geschwindigkeitsbestimmend sein, vergleiche Bild 2-3:

1. DIFFUSION DES FLUIDEN REAKTANDEN DURCH DIE GRENZSCHICHT DES FLUIDS,
2. DIFFUSION DURCH DIE PRODUKTSCHICHT,
3. REAKTION MIT DER UNREAGIERTEN OBERFLÄCHE DES KERNS,
4. DIFFUSION DES FLUIDEN REAKTIONSPRODUKTES DURCH DIE PRODUKTSCHICHT,
5. DIFFUSION DURCH DIE GRENZSCHICHT IN DEN KERN DES FLUIDS.

In dieser Aufzählung wurde bereits die Erweiterung der Nomenklatur einer Gas-Feststoff-Reaktion auf eine Fluid-Feststoff-Reaktion vorgenommen. Das Gesamtmodell in differenzierter Form als zeitliche Abnahme der Molzahl N_B des fluiden Reaktanden wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$-\frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{\underbrace{\frac{1}{k_L}}_{\text{Film}} + \underbrace{\frac{R(R-r_C)}{r_C D_{\text{eff}}}}_{\text{Produktschicht}} + \underbrace{\frac{R^2}{r_C^2 k}}_{\text{Reaktion}}} \cdot A_0 \cdot c_B(t) \quad (2-2)$$

bzw. als zeitabhängiger dimensionsloser Umsatz X des festen Eduktes A :

$$\frac{t_{\text{ges}}}{\tau_{\text{ges}}} = \frac{\tau_{\text{Film}}}{\tau_{\text{ges}}} X_A + \frac{\tau_{\text{Produktschicht}}}{\tau_{\text{ges}}} (1 - 3(1 - X_A)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_A)) + \frac{\tau_{\text{Reaktion}}}{\tau_{\text{ges}}} (1 - (1 - X_A)^{\frac{1}{3}}). \quad (2-3)$$

In der mathematischen Herleitung des Modells wird der stationäre Zustand betrachtet, d. h. der Stoffstrom durch die einzelnen „Schichten“ ist überall gleich und es wird von einer irreversiblen Reaktion ausgegangen.

Zu beachten ist, daß die Gl. 2-3 nur für folgende Voraussetzungen gültig ist:

- kugelförmige Partikeln,
- scharfe Reaktionsgrenze,
- der fluide Reaktand liegt im deutlichen Überschuß vor, wodurch eine zeitliche Konzentrationsänderung $c_B(t)$ vernachlässigt werden kann,
- die Größe der Partikeln ändert sich nicht, d. h. die Produktschicht nimmt das gleiche Volumen wie das abreagierte Edukt ein.

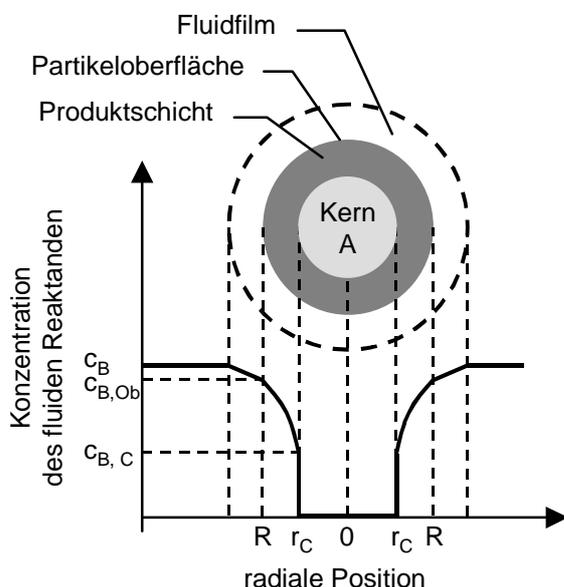


Bild 2-3: Konzentrationsverlauf des fluiden Reaktanden gemäß SCM

Am Anfang der Reaktion wird der Gesamtwiderstand durch den Film und/oder die Reaktion bestimmt, mit zunehmender Reaktionszeit wächst jedoch die Produktschicht und somit deren potentieller Widerstand. Ebenso verhält es sich mit dem Widerstand der Reaktion, der mit kleiner werdender Oberfläche wächst. Die Schritte des Abtransportes des fluiden Reaktionsproduktes finden in dieser Gleichung keinen expliziten Eingang.

Die für die vollständige Umsetzung benötigte Zeit τ_{ges} setzt sich additiv aus den Zeiten zusammen, die sich jeweils für die Spezialfälle der Limitierung durch einen der drei berücksichtigten Widerstände ergeben.

Für eine detaillierte Herleitung und Darstellung des Modells, auch für die Extremfälle der Limitierung durch einen der Teilschritte und von der Kugelform abweichende Partikeln ist auf weiterführende Literatur zu verweisen, z.B. [Lev99].

2.2.2 Modell des schrumpfenden Partikels

Die Modellvorstellung des „Shrinking Particle Model“ (SPM) ähnelt dem SCM, es bildet sich jedoch keine permanente Produktschicht aus. Das ist möglich, wenn das „feste“ Reaktionsprodukt im Reaktionsmedium eine hohe Löslichkeit besitzt. Es handelt sich auch hier um eine Feststoffreaktion – das feste Edukt ist unlöslich im Reaktionsmedium [Tho94, Lev99].

Es erfolgt ein Abreagieren der Oberfläche des Eduktes verbunden mit der kurzzeitigen, vernachlässigbaren Bildung einer Produktschicht in Abhängigkeit vom Verhältnis der Auflösung zur Reaktion. Dies geschieht solange, bis das Edukt vollständig umgesetzt ist.

Dabei können 3 Schritte aufgezeigt werden:

1. DIFFUSION DES FLUIDEN REAKTANDEN DURCH DIE GRENZSCHICHT ZUR OBERFLÄCHE,
2. REAKTION AUF DER PARTIKELOBERFLÄCHE,
3. DIFFUSION DER REAKTIONSPRODUKTE VON DER OBERFLÄCHE IN DEN KERN DES FLUIDS.

Auch hier können sowohl Diffusion als auch Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sein, während der Schritt der Diffusion der Reaktionsprodukte von der Oberfläche in den Kern der Lösung in der Regel als nicht limitierend angenommen wird.

Äquivalent dem SCM ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$-\frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{\underbrace{\frac{1}{k_L(t)}}_{\text{Film}} + \underbrace{\frac{1}{k}}_{\text{Reaktion}}} A(t) \cdot C_B(t). \quad (2-4)$$

Eine sich zeitweilig bildende Produktschicht wird dabei nicht berücksichtigt. Diese Reaktionsform kann mit der einer physikalischen Auflösung verglichen werden (siehe Kap. 2.2.3).

Ist der chemische Schritt kontrollierend, gelten die gleichen Abhängigkeiten, wie beim SCM.

Wird der Prozeß durch die Diffusion limitiert, ergeben sich insofern Unterschiede zum SCM, als daß eine Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten und der Partikeloberfläche von der Partikelgröße zu berücksichtigen ist, vergleiche Kap. 2.2.3.3.

2.2.3 Beschreibung von Auflösungsprozessen

Die meisten chemischen Prozesse beginnen damit, daß man Feststoffe in Flüssigkeiten löst [Röm95]. Die Auflösung wird entsprechend breit diskutiert, jedoch meistens im größeren Kontext im Rahmen der Behandlung von Stoffübergangsprozessen, z.B. in Literatur zur Extraktion und Kristallisation [Rom79, Nie80, Mu93, Tho94, Fab93, Fab96]. Der Begriff „Auflösung“ meint dabei üblicherweise – auch in der vorliegenden Arbeit – die physikalische Auflösung eines Feststoffes in einer Flüssigkeit. Ein Entzug der Flüssigkeit bringt den gelösten Feststoff wieder zum Vorschein. Die

Auflösung gekoppelt mit einer chemischen Reaktion ist als chemische Auflösung oder *Aufschluß* zu bezeichnen.

Eine solche exakte Trennung der Begriffe ist in der Literatur jedoch nicht immer vorhanden, so ordnet z.B. *SCHMIDT* [Schm98] die Prozesse Auflösung und Kristallisation direkt in das Themengebiet der Reaktionen von Feststoffen ein.

2.2.3.1 Löslichkeit

Unter dem Begriff Löslichkeit versteht man die maximale Menge eines Stoffes, die ein Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck aufnehmen kann, d.h. den Anteil des gelösten Stoffes (Sättigungskonzentration c^*) in einer gesättigten Lösung. Über diese sehr einfache Definition hinausgehend sollen nachfolgend einige Ergänzungen vorgenommen werden.

Die Löslichkeit ist neben Temperatur und Druck von weiteren Parametern, wie z.B.

- pH-Wert,
- Art des Lösungsmittels,
- Anwesenheit von Fremdstoffen in der Lösung

abhängig. Beispiele für mögliche Arten der Temperaturabhängigkeit von c^* sind in Bild 2-4 skizziert. In gleicher Weise kann auch die Abhängigkeit der Löslichkeit z.B. von der Konzentration einer Verunreinigung bei konstanter Temperatur dargestellt werden.

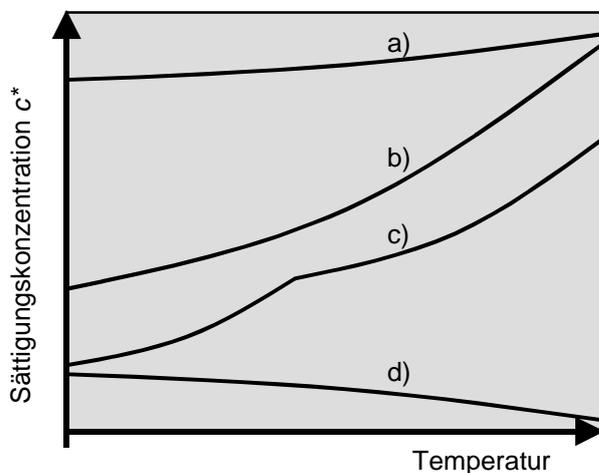


Bild 2-4: Löslichkeitskurven

In den meisten Fällen nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu, wobei die Steigung sehr unterschiedlich sein kann (Bild 2-4 a, b). Dem Prinzip des kleinsten Zwanges entsprechend, ist die Auflösung meistens ein endothermer Vorgang. Das Herauslösen von Teilchen aus dem Feststoffgitter benötigt dann mehr Energie als durch die Bildung der solvatisierten Teilchen freigesetzt wird.

Diskontinuitäten in der Löslichkeitskurve weisen auf Phasenänderungen z.B. zwischen verschiedenen Hydratstufen eines

Stoffes hin (Bild 2-4 c)), vgl. Kap. 2.3. Stoffe, deren Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt (sogenannte negative Löslichkeit), weisen oft nur eine geringe Löslichkeit auf (Bild 2-4 d), z.B. Krustenbildner.

Zwischen einer gesättigten Lösung und überschüssigem Feststoff liegt ein dynamischer Gleichgewichtszustand vor, in dem sich Auflösung und Kristallisation bzw. Kristallwachstum gerade gegenseitig die Waage halten. Ein Beweis dafür ist das Phänomen der sogenannten *Ostwald-Reifung*, dem Wachstum großer Kristalle auf Kosten kleiner Kristalle bei unveränderter Konzentration der Lösung und Masse des

Bodenkörpers. Grundlage der Ostwald-Reifung ist die klassische Keimbildungstheorie, die aus Arbeiten zur Kondensation von Flüssigkeitstropfen aus der Gasphase stammt. *OSTWALD* und *FREUNDLICH* nahmen die Übertragung auf *Fest-Flüssig*-Systeme vor, woraus sich folgende Abhängigkeit zwischen Löslichkeit und Partikelgröße ergibt (bekannt als *GIBBS-THOMSON*- o. *OSTWALD-FREUNDLICH*-Gleichung):

$$\ln \frac{c(r)}{c^*} = \frac{1}{r} \cdot \frac{2M \gamma}{\rho R T}. \quad (2-5)$$

Die Löslichkeit $c(r)$ von Partikeln mit dem Radius r ist demnach größer als die eigentliche Sättigungskonzentration c^* , wobei erst bei Partikeln kleiner $1 \mu\text{m}$ ein nennenswerter Unterschied vorliegt, an Beispielen dargestellt z.B. bei *MULLIN* [Mul93].

2.2.3.2 Auflösungskinetik

Die Auflösungskinetik von Feststoffen wird nach *NIELSEN* [Nie64, Nie80] im wesentlichen durch zwei Vorgänge bestimmt:

- Oberflächenvorgänge,
- Transportvorgänge.

Oberflächenvorgänge beinhalten den Übergang des Feststoffes in die angrenzende Flüssigkeitsschicht (Grenzschicht), die Phasenumwandlung vom festen in den gelösten Zustand. Der Terminologie der Literatur zur Kristallisation folgend (Kap. 2.2.5) wird diesbezüglich auch vom Ausbauschritt gesprochen.

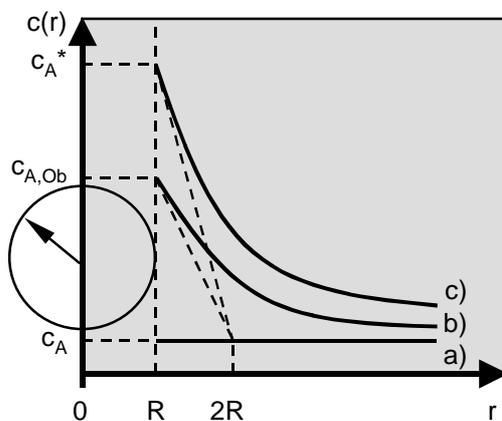


Bild 2-5: Konzentrationsverlauf bei der Auflösung eines Feststoffpartikels

Auflösungsprozeß an der Feststoffoberfläche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, Bild 2-5 a). Die Auflösungsgeschwindigkeit läßt sich dann wie eine von der Konzentration der Lösung c_A abhängige Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{dm_A}{dt} = k_R A c_A^m \quad (2-6)$$

Transportvorgänge beinhalten den Übergang gelöster Substanz aus der Grenzschicht in den Kern der Lösung. Wirken Transportvorgänge limitierend, ist die Auflösungsgeschwindigkeit immer proportional zur Differenz $c_{A,Ob} - c_A$ zwischen der Konzentration an der Oberfläche und der Konzentration im Kern der Lösung, Bild 2-5 b).

Die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion ist eine Funktion der Konzentration an der Oberfläche und für den Fall $c_A \approx c_{A,Ob}$ wird die Geschwindigkeit der Auflösung direkt durch die Konzentration im Kern der Lösung bestimmt. In diesem Fall stellt der eigentliche

beschreiben.

Eine mögliche Limitierung durch die Zufuhr von Lösungsmittel an die Partikeloberfläche wird in der Literatur selten diskutiert.

Bei der Mehrheit der industriellen Auflösungsprozesse stellt die Abfuhr des gelösten Stoffes den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar [Rom79]. Die Phasenumwandlung *Fest-Flüssig* erfolgt dann hinreichend schnell und die Konzentration der sich lösenden Komponente *A* nimmt an der Oberfläche der Teilchen den Wert der Sättigungskonzentration c_A^* an, Bild 2-5 c).

Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses

$$-\frac{dm_A}{dt} = k_L A (c_A^* - c_A) \quad (2-7)$$

wird dabei durch die Intensität des äußeren Stoffaustausches bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wird der Stoffübergangskoeffizient durch ein k symbolisiert, gleichkommend der Kennzeichnung einer Geschwindigkeitskonstanten.

Formuliert man die Auflösungsgeschwindigkeit als zeitliche Änderung der Konzentration der sich lösenden Komponente im Lösungsmittel, so erhält man die *NOYES-WHITNEY*-Gleichung:

$$\frac{dc_A}{dt} = K (c_A^* - c_A). \quad (2-8)$$

BERTHOUD bzw. *WURSTER* und *TAYLOR* [Wur65] führten eine modifizierte Form der *NOYES-WHITNEY*-Gleichung ein, in der die Vorgänge an der Oberfläche des Kristalls berücksichtigt werden. In diesem Modell setzt sich die „scheinbare“ Geschwindigkeitskonstante

$$k_{app} = \frac{k_R k_D}{k_R + k_D} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_R} + \frac{1}{k_D} \quad (2-9)$$

aus zwei Anteilen zusammen und entspricht der Summe der in Reihe geschalteten Widerstände für den Stofftransport $\frac{1}{k_D}$ und die Oberflächenreaktion $\frac{1}{k_R}$.

Die *NOYES-WHITNEY*-Gleichung nimmt somit folgende Form an:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_R k_D}{k_R + k_D} a (c_A^* - c_A). \quad (2-10)$$

Diese Gleichung entspricht den Vorstellungen des *ZWEI-STUFEN*-Modells, worauf im Rahmen der Grundlagen zur Kristallisationskinetik eingegangen wird (Kap. 2.2.5.2).

Ein weiterer Widerstand in Form des Wärmetransportes wird für die Auflösung wie auch für die Kristallisation aus der Lösung in der Regel vernachlässigt, da nur ein sehr geringer Einfluß vorliegt. Allerdings gibt es auch Beispiele dafür, daß eine Vernachlässigung des Wärmetransportes nicht gerechtfertigt ist, z.B. [Kru93].

2.2.3.3 Stofftransport

Die Intensität des Stofftransportes wird maßgeblich durch die fluiddynamischen Bedingungen in der Nähe der Teilchenoberfläche und die Diffusionseigenschaften des Systems beeinflusst. Durch die *SHERWOOD*-Zahl

$$\text{Sh} = \frac{k_L d_P}{D_A} \quad (2-11)$$

wird das Verhältnis dieser beiden Eigenschaften zueinander beschrieben. Für sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten strebt die *Sh*-Zahl gegen einen von der Partikelform abhängigen Grenzwert. Für die Kugelform ergibt sich aus der Lösung der stationären Diffusionsgleichung in Kugelkoordinaten unter Vernachlässigung von Konvektion

$$0 = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} \quad (2-12)$$

für den Konzentrationsgradienten an der Kugeloberfläche [Mer86], vergl. Bild 2-5:

$$\left. \frac{\partial c_A}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{c_{A,Ob} - c_A}{R} \quad (2-13)$$

Mit der Gleichung für die Stoffstromdichte der Komponente *A* an der Kugeloberfläche

$$\dot{n}_{A,Ob} = \frac{d\dot{N}_A}{dA_O} = -D_A \left. \frac{\partial c_A}{\partial r} \right|_{r=R} = k_L (c_{A,Ob} - c_A) \quad (2-14)$$

berechnet sich der Stoffübergangskoeffizient zu:

$$k_L = \frac{D_A}{R} \quad (2-15)$$

Der Minimalwert der *Sh*-Zahl für die Kugelform ist somit:

$$\text{Sh}_{\min} = \left(\frac{k_L d_P}{D_A} \right) = 2 \quad (2-16)$$

Zur Berechnung des konvektiven Stofftransportes ist die Darstellung der Stoffübergangszahlen mit Hilfe der Ähnlichkeitstheorie notwendig. Für kugelförmige Partikeln ergeben sich empirische Gleichungen für die *Sh*-Zahl der Form

$$\text{Sh} = 2 + C \text{Re}^m \text{Sc}^n, \quad (2-17)$$

die im wesentlichen auf einer Verknüpfung der *REYNOLDS*- und der *SCHMIDT*-Zahl beruhen [Bra71, Dor84b, Wei93, Vau94].

Mit der *REYNOLDS*-Zahl

$$\text{Re} = \frac{w d}{\nu} \quad (2-18)$$

als kennzeichnende Größe für die Strömungsart wird die Trägheitskraft mit der inneren Reibungskraft verglichen. Die *Re*-Zahl setzt sich dabei aus dem Partikeldurchmesser *d* als charakteristische Länge, der Relativgeschwindigkeit *w* zwischen Fluid

und Partikel und der kinematischen Viskosität ν des Fluids zusammen. Die *SCHMIDT*-Zahl

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2-19)$$

spiegelt die Beschaffenheit der fluiden Phase wider. Mit der *Sc*-Zahl wird der Impulsstrom im Strömungsfeld (innere Reibung) mit dem Stofftransport im Konzentrationsfeld (Diffusionsstrom) verglichen.

2.2.4 Stofftransport mit chemischer Reaktion

Ein Überblick über Theorien zum Effekt einer chemischen Reaktion auf die Geschwindigkeit des Stofftransportes soll im folgenden in Anlehnung an *DORAISWAMY* und *SHARMA* [Dor84b], *THOENES* [Tho94] und *BAERNS* [Bae92] gegeben werden.

In Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit wird eine Einteilung in vier Regimes vorgeschlagen:

REGIME 1: SEHR LANGSAME REAKTION

REGIME 2: LANGSAME REAKTION

REGIME 3: SCHNELLE REAKTION

REGIME 4: MOMENTANREAKTION

Vollständige Herleitungen für die einzelnen Regimes sowie Übergangsfälle werden von *DORAISWAMY* und *SHARMA* [Dor84b] für Fluid-Fluid-Reaktionen vorgestellt, eine prinzipielle Übertragbarkeit auf *Fest-Flüssig*-Systeme wird aber auch konstatiert.

Betrachtet wird eine irreversible Reaktion – stattfindend ausschließlich in der flüssigen Phase.

2.2.4.1 Regime 1: sehr langsame Reaktion

Ist die Auflösungsgeschwindigkeit sehr viel größer als die Reaktionsgeschwindigkeit

$$k_L a c_A^* \gg k_{mn} c_A^{*m} c_B^n, \quad (2-20)$$

wird die Konzentration von *A* in der flüssigen Phase bis zur Sättigungskonzentration steigen und die Umsetzung schließlich durch die Kinetik der homogenen chemischen Reaktion bestimmt. Bei noch vorliegendem Feststoff wird die spezifische Auflösungsgeschwindigkeit dann durch die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt:

$$R_A a = k_{mn} c_A^{*m} c_B^n. \quad (2-21)$$

Dazu muß folgende Bedingung für die *HATTA*-Zahl (für eine irreversible Reaktion (m+n)-ter Ordnung) erfüllt sein:

$$Ha = \frac{\sqrt{\frac{2}{m+1} D_A k_{mn} c_A^{*m-1} c_{B0}^n}}{k_L} \ll 0,3. \quad (2-22)$$

Die Ha -Zahl vergleicht die Stoffübergangsgeschwindigkeit mit der Reaktionsgeschwindigkeit und stellt somit das Verhältnis der Reaktion innerhalb der Grenzschicht zur Reaktion außerhalb der Grenzschicht dar.

2.2.4.2 Regime 2: langsame Reaktion

Für das Regime 2 gilt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit größer als die Geschwindigkeit des Phasenüberganges von A ist und die Reaktion gleichmäßig in der gesamten flüssigen Phase stattfindet ($Ha < 0,3$). Die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch den Stoffübergang von A aus der festen in die gelöste Phase bestimmt und es wird vorausgesetzt, daß der Anteil an gelöstem A , der in der Diffusionsgrenzschicht reagiert, vernachlässigbar gegenüber dem Anteil ist, der den Kern der Lösung im unreaktierten Zustand erreicht. Es findet also praktisch keine Reaktion in der Grenzschicht statt. Wird weiter angenommen, daß die Konzentration von A im Kern der Lösung $c_A = 0$ ist, kann die Geschwindigkeit des Stofftransportes im Regime 2 durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$R_A = k_L \cdot a \cdot c_A^* \quad (2-23)$$

Für eine Konzentration im Kern der Lösung $c_A > 0$ (Übergang von Regime 1 zu Regime 2) kann für eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich A und B folgender Zusammenhang für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit hergeleitet werden:

$$R_A = \frac{c_A^*}{\frac{1}{k_L \cdot a} + \frac{1}{k \cdot c_B}} \quad (2-24)$$

Für die Regime 1 und 2 bewirkt die Reaktion keine Verstärkung des Stofftransportes.

2.2.4.3 Regime 3: schnelle Reaktion

Unter bestimmten Bedingungen findet die chemische Reaktion bereits während der Diffusion durch die Grenzschicht statt. Das bedeutet, daß Diffusion und Reaktion gleichzeitig stattfinden. Verläuft die Reaktion ausreichend schnell, findet die chemische Reaktion vollständig innerhalb der Diffusionsgrenzschicht statt. Dieser Fall liegt vor, wenn $Ha \geq 3$ ist.

Zur Charakterisierung der Verstärkung des Stoffüberganges durch die Reaktion wird ein Verstärkungsfaktor verwendet, dargestellt durch den Quotienten aus Stoffübergang mit Reaktion und Stoffübergang ohne Reaktion. Der Verstärkungsfaktor – in guter Näherung für alle Reaktionsordnungen gültig – ergibt sich zu:

$$E = \frac{R_A}{k_L \cdot c_A^*} = \frac{Ha}{\tanh Ha} \quad (2-25)$$

Die Geschwindigkeit des Stofftransportes im Regime 3 ergibt sich mit $E \approx Ha$ für $Ha > 0,3$ schließlich zu:

$$R_A = k_L \cdot c_A^* \cdot Ha \quad (2-26)$$

2.2.4.4 Regime zwischen 2 und 3: teilweise Reaktion in der Grenzschicht

Findet nur ein Teil der Reaktion in der Grenzschicht statt, liegt eine geringere reaktionsbedingte Verstärkung des Stofftransportes vor, als sie in Gl. 2-25 aufgeführt ist. Für $0,3 \leq Ha < 3$ gilt somit:

$$R_A = k_L c_A^* \cdot E = k_L c_A^* \frac{Ha}{\tanh Ha} \quad (2-27)$$

2.2.4.5 Regime 4: sehr schnelle Reaktion (Momentanreaktion)

Im Regime 4 ist die Reaktion so schnell, daß die Reaktanden *A* und *B* nicht nebeneinander existieren können. Es bildet sich in einem bestimmten Abstand von der Phasengrenzfläche in der Grenzschicht eine Reaktionsfront aus, an der die Reaktanden spontan miteinander reagieren. Die Geschwindigkeit des Stofftransportes wird durch die Geschwindigkeit limitiert, mit der die gelöste Komponente *A* von der Phasengrenzfläche und der Reaktand *B* aus dem Kern der Lösung an die Reaktionsfront heran transportiert werden. Die Bedingung für das Vorliegen von Regime 4 lautet:

$$\frac{\sqrt{\frac{2}{m+1} D_A k_{mn} c_A^{*m-1} c_{B0}^n}}{k_L} \gg \frac{c_{B0}}{\frac{v_2}{v_1} \cdot c_A^*} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (2-28)$$

Während für die Herleitung des Verstärkungsfaktors für die Regime 1 bis 3 davon ausgegangen wird, daß die Konzentration der Komponente *B* in der Grenzschicht konstant ist, muß deren Änderung innerhalb der Grenzschicht im Regime 4 und im Übergang von Regime 3 zu Regime 4 berücksichtigt werden.

Für den Verstärkungsfaktor wird hierzu folgender Ausdruck angegeben:

$$E = 1 + \frac{c_{B0}}{\frac{v_2}{v_1} \cdot c_A^*} \left(\frac{D_B}{D_A} \right)^z \quad (2-29)$$

Für den Exponenten gilt $z = \frac{2}{3}$ für das Übergangsgebiet zwischen Regime 3 und 4 bzw. $z = 1$ für das Regime 4 [Dor84b].

2.2.5 Grundlagen zur Kristallisation aus Lösungen

Für die Kristallisation aus einer Lösung stellt die Übersättigung der Lösung bezüglich des zu kristallisierenden Stoffes die Triebkraft dar, d.h. es ist mehr Feststoff gelöst als im Gleichgewichtszustand. Der Abbau der Übersättigung erfolgt über die beiden Mechanismen Keimbildung und Kristallwachstum.

2.2.5.1 Keimbildung

Die Entstehung von Kristallen in einer übersättigten Lösung wird unterteilt in primäre und sekundäre Keimbildung, schematisch dargestellt in Abb. 2-6.

Primäre Keimbildung beschreibt die Feststoffentstehung unter Abwesenheit des zu kristallisierenden Stoffes. Keimbildung findet dann an anderen in der Lösung anwesenden Feststoffen bzw. allgemein an Grenzflächen (Verunreinigungen, Behälterwand, Rührer, Gasblasen etc.) statt, bezeichnet als heterogene Keimbildung. Homogene Keimbildung dagegen beschreibt die Feststoffentstehung ausschließlich durch statistische Schwankungen der Bildung und Auflösung sogenannter primärer Cluster.

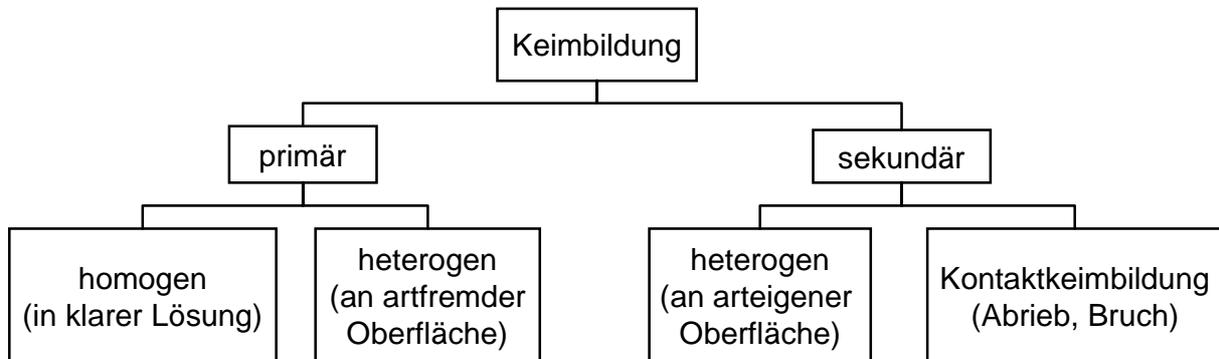


Bild 2-6: Einteilung der Keimbildungsmechanismen

Sekundäre Keimbildung findet statt, wenn bereits Material des zu kristallisierenden Stoffes in der Lösung vorliegt. Neben der Keimbildung an arteigener Oberfläche zählt dazu auch die Entstehung von Kristallen durch Kontakt zwischen Partikeln und insbesondere durch Kontakt von Partikeln mit Rührer, Behälterwand, Pumpe etc. (Bruch und Abrieb). Im Rahmen von Reaktionskristallisationen, bei denen ein Reaktand als Feststoff vorliegt, ist folglich eine homogene Keimbildung auszuschließen.

Aus der Keimbildungstheorie, vergleiche Kap 2.2.3, lassen sich Informationen zur kritischen Keimgröße ableiten. Demnach wachsen entstehende Keime, wenn sie größer als der kritische Keim sind, während kleinere sich wieder auflösen. Für den kritischen Keimdurchmesser ist folgende Abhängigkeit bekannt:

$$r_{\text{krit}} = \frac{2 \sigma M}{\rho R T \ln\left(\frac{c}{c^*}\right)}. \quad (2-30)$$

Die Keimbildungsrate B wird durch eine Gleichung in Form einer Arrhenius-Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt:

$$B = A e^{-\frac{\Delta G_N}{k T}}. \quad (2-31)$$

Die Gibbs-Energie eines Keims ΔG_N setzt sich aus der Summe der freien Grenzflächenenergie und freier Volumenenergie zusammen, ausführlich dargestellt z.B. von MULLIN [Mul93]. Für die Keimbildung kann folgende Beziehung für die Bildungsgeschwindigkeit von stabilen (kugelförmigen) Keimen je Volumen- und Zeiteinheit hergeleitet werden:

$$B = A \sqrt{f} \cdot e^{-\frac{f \cdot 16 \pi \gamma^3 v^2}{3 k^3 T^3 \left(\ln \frac{c}{c^*}\right)^2}}. \quad (2-32)$$

Mit dem Faktor f kann zwischen homogener ($f = 1$) und heterogener Keimbildung ($0 < f \leq 1$) unterschieden werden. Diese Vorgehensweise beinhaltet die Übertragung des ursprünglich für die homogene Keimbildung entwickelten Modells auf die heterogene Keimbildung. Der Faktor f trägt der Tatsache Rechnung, daß die Bildung eines kritischen Keims auf einer (fremden) Oberflächen eine geringere Energie

$$\Delta G_{N,\text{het}} = f \cdot \Delta G_N \quad (2-33)$$

benötigt. Das spiegelt sich in einer geringeren Grenzflächenspannung γ wider.

Die Raten heterogener Keimbildung sind größer, d.h. signifikante Keimbildung setzt im Vergleich zur homogenen Keimbildung bereits bei niedrigeren Übersättigungen ein – verbunden mit größeren Primärkristallen (Gl. 2-30).

In der Praxis hat sich ein semiempirischer Ansatz

$$B = k_b \Delta c^b \quad (2-34)$$

zur Beschreibung der Keimbildungsrate bewährt, der sämtliche Einflüsse für eine gegebene Temperatur auf zwei Parameter reduziert und als Triebkraft die Konzentrationsdifferenz $\Delta c = c - c_{\text{met}}^*$ verwendet. Dabei wird oft angenommen, daß der metastabile Bereich, gekennzeichnet durch die Konzentration c_{met}^* , schmal ist und die Triebkraft durch

$$\Delta c = c - c^* \quad (2-35)$$

beschrieben werden kann.

2.2.5.2 Kristallwachstum

Im Rahmen der theoretischen Analyse des Kristallwachstums können analog der Auflösung (Kap. 2.2.3) unter Vernachlässigung des Wärmetransportes im wesentlichen drei Hauptschritte unterschieden werden:

1. DIFFUSION DES STOFFES AUS DER HAUPTMENGE ZUR EINBAUSTELLE:
 - 1.1 Konvektion und Diffusion zur und durch die Grenzschicht,
 - 1.2 Adsorption und Diffusion in der Adsorptionsgrenzschicht,
 - 1.3 Oberflächendiffusion an eine Einbaustelle.
2. PHASENUMWANDLUNG DES GELÖSTEN STOFFES IN EINEN FESTSTOFF (EINBAU):
 - 2.1 Dehydration der Ionen,
 - 2.2 Einbau in das Kristallgitter.
3. DIFFUSION DES FREIGEWORDENEN LÖSUNGSMITTELS IN DIE HAUPTMENGE:
 - 3.1 Diffusion durch die Adsorptionsgrenzschicht,
 - 3.2 Diffusion durch die Diffusionsgrenzschicht.

Die weitere Unterteilung der Teilschritte (vergleiche z.B. [Mul93]) soll die Komplexität des Prozesses verdeutlichen. Da diese Teilschritte nacheinander ablaufen, kann jeder einzelne geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtprozeß sein.

Hier soll eine Beschränkung auf die Darstellung des ZWEI-STUFEN-Modells vorgenommen werden – für eine ausführliche Darstellung verschiedener Modelle sei z.B.

auf KRUSE [Kru93] hingewiesen. Es handelt sich dabei um ein Modell, daß die beiden folgenden Prozesse koppelt, analog zur beschriebenen Auflösungskinetik in Kap. 2.2.3.2 (Bild 2-5):

- Diffusion des Stoffes aus dem Kern der Lösung zur Feststoffoberfläche (Volumendiffusion)

$$\frac{dm}{dt} = k_D A (c - c_{C,Ob}), \quad (2-36)$$

- Einbaureaktion (Oberflächendiffusion)

$$\frac{dm}{dt} = k_R A (c_{C,Ob} - c^*)^f. \quad (2-37)$$

Zur Vereinfachung wird analog zur Kinetik der Auflösung eine Gleichung verwendet, die die leicht zu messende Konzentrationsdifferenz als Triebkraft verwendet und die beiden Widerstände der Diffusion und Reaktion zusammenfaßt:

$$\frac{dm}{dt} = k_G A (c - c^*)^g. \quad (2-38)$$

Für eine Oberflächenreaktion 1. Ordnung ($r = 1$) und $g = 1$ ergibt sich der Stoffübergangskoeffizient des Kristallwachstums zu:

$$k_G = \frac{k_D \cdot k_R}{k_D + k_R}. \quad (2-39)$$

Aus den aufgeführten Gleichungen 2-36 und 2-37 lassen sich bereits die beiden zu unterscheidenden Grenzfälle der Stofftransport- und Einbaulimitierung erkennen. Während die Auflösung meistens durch den Stofftransport limitiert wird, liegt beim Kristallwachstum oft eine Einbaulimitierung vor.

2.2.5.3 Populationsbilanz

Für die vollständige Modellierung eines Kristalliationsprozesses ist es notwendig, zur Quantifizierung von Keimbildung und Kristallwachstum die Erhaltungssätze bezüglich Masse, Energie und Kristallpopulation anzuwenden.

Die Populationsbilanz kann z.B. durch folgende Gleichung in Form einer Anzahldichtebilanz ausgedrückt werden, gültig für Batchprozesse:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} + B(L) - D(L). \quad (2-40)$$

Die Änderung der Populationsdichtefunktion $n(L,t)$ wird durch die Terme des Kristallwachstums (G - Growth), der Keimbildung (B - Birth) und der Kristallauflösung (D - Death) bestimmt.

Für eine detaillierte Darstellung hierzu ist auf die entsprechende Literatur zu verweisen (z.B. [Ran88, Mul93]). TAVARE [Tav95] gibt eine Übersicht zu Lösungsmöglichkeiten der Populationsbilanz.

2.3 Stabilität und Phasentransformationen von Hydraten

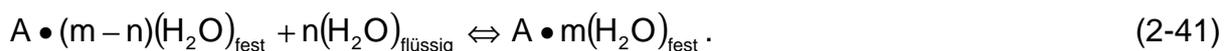
Viele Stoffe sind dafür bekannt, Solvate zu bilden, d.h. Lösungsmittelmoleküle in verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzungen fest in das Kristallgitter einzubauen. Handelt es sich bei dem Lösungsmittel um Wasser, wird von Hydraten gesprochen. Grundlagen zur Stabilität von Hydraten und damit verbundene Phasentransformationen sollen an dieser Stelle vorgestellt werden, da im Rahmen dieser Arbeit mit solchen Stoffen gearbeitet und verschiedene Phänomene beobachtet wurden.

Generell ist es eine bekannte Eigenschaft sehr vieler anorganischer als auch organischer Feststoffe, in Form von verschiedenen Solvaten auftreten zu können. 1991 enthielt die „European Pharmacopeia“ eine Vielzahl pharmazeutischer Wirk- und Hilfsstoffe, von denen 57% imstande sind, Hydrate zu bilden und 20% als Solvate (mit nichtwässrigen Lösungsmitteln) bekannt sind, wobei auch Überschneidungen vorliegen [Hen97]. Neben den damit verbundenen Änderungen der Stoffeigenschaften, wie z.B. Auflösungsgeschwindigkeit und Dichte, sind vor allem mögliche Phasentransformationen von Feststoffen sowohl während eines Prozesses als auch während der Lagerung bzw. Weiterverarbeitung eines Feststoffes für die chemische und pharmazeutische Industrie von Interesse.

In Abhängigkeit von Temperatur, Druck und umgebendem Medium ist grundsätzlich nur eine Phase thermodynamisch stabil. Änderungen dieser Parameter können entsprechend Phasentransformationen zur Folge haben.

Im folgenden werden nur noch Hydrate betrachtet, wobei von einer Übertragbarkeit auf Solvate im allgemeinen ausgegangen wird.

Die (De-)hydratation von Hydraten bzw. Anhydraten kann bereits als „einfaches“ Beispiel einer *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisation betrachtet werden:



Eine Abgrenzung der (De-)hydratation als Phasentransformation von einer „echten“ chemischen Reaktion scheint aber insofern notwendig, als daß die (De-)hydratation lediglich ein Anlagern von Wassermolekülen an Ionen beinhaltet. Dabei bleibt die *H-OH*-Bindung unversehrt [Röm95]. Im Gegensatz zu Hydratisierung und Hydrolyse handelt es sich bei der (De-)hydratation um keine chemische Reaktion, allerdings scheinen die Grenzen im allgemeinen Sprachgebrauch oft verwischt zu sein.

Ausgehend von einem Löslichkeitsdiagramm eines Stoffes, der Hydrate bildet (Bild 2-7 *links*), ist bekannt, daß mit zunehmender Temperatur in der Regel eine Abnahme der Anzahl der gebundenen Wassermoleküle einhergeht. Es ergeben sich Temperaturbereiche, in denen jeweils nur eine Feststoffphase neben bzw. innerhalb der gesättigten Lösung thermodynamisch stabil ist. In dem in Bild 2-7 dargestellten Beispiel ist ab einer bestimmten Temperatur T_{TP} des „*transition points*“ (Übergangspunkt) das Anhydrat die stabile Phase [Bec99a, Bec99b]. Neben der Löslichkeitskur-

ve sind die metastabilen Löslichkeiten der beiden Phasen und der metastabile Bereich bezüglich der Keimbildung des Monohydrates eingezeichnet.

Linien zur Kennzeichnung metastabiler Bereiche ermöglichen die Darstellung wichtiger Zusammenhänge, gehören aber in Strenge nicht in Gleichgewichtsdiagramme.

Wie sich die Kinetik einer Phasentransformation im Sinne einer zeitlichen Konzentrationsänderung darstellt, soll anhand von Bild 2-7 *rechts* erläutert werden. Zum Zeitpunkt t_0 wird zu der bei 25°C gesättigten Lösung die bei dieser Temperatur instabile Phase, das Anhydrat, hinzu gegeben. Es wird eine Konzentrationserhöhung in der Lösung über die eigentliche Sättigungskonzentration hinaus erfolgen, aufgrund der höheren Löslichkeit c_{Anhydrat}^* des Anhydrates. Erste Keime werden bei Erreichen der Grenze des metastabilen Bereiches bezüglich der Keimbildung der stabilen Phase $c_{\text{met, Hydrat}}^*$ auftreten (Zeitpunkt t_1). Es stellt sich dann ein Gleichgewicht zwischen Auflösung der instabilen und Wachstum der stabilen Phase ein, bis die instabile Phase zum Zeitpunkt t_2 komplett gelöst ist. Im Anschluß findet nur noch ein Übersättigungsabbau bezüglich der stabilen Phase statt, vergleiche [Car85].

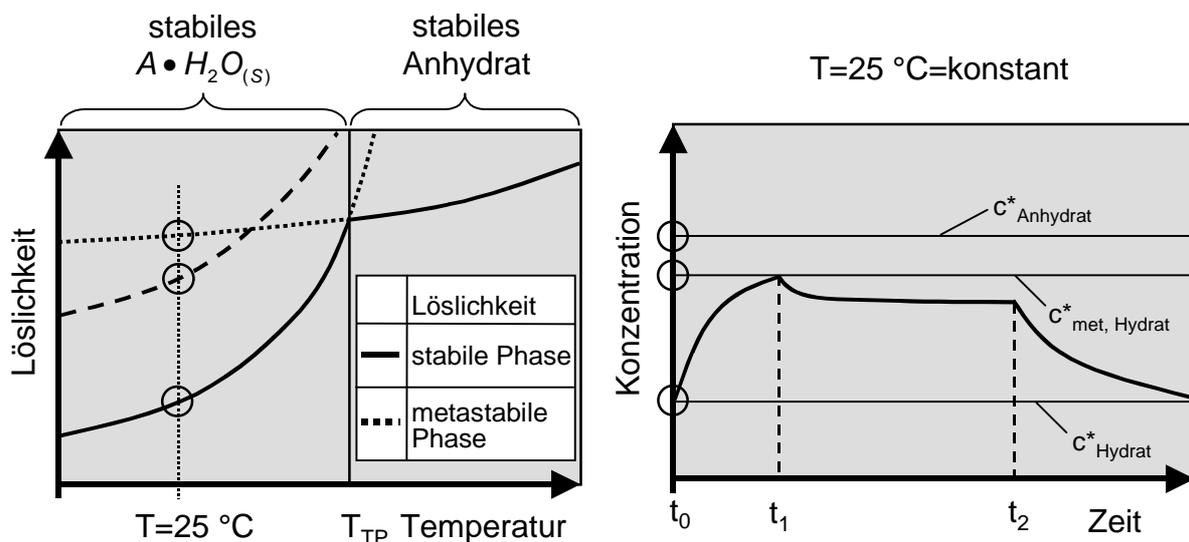


Bild 2-7: Löslichkeit, Stabilität und Phasentransformation im binären System Wasser-Substanz A

Soll ein Feststoff in einem Reaktionsmedium umgesetzt werden, in dem er nicht stabil ist, ist eine solche Phasentransformation nur von sekundärem Interesse, da der sich auflösende Stoff in dem Lösungsmittel „verbraucht“ wird und somit bei „schneller“ Reaktion kein Übersättigungsaufbau bezüglich der stabilen Phase zu erwarten ist. Entscheidend ist aber, daß die Auflösungsgeschwindigkeit bzw. Löslichkeit stark von der Stabilität der möglichen Hydrat- bzw. allgemein Solvatstufe eines Stoffes abhängt.

Wird ein in Wasser in einem bestimmten Temperaturbereich stabiles Hydrat in ein nichtwäßriges Lösungsmittel überführt, kann es zu einer durch das Lösungsmittel vermittelten (solvent-mediated) Phasentransformation kommen. In Bild 2-8 werden die sich ändernden Stabilitätsverhältnisse durch ein weiteres, nichtwäßriges Lö-

sungsmittel beispielhaft für eine Substanz A, welche als Monohydrat bei 25 °C in Wasser stabil sei, dargestellt.

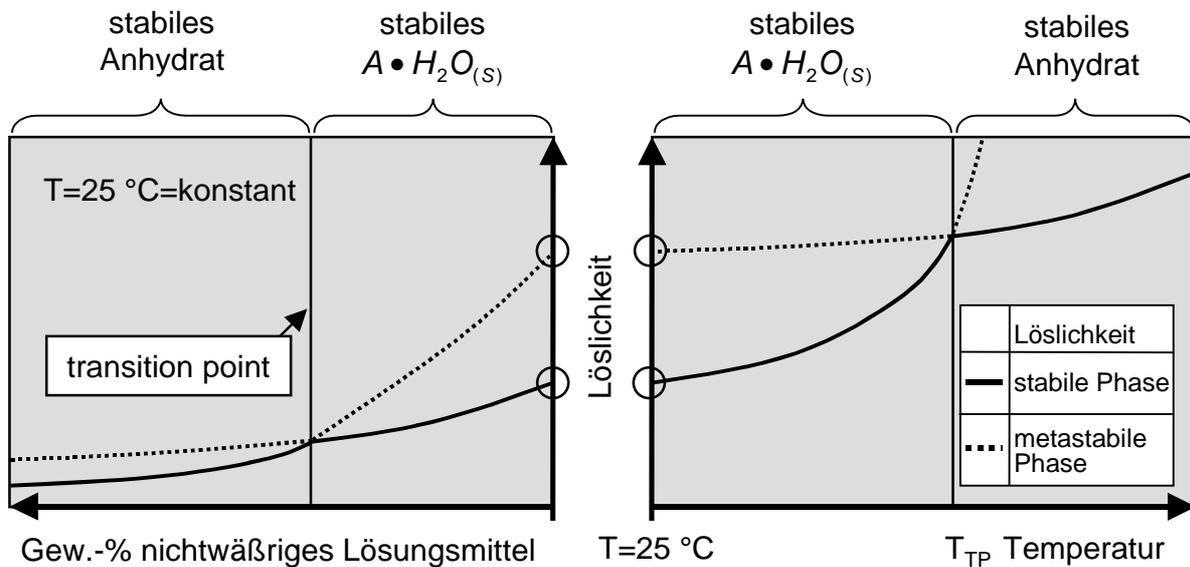


Bild 2-8: Transition point im ternären System *Stoff A-Wasser-nichtwäßriges Lösungsmittel* [Bec99a]

Ausgehend vom binären System *Stoff A-Wasser* (Bild 2-8 rechts) nimmt bei Zugabe eines nichtwäßrigen Lösungsmittels bei konstanter Temperatur die Löslichkeit häufig ab (Bild 2-8 links). Während bei relativ hohen Wasserkonzentrationen das Monohydrat die stabile Phase ist, wird bei Unterschreiten eines bestimmten Wassergehaltes am *transition point* das Anhydrat stabil sein.

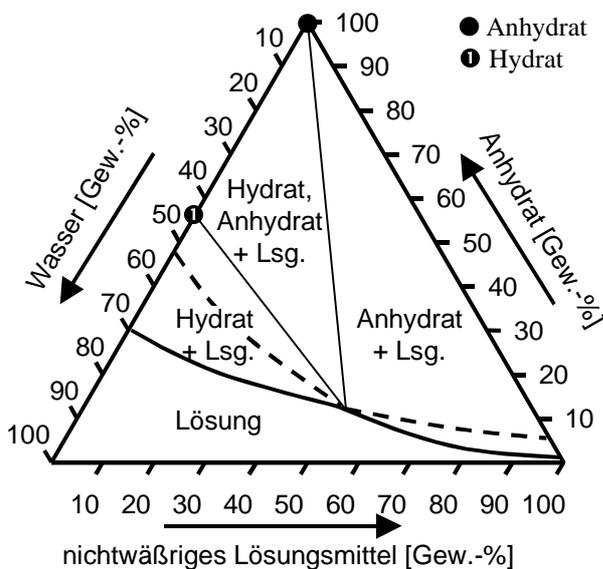


Bild 2-9: Ternäres Löslichkeitsdiagramm [Bec01d]

stufen unterschiedliche Triebkräfte bezüglich der Auflösung, also Löslichkeitsdifferenzen vorliegen.

Für ternäre Systeme bietet sich die Darstellung in Dreiecksdiagrammen an, für das o.g. System in Abb. 2-9 skizziert. Die gestrichelten Kurven stellen die Löslichkeiten der metastabilen Phasen dar. Durch die durchgezogenen Linien sind Bereiche gekennzeichnet, in denen neben der Lösung nur das Hydrat oder das Anhydrat stabil sind. Zusätzlich werden im Dreiecksdiagramm Bereiche deutlich, in denen neben der Lösung zwei Feststoffphasen koexistieren können. Diese Bereiche entsprechen den *transition points* in Bild 2-8. Es wird deutlich, daß in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung und der verwendeten Hydrat-

2.3.1 Transition point

Die Gleichgewichtskonstante der teilweisen bzw. vollständigen (De-)hydratation gemäß Gl. 2-41 stellt sich nach dem Massenwirkungsgesetz als Quotient der Aktivitäten der Produkte zu den Aktivitäten der Edukte dar:

$$K = \frac{a(A \cdot (n - \Delta n)H_2O_{(s)}) \cdot a(H_2O_{(L)})^{\Delta n}}{a(A \cdot n(H_2O)_{(s)})}. \quad (2-42)$$

Da sowohl das Hydrat als auch das um Δn reduzierte Hydrat bzw. Anhydrat als Feststoff vorliegen, sind deren Aktivitäten gleich 1. Die Gleichgewichtskonstante reduziert sich folglich auf die Abhängigkeit von der Aktivität des Wassers:

$$K = a(H_2O_{(L)})^{\Delta n}. \quad (2-43)$$

Mit den Grundlagen zur chemischen Thermodynamik ergibt sich für die Aktivität des Wassers am *transition point*

$$a_w|_{TP} = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{\Delta n \cdot RT}} \quad (2-44)$$

mit der erkennbaren Abhängigkeit von der Freien Standard-Reaktionsenthalpie ΔG_r^0 , der Temperatur und der Differenz der Wassermoleküle Δn . Sowohl eine Temperaturerhöhung als auch eine Herabsetzung der Wasseraktivität begünstigen entsprechend eine Dehydratation.

2.3.2 Makrokinetik von Phasentransformationen

Die bereits angesprochene formale Ähnlichkeit einer Phasentransformation mit einer *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisation spiegelt sich auch in der möglichen Makrokinetik solcher Umwandlungen wider. Im Rahmen der Literatur zu Feststoff-Reaktionen [Bam80, Byr82] werden weitere, z.T. noch nicht angesprochene Modelle beschrieben.

BAMFORD [Bam80] unterscheidet vom Prinzip her vier unterschiedliche Reaktionstypen für die Zersetzung einer Substanz mit den entsprechenden Ansätzen zur mathematischen Beschreibung:

1. *DURCH KEIMBILDUNG LIMITIERTE REAKTIONEN:*
 - Avrami-Erofeev- und Prout-Tompkins-Gleichung.
2. *REAKTIONEN, DIE DURCH DAS FORTSCHREITEN EINER PHASENGRENZE VON AUßEN HINEIN IN DAS FESTSTOFFPARTIKEL BESTIMMT SIND:*
 - Gleichungen für 1-, 2-, und 3-dimensionales Fortschreiten der Phasengrenze, die dem SCM-Modell für den Grenzfall der Reaktionslimitierung entsprechen (Kap. 2.2.1).
3. *DIFFUSIONSKONTROLLIERTE REAKTIONEN:*
 - Gleichungen für 1-, 2-, und 3-dimensionale Diffusion durch die Produktschicht, die dem SCM-Modell für diesen Grenzfall entsprechen.

4. REAKTIONEN, DIE DURCH GLEICHUNGEN BESCHRIEBEN WERDEN KÖNNEN, DIE AUF DER REAKTIONSORDNUNG BASIEREN.

Neben diesen Gleichungen findet zur Auswertung von experimentellen Daten oftmals das Potenzgesetz Anwendung, welches jedoch keinen theoretischen Hintergrund hat.

2.4 Fragestellungen in der Literatur

Zur Reaktionskristallisation sind einige Arbeiten aus der Literatur bekannt, wobei der Schwerpunkt bei den *Flüssig-Flüssig*-Reaktionskristallisationen liegt. Gegenstand der Untersuchung ist dabei z.B. der Einfluß von Ostwald-Reifung, Reaktions- und Keimbildungskinetik auf die resultierende Partikelgrößenverteilung [Tav87, Tav90]. Der Einfluß der Übersättigung auf Induktionszeit und Agglomeration wird von HATTAKA ET AL. [Hat97a, Hat97b] untersucht.

Zur Beschreibung der Kinetik von Phasentransformationen (solvent-mediated, z.B. (De-)hydratation), wurde von CARDEW [Car85] ein Modell aufgestellt. Den Vorgang der Phasentransformation bestimmt demnach erwartungsgemäß die Über- bzw. Untersättigung bezüglich der beiden beteiligten festen Phasen. Das Modell umfaßt allerdings nur Auflösung und Wachstum der Phasen, setzt also voraus, daß zu Beginn der Phasentransformation bereits Keime oder Impfkristalle der kristallisierenden Phase vorliegen. Oberflächeneffekte, wie z.B. heterogene Keimbildung und damit verbundenes Wachstum der einen Phase auf der anderen werden nicht angesprochen. Auch mögliche topotaktische bzw. epitaktische (ohne chemische Reaktion) Phasentransformationen bleiben unerwähnt. Hierzu wird von BIANCHET [Bia95] ein auf der Avrami-Gleichung basierendes Modell zur Beschreibung topotaktischer Dehydratationen vorgestellt.

Die Kombination von Auflösungs- und Kristallisationsprozessen kann auch im Rahmen von Umkristallisationen oder doppelten Umsetzungen angetroffen werden, z.B. bei der Produktion von Düngemitteln, wie Kaliumsulfat (hergestellt aus Natriumsulfat und Kaliumchlorid) [Sch91, Sch94, Sch99]. Der Einfluß der Löslichkeit von Calciumsulfat (fester Reaktand) in Abhängigkeit von den Prozessparametern auf die Umsetzung mit Kaliumchlorid zu Kaliumsulfat wird von ABU-EISHAH [Abu00] untersucht.

Manchmal ist die „Oberflächenblockierung“ eines festen Reaktanden gewünscht bzw. notwendig, wie z.B. bei der Umkristallisation von Kalium-/Natriumchlorid hin zu höheren Kaliumgehalten im Deckschichtprozeß [Bre99, Mat01].

Die Problematik der Blockierung eines festen Reaktanden durch ein festes Nebenprodukt ist in der Literatur kein expliziter Untersuchungsgegenstand, sondern wird nur am Rande erwähnt.

Ein Beispiel für ein industriell relevantes, mit einer Einkapselung des festen Eduktes verbundenes Reaktionssystem ist der einleitend angesprochene Verfahrensschritt bei der Vitamin C-Synthese [Düm97].

Das Modell des schrumpfenden Feststoffkerns wird an folgenden *Fest-Flüssig*-Reaktionssystemen diskutiert:

- Borsäureproduktion unter Verwendung von festem bzw. gelöstem Borax [Man90, Nez96, Nez99]
- Umsetzung von Phosphorsäureestern mit Zinkoxid [Dim96a, Dim96b]
- Umsetzung von Benzylchlorid mit Natriummonosulfid [Hag94, Hag98]
- Reaktion von Calciumsulfat mit Ammoniumcarbonat-Lösung (Ammoniumsulfatproduktion) [Cor68]

Die für Gas-Flüssigkeit-Systeme entwickelte und auch auf *Fest-Flüssig*-Systeme übertragene *HATTA*-Zahl zur Einteilung in verschiedene Makroregimes [Dor84a] beschreibt eine Annäherung der Reaktionsfront an das Feststoffpartikel für große *HATTA*-Zahlen. Die Einbeziehung bzw. der Übergang zur Feststoffreaktion und damit verbundener Produktbildung wird jedoch nicht vorgenommen, es wird ausschließlich eine Reaktion in der flüssigen Phase betrachtet.

ANDERSON ET AL. [And98a, And98b] diskutieren den Einfluß von Mikrophasen auf *Fest-Flüssig*-Reaktionen mit einem ausfallendem Produkt. Demnach können Mikrophasen (MP), deren Durchmesser kleiner als die Diffusionsgrenzschicht des zu lösenden Stoffes sein muß, den Stoffübergang verstärken. Wenn das ausfallende Produkt einer *Fest-Flüssig*-Reaktion als MP wirkt, ist ein autokatalytischer (selbstbeschleunigender) Verlauf der Umsetzung des festen Reaktanden möglich. Untersuchungen wurden am Beispiel der Umsetzung festen Calciumcitrat mit Schwefelsäure zu Citronensäure und ausfallendem Calciumsulfat durchgeführt. Gefälltes Calciumsulfat beschleunigt demnach den Stoffübergang von Calciumcitrat. Löslichkeitsbeeinflussungen durch Calciumsulfat oder Citronensäure wurden nicht untersucht.

Es gilt, zwischen MP und Phasentransferkatalysatoren (PTC) zu unterscheiden. Während PTC mit dem zu lösenden Stoff eine vorübergehende Ionenbindung eingehen, wirken MP rein physikalisch z.B. durch Turbulenzintensivierung in der Grenzschicht. Autokatalyse bei der Verwendung von PTC wurde von *GLATZER* [Gla00] beobachtet. Einen Überblick über Phasentransferkatalyse und deren Modellierung geben *NAIK* und *DORAISWAMY* [Nai97, Nai98]. *HAGENSON ET AL.* [Hag94, Hag98] haben den Einfluß von MP, PTC und Ultraschall auf eine *Fest-Flüssig*-Reaktion am Beispiel der Synthese von Benzylsulfid aus Benzylchlorid und Natriumsulfid untersucht. Als bekannte, wesentliche Wirkung des Ultraschalls wird die Fähigkeit zur Säuberung und Entfernung inerte Schichten von Oberflächen betont. Bezogen auf die Beschleunigung der betrachteten Reaktion wird die Wirkung von Ultraschall als rein mechanisch beurteilt. Die Anwendung von Ultraschall zur Beschleunigung von *Fest-Flüssig*-Reaktionen wird auch von *HORST ET AL.* diskutiert [Hor96, Hor99].

VEIT ET AL. [Vei99] beschreiben den positiven Effekt der Verwendung einer „Reaktionsmühle“ – ein mit einer Naßmahlung versehener Reaktor – auf eine *Fest-Flüssig*-Reaktion. Bei der betrachteten Grignard-Reaktion zwischen flüssigen organischen

Chloriden und festem Magnesium kommt es dadurch zur schnelleren Umsetzung, niedrigeren Aktivierungsenergien sowie geringeren Induktionszeiten.

Experimentelle Arbeiten zur Bestimmung der epitaktischen Kristallwachstumsgeschwindigkeit auf einem sich auflösenden Untergrund wurden von *DOROZHKIN ET AL.* [Dor91] durchgeführt. Betrachtet wurde die Umsetzung von Fluoroapatit in Phosphor-/Schwefelsäure-Lösungen, bei der Calciumsulfat auf den Fluoroapatit-Partikeln kristallisiert. Aus den gemessenen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten wurde die vorherrschende Übersättigung an der *Fest-Flüssig*-Phasengrenze berechnet. Als Ergebnis zeigte sich, daß die Keimbildung bereits bei deutlich geringerer Übersättigung ($c/c^* = 2$ bis 7) einsetzt, wenn die Lösung bei Versuchsbeginn an Calciumsulfat gesättigt ist. Ist noch kein Calciumsulfat gelöst, beginnt die Keimbildung bei Übersättigungen von $c/c^* = 10$ bis 20 .

Die Keimbildung auf Oberflächen am Beispiel von Calciumsulfat in Wärmetauschern wird von *LINNIKOV* [Lin95] beschrieben. Es werden ausführlich Gleichungen zur heterogenen Keimbildungsrate diskutiert. Als Ergebnis wird u.a. die Unabhängigkeit der Keimbildungsrate von dem Temperaturgradienten an der Oberfläche genannt, die Beschaffenheit der Oberfläche hat erwartungsgemäß einen wesentlichen Einfluß.

Bezüglich der industriellen Herstellung von Phosphorsäure durch den nassen Aufschluß von Calciumphosphaten schlägt *DOROZHKIN* [Dor96, Dor97] den Einsatz von Ultraschall zur Intensivierung der Fluidodynamik vor. Diese Problematik des „Coating“ beim nassen Aufschluß von Calciumphosphat wird auch von *BECKER* [Bec89] und *ELNASHAIE* [Eln90] angesprochen. *GILBERT ET AL.* [Gil65] stellen fest, daß ab einer kritischen Übersättigung von $2,5$ die Auflösung von Phosphatgestein durch die Ausbildung einer Calciumsulfat-Schicht behindert wird. Diesem Ergebnis wurde bei der Analyse und Simulation des Naßaufschlusses Rechnung getragen [Gio77].

Verschiedene Möglichkeiten zur Vorausberechnung und/oder Beurteilung des Stoffüberganges *Fest-Flüssig* werden in der Literatur vorgestellt [Dor84, Mul93, Nie64, Hor85].

Konzepte zur Analyse, Simulation und Design von Reaktionskristallisationsprozessen geben *NG ET AL.* [Ber97, Cha98, Kel98, Kel99, Kle91] sowie *TAVARE ET AL.* [Tav90, Tav94, Tav95a, Tav95b] an.

2.4.1 Schlußfolgerung – Ziel der Arbeit

Als Ergebnis der Literaturrecherche im Rahmen dieser Arbeit ist zu nennen, daß sowohl in der Literatur speziell zur Kristallisation als auch der chemischen Reaktionstechnik ein Mangel an Informationen zur Analyse und Modellierung von *Fest-Flüssig*-Reaktionen, die zur Kristallisation eines Produktes führen, besteht.

- Die Betrachtung der Problematik einer Oberflächenblockierung eines festen Eduktes – der Einkapselung des Eduktes durch ein festes Produkt – wird nur am Rande vorgenommen.

- Das Interesse besteht ausschließlich darin, verschiedene Makrokinetiken beschreiben zu können.
- Die explizite Absicht, das vorherrschende Makroregime eines Prozesses zu ändern, wird nicht verfolgt.

Es wird in den Fällen, in denen es aufgrund der niedrigen Löslichkeit des festen Eduktes zur Produktschichtbildung kommt, kein Versuch zur Beeinflussung der Löslichkeit (mit z.B. entsprechender Änderung der *Ha*-Zahl) vorgenommen. Der Einfluß der Verwendung unterschiedlicher Solvatstufen eines festen Reaktanden wurde diesbezüglich ebenfalls noch nicht untersucht.

Speziell für den Fall des SCM-Modells bzw. dessen Grenzfälle ist es interessant, im Rahmen einer Literaturrecherche festzustellen, daß es scheinbar mehrere Urheber für dieses Modell gibt. Nach *LEVENSPIEL* [Lev99] „ursprünglich“ 1955 von *YAGI* und *KUNII* [Yag55] hergeleitet für Verbrennungsprozesse wird das Modell z.B. im Zusammenhang mit Feststoffreaktionen (Desolvatation, Phasentransformation, Zersetzung) von *SHARP ET AL.* 1966 „neu“ entwickelt, siehe *BYRN* [Byr80]. Unabhängig und unwissend voneinander wird dieses Modell auf nur oberflächlich unterschiedlich erscheinende Prozesse angewandt. Offensichtlich gab und gibt es Defizite in der fächerübergreifenden Zusammenarbeit, d.h. dem Zusammenführen von Wissen unterschiedlicher Fachrichtungen.

Offene Fragen, auf die im Rahmen dieser Arbeit eingegangen werden soll, sind:

- Ist die gezielte Beeinflussung der Makrokinetik einer *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisation möglich?
- Durch welche Einflußnahme kann eine Einkapselung des festen Eduktes verhindert werden?
- Welche Prozeßparameter haben einen dominierenden Einfluß auf die Produktschichtbildung?
- Gibt es eine Methodik, mit der *Fest-Flüssig*-Reaktionen charakterisiert, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert und die richtigen Einflußmöglichkeiten gewählt werden können, um die Makrokinetik vorhersagbar zu gestalten?

3 Experimentelle Untersuchungen zur (Makro-)kinetik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen hinsichtlich verschiedener Aspekte von *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen vorgenommen. Im einzelnen wurden folgende Versuche durchgeführt:

- Physikalische Auflösung von Feststoffen.
- Auflösung von Feststoffen gekoppelt mit Phasentransformation und/oder chemischer Reaktion.
- Ein Screening zur Makrokinetik.

Ziel der einzelnen Untersuchungen war es – neben dem Aufzeigen der Phänomenologie – gezielt die einzelnen Prozesse zu beeinflussen. Der Einfluß von Temperatur, Additiven, Partikelgröße und Anfangskonzentrationen auf die Kinetik von *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen und Teilschritte davon wurde untersucht mit dem Hauptaugenmerk auf die gezielte Beeinflussung der Makrokinetik.

3.1 Versuche zur Makrokinetik

Im Sinne eines Screenings der bei Feststoff-Reaktionen möglichen Makrokinetiken wurden Versuche zur Visualisierung vorgenommen. Ziel des Screenings ist es, neben der Visualisierung, der Frage nachzugehen, ob die Makrokinetik gezielt beeinflusst, d.h. verändert werden kann. Untersucht wurden:

- Phasentransformationen – (De-)hydratation von Hydraten bzw. Anhydraten.
- Reaktionen von Feststoffen.

Zu Phasentransformationen ist bekannt, daß je nach Ausgangssituation (Druck, Temperatur und Aktivität des Wassers im Lösungsmittel) die Transformation eines Feststoffes in eine andere Hydratstufe möglich ist (Kap. 2.3). Wird z.B. die wäßrige Lösung eines Stoffes betrachtet, der bei den gewählten Bedingungen ein stabiles Hydrat bildet, so muß die Zugabe der wasserfreien Phase zur entsprechenden gesättigten Lösung prinzipiell zur Hydratation führen, vergleiche Gl. 2-41. Zu bedenken ist dabei die durch den Entzug von Wasser induzierte Übersättigung der Lösung, was eine zusätzliche (verstärkte) Kristallisation des Hydrates mit sich bringen kann. Im Gegenzug ist ein Hydrat in einem reinen nichtwäßrigen Lösungsmittel instabil und kann folglich zur wasserfreien bzw. zur geringer hydratisierten Phase transformieren.

Basierend auf diesen Grundlagen wurden im wesentlichen Dehydratationen untersucht. Dazu wurden Hydrate in Methanol suspendiert analog dem einleitend beschriebenen Fall der Dehydratation von $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bei solchen Phasentransformationen wie auch bei Feststoff-Reaktionen sind in Abhängigkeit von den Randbedingungen verschiedenen Makrokinetiken zu erwarten.

3.1.1 Verwendung eines Bildanalyzesystems

Zur Visualisierung von Makrokinetiken bzw. zur Aufnahme des zeitlichen Fortschrittes von Feststoff-Reaktionen kam ein Bildanalyzesystem zum Einsatz, bestehend aus

einem mit einer CCD-Kamera gekoppelten Mikroskop, verbunden mit einem Videorecorder, Monitor und PC. Einzelne Bilder können mit dem PC gespeichert und weiter bearbeitet werden, siehe auch [Fab96].

Um Phasentransformationen oder Reaktionen von Feststoffen zu untersuchen, wurden Partikeln des Feststoffes auf einem Objektträger vorgelegt. Zu den Kristallen wurde die jeweilige Flüssigkeit (Lösungsmittel mit/ohne gelösten Reaktanden) gegeben, wobei durch die Verwendung von Deckplättchen die Verdunstung weitestgehend verhindert wurde. Für Stoffsysteme bzw. verwendete Lösungsmittel, die stark zur Verdunstung neigen, wurden geschlossene, schmale Küvetten benutzt. Die Versuche wurden ausschließlich bei Raumtemperatur von ca. 25°C durchgeführt.

Durch die Art der Versuchsdurchführung sind konvektive Massenströme praktisch nicht vorhanden.

3.2 Versuche zur Kinetik von Auflösung und Reaktion

Neben den als rein qualitativ anzusehenden Untersuchungen im Sinne eines Screenings zur Makrokinetik, wurden Versuche in gerührten Reaktoren durchgeführt. Ziel dieser Versuche war es, die Kinetik von Auflösung und Reaktion quantitativ zu erfassen.

Zur Aufnahme von zeitlichen Konzentrations- bzw. Umsatzverläufen kam im wesentlichen eine Leitfähigkeitsmeßtechnik zum Einsatz. Zur Bestätigung einiger Ergebnisse wurde außerdem eine Mikrowellenmeßtechnik verwendet.

3.2.1 (Semi-)batch-Versuche

Die Versuche zur Kinetik von *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen wurden in beheizten doppelwandigen Rührbehältern von 500 bis 2000 ml Volumen durchgeführt. Die Temperatur des Kühl- bzw. Heizmediums wurde mit einer Genauigkeit von +/- 0,1 K geregelt. Die Versuche wurden unter isothermen Bedingungen durchgeführt, wobei kleine Wärmetönungen – durch Auflösung, Reaktion und Kristallisation – als vernachlässigbar angenommen werden. Magnetrührer mit unterschiedlichen Geometrien kamen zum Einsatz. Im Batchbetrieb wurde variiert:

- Rührerdrehzahl und –geometrie (stab-, hantelförmig),
- Partikelgröße,
- Anfangskonzentrationen (Reaktanden, Additive, Lösungsmittelgemisch),
- Temperatur.

Im Semibatch-Betrieb wurde die Zudosierate des flüssigen Reaktanden variiert.

3.2.1.1 Leitfähigkeitsmeßtechnik

Bei der Leitfähigkeitsmeßtechnik handelt es sich um eine bewährte Technik zur Online-Aufnahme von Auflösungs- und Reaktionsverläufen (z.B. [And98b, Che84, Gar99, Hat97b, Kle91, Lev72, Man94, Mul93]. Im Rahmen dieser Arbeit kam ein *LABOR-KONDUKTOMETER 703* (Fa. Knick) zum Einsatz, das über eine Schnittstelle mit

einem PC verbunden war. Mit der Software *LABWORLD*SOFT wurde die Online-Datenerfassung und -Visualisierung ermöglicht.

Mit der verwendeten 4-Pol-Meßzelle *SE 204* (Fa. Knick) wurden Temperatur und Leitfähigkeit gleichzeitig aufgenommen.

Wärmetönungen in der Flüssigphase konnten entsprechend registriert werden. Temperaturänderungen in der Feststoffphase wurden meßtechnisch nicht erfaßt und werden im Rahmen dieser Arbeit aus Gründen der Vereinfachung nicht betrachtet.

Leitfähigkeiten von $0,001 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bis $2000 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ aufgeteilt in 7 Meßbereiche konnten gemessen werden.

Die elektrische Leitfähigkeit κ hängt von der Temperatur, der Konzentration, dem Dissoziationsgrad und dem Lösungsmittel ab. In der älteren Literatur wird häufig die Bezeichnung Äquivalentleitfähigkeit Λ ($\Lambda = \frac{\kappa}{c}$ mit c in $[\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}]$) verwendet.

Aus online aufgenommenen Meßdaten kann mit einer entsprechenden Kalibrierung eine zeitliche Änderung der Konzentration bzw. des Reaktionsfortschrittes bestimmt werden, siehe Bild 3-1.

3.2.1.2 Mikrowellenmeßtechnik

In einigen Versuchen wurde ein Mikrowellen-Meßsystem *MICRO-FLUID LB 455* (Fa. EG&G Berthold) eingesetzt. Es handelt sich dabei um eine Meßtechnik zur Trockenmasse- oder Konzentrationsbestimmung mittels Mikrowellentechnologie, die in der Zuckerindustrie verbreitet Anwendung findet [Reu98]. Das System besteht im wesentlichen aus einer Auswerteeinheit und einer Meßzelle (Durchflußmesszelle zum Einbau in eine Rohrleitung bzw. Meßsonde) [Ber99].

Verwendet wurde hier aber ausschließlich eine Meßsonde, die in den Rührbehälter eingetaucht wurde und somit eine Online-Meßdatenerfassung ermöglichte. Mittels der Meßsonde, bestehend aus Sender und Empfänger, wird das umgebende Medium von Mikrowellen durchdrungen. In Abhängigkeit von der sich zeitlich ändernden Zusammensetzung während eines Versuches erfahren die Mikrowellen eine Veränderung ihrer Ausbreitungsgeschwindigkeit (Phasenverschiebung) und ihrer Intensität (Dämpfung). Unterschiedliche dielektrische Eigenschaften der Komponenten in Mehrstoffsystemen ermöglichen folglich eine Konzentrationsbestimmung durch die Messung der Phasenverschiebung ϕ und/oder Dämpfung δ . Besonders Wasser stellt ein stark ausgeprägtes Dielektrikum dar.

Die Konzentration eines gelösten Stoffes in einem Lösungsmittel (Zweistoffsystem) läßt sich – unter Vernachlässigung des Temperatureinflusses – in Abhängigkeit von ϕ und δ durch folgende Gleichung beschreiben:

$$c_{\phi, \delta} = A \cdot \phi + B \cdot \delta. \quad (3-1)$$

Zur Auswertung von online aufgenommenen Meßdaten ist ebenfalls eine Kalibrierung erforderlich, vergleiche Bild 3-1.

3.2.1.3 Versuchsauswertung

Für jeden Versuch bzw. für jede variierte Randbedingung (Temperatur, Anfangskonzentration) wurde eine Kalibrierung durchgeführt. Die prinzipielle Vorgehensweise hierzu ist in Bild 3-1 am Beispiel der Leitfähigkeitsmeßtechnik skizziert.

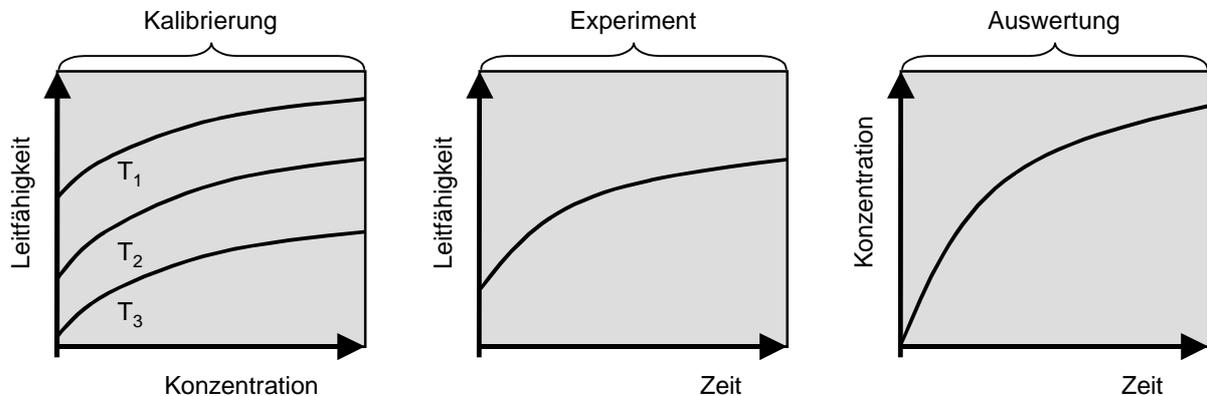


Bild 3-1: Kalibrierung, Experiment und Auswertung

Für die jeweiligen Versuchsbedingungen wurde die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration bzw. des definierten Reaktionsfortschrittes aufgenommen. Durch die Bestimmung von Ausgleichskurven mit Hilfe der Datenanalyse-Software *DATAFIT* (Fa. Oakdale Engineering) konnten die experimentell ermittelten *Zeit-Leitfähigkeits*-Verläufe in *Zeit-Konzentrations*-Verläufe umgerechnet werden.

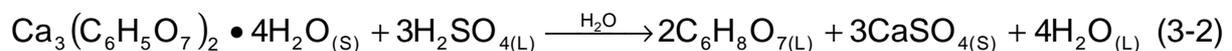
Auf die Vorgehensweise bei der weiteren Auswertung im Sinne der Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten, Geschwindigkeitskonstanten etc. wird im Rahmen der Ergebnisdarstellung eingegangen.

3.2.2 Untersuchte Reaktionssysteme

Neben der Betrachtung einer Vielzahl von Stoffsysteme im Screening zur Makrokinetik wurden im Rahmen der Versuche zur Kinetik drei Reaktionssysteme näher untersucht. Auf die einzelnen Reaktionssysteme und deren Eigenheiten soll im folgenden eingegangen werden.

3.2.2.1 Calciumcitrat → Citronensäure

Bei der Reaktion



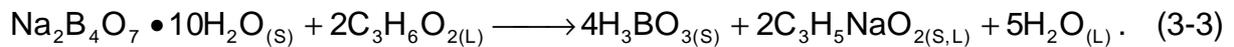
von festem Calciumcitrat ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{S})}$) mit Schwefelsäure in Wasser hin zur Citronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) und Calciumsulfat handelt es sich um ein industriell relevantes Stoffsystem. Calciumsulfat in neben der wasserfreien Phase vor allem auch als Dihydrat (Gips) bekannt. Aus einer wäßrigen Fermentationslösung wird Citronensäure industriell durch Zugabe von Calciumhydroxid als Calciumcitrat gefällt. Nach Abtrennung und Suspendierung in Wasser wird Calciumcitrat mit Schwefelsäure wieder zur Citronensäure umgesetzt. Die Reaktion wurde hinsichtlich folgender Aspekte untersucht:

- Reine Auflösungskinetik von Calciumcitrat in Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und vorgelegter Citronensäurekonzentration,
- Reaktion mit Schwefelsäure unter gleichen Bedingungen.

Der Parameter Citronensäurekonzentration erscheint interessant, da die Löslichkeit von Calciumcitrat abhängig vom pH-Wert ist und es sich bei der Citronensäure um ein Reaktionsprodukt handelt.

3.2.2.2 Borax → Borsäure

Das Decahydrat (10-Hydrat) von Natriumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ist als *Borax* bekannt. Es läßt sich mit organischen Säuren zur Borsäure (H_3BO_3) umsetzen [Nez96]. Die Reaktion von festem Borax mit reiner Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ kann durch folgende Bruttoreaktionsgleichung beschrieben werden:



Das entstehende Nebenprodukt Natriumpropionat bleibt dabei zum größten Teil in der flüssigen Phase. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Umsetzung von Borax-Partikeln mit einer Makrokinetik gemäß dem Modell des schrumpfenden Feststoffkerns einhergeht [Man90, Nez96, Tav95].

Industriell wird Borsäure durch Umsetzung von Borax und auch anderen Boratgesteinen mit starken Mineralsäuren hergestellt. Bei der Umsetzung mit Propionsäure handelt es sich um ein Modellsystem, welches bewußt aufgrund der genannten Makrokinetik gewählt wurde.

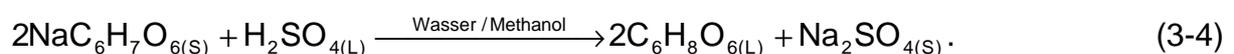
Borax konnte thermisch – unter Verwendung eines Trockenschrankes – dehydratisiert werden zum Natriumtetraborat-Pentahydrat (5-Hydrat) und zum -Anhydrat (wasserfreie Phase).

Ziel der Untersuchung dieses Stoffsystems ist es, die Makrokinetik bewußt zu ändern, d.h. die Oberflächenblockierung zu verhindern. Untersucht wurde hierzu:

- Auflösungskinetik von Natriumtetraborat in Wasser unter Verwendung verschiedener Hydratstufen (Anhydrat, 5- und 10-Hydrat),
- Reaktion mit Propionsäure unter Verwendung verschiedener Hydratstufen und Variation des Wassergehaltes der Propionsäure,
- Verwendung unterschiedlicher mittlerer Partikeldurchmesser.

3.2.2.3 Natriumascorbat → Ascorbinsäure

Als weiteres Modellsystem mit industrieller Relevanz wurde die Umsetzung von Natriumascorbat ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$) mit Schwefelsäure hin zur Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) untersucht. Als Nebenprodukt entsteht dabei Natriumsulfat, vergleiche folgende Bruttoreaktionsgleichung:



Das Natriumsulfat ist neben der wasserfreien Phase auch als Hepta- und Decahydrat bekannt. Aus einem Patent zur Herstellung von Vitamin C ist bekannt, daß es im Rahmen der einleitend angesprochenen Umsetzung von $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu KGA zu Ausbeuteverlusten kommt, was für bestimmte Prozeßbedingungen auf die Einkapselung des festen Eduktes durch das entstehende Natriumsulfat schließen läßt [Düm97]. Für die Umsetzung von Natriumascorbat unter ähnlichen Bedingungen ist die gleiche Problematik zu erwarten. Untersucht wurde:

- Löslichkeit von Natriumascorbat in *Methanol-Wasser*-Gemischen,
- Auflösungskinetik von Natriumascorbat in *Methanol-Wasser* bei verschiedenen Temperaturen,
- Reaktion von Natriumascorbat mit Schwefelsäure in *Methanol-Wasser* bei unterschiedlichen Temperaturen, Anfangskonzentrationen und Partikeldurchmessern.

Ziel der Umsetzung von Natriumascorbat mit Schwefelsäure ist die möglichst vollständige Abtrennung des festen Nebenproduktes bei schneller Umsetzung des festen Eduktes ohne Ausbeuteverluste durch unvollständige Umsetzung.

4 Screening zur Makrokinetik

Im folgenden werden Versuchsergebnisse des Screenings zur Makrokinetik von Phasentransformationen ((De-)hydratationen) und *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen vorgestellt. Eine Wertung der Ergebnisse wird in Kap. 6 vorgenommen.

Die Vorgehensweise wurde in Kap. 3.1 beschrieben. Wenn nicht anders erwähnt, sind die Lichtmikroskopaufnahmen unter Ausschluß von Konvektion und bei Raumtemperatur (ca. 25 °C) durchgeführt worden.

4.1 Phasentransformationen

Die Makrokinetik von Phasentransformationen wurde am Beispiel von Hydratationen und Dehydratationen untersucht. Ergebnisse hierzu sind im folgenden dargestellt.

4.1.1 Hydratation

Die Hydratation von Natriumsulfat (Na_2SO_4), Natriumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) und Eisensulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{ca.}1,5\text{H}_2\text{O}$) wurde durch die Zugabe der entsprechenden gesättigten wäßrigen Lösungen bei Raumtemperatur initiiert.

Bei nahezu wasserfreiem Eisensulfat ist optisch keine Veränderung innerhalb von 30 Minuten zu erkennen, obwohl bei Raumtemperatur in Wasser das Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) die stabile Phase darstellt. Weder die Auflösung der stets höher löslichen, instabilen Phase noch deren Transformation findet sichtbar in diesem Zeitraum statt.

Auch Na_2SO_4 transformiert durch die Zugabe gesättigter Lösung tendenziell gemäß dem SCM-Modell. In Bild 4-1 sind Na_2SO_4 -Partikeln im zeitlichen Verlauf der Hydratation zum mutmaßlichen Na_2SO_4 -Decahydrat zu erkennen (Zeitangabe im Bild in *Stunden:Minuten:Sekunden*). Nach Zugabe der gesättigten Lösung zu der instabilen Phase ist sofort eine Kristallisation an der Oberfläche zu erkennen. Das weitere Wachstum der Kristalle kann auf den erwähnten Effekt des Entzugs von Wasser durch die Hydratation zurückgeführt werden.

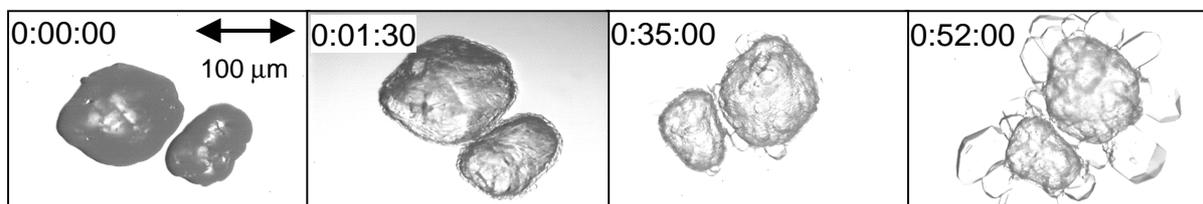


Bild 4-1: Hydratation von Na_2SO_4 in gesättigter wäßriger Lösung

Wie in Bild 4-2 zu sehen ist, verläuft bei der Hydratation von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ die Auflösung des instabilen Anhydrates parallel zur Kristallisation der in Wasser bei Raumtemperatur stabilen Phase, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Borax).

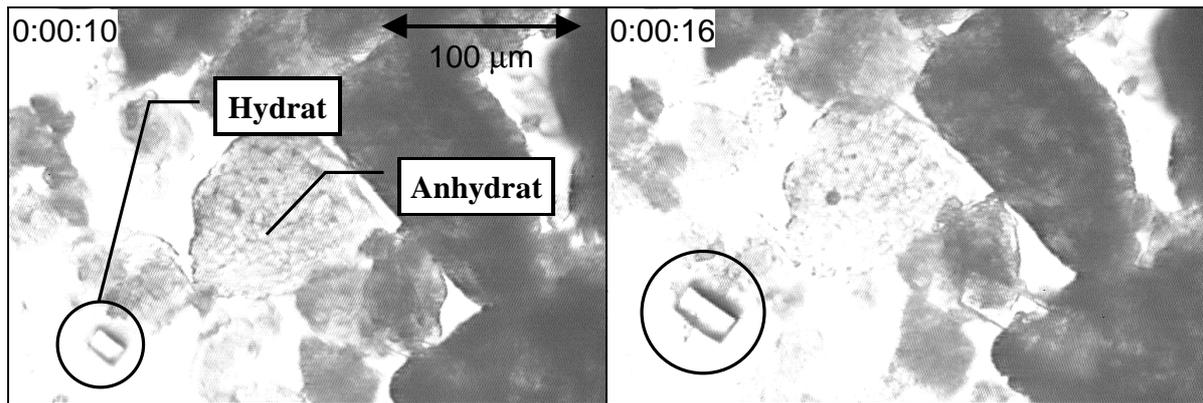


Bild 4-2: Hydratation von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in gesättigter wässriger Lösung

Anhand der Zeitangaben in Bild 4-2 ist zu erkennen, daß es sich bei der Phasentransformation in diesem Beispiel um einen relativ schnellen Vorgang handelt. In Bild 4-3 ist separat die Auflösung eines offensichtlich porösen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Partikels dargestellt.

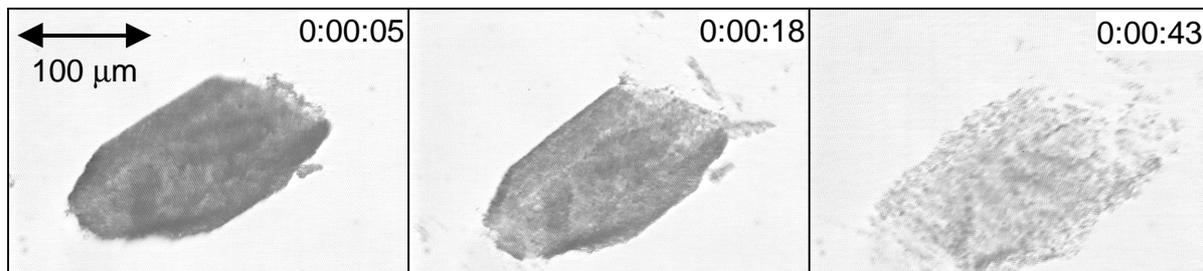


Bild 4-3: Auflösung eines $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Partikels in gesättigter wässriger Lösung

4.1.2 Dehydratation

In Tab. 4-1 sind die Ergebnisse des Screenings zur Makrokinetik von Dehydratationen aufgelistet. Wenn innerhalb von ca. 20 Minuten keine visuell erkennbare Veränderung an den verwendeten Hydrat-Partikeln auftrat, wurde der jeweilige Versuch abgebrochen.

Da im Verlauf einer Dehydratation der Wassergehalt im Methanol zunimmt, kann nicht genau gesagt werden, welche Phase stabil ist. Neben der wasserfreien Phase eines Hydrates, können prinzipiell auch reduzierte Hydratstufen stabil sein. Aus diesem Grund wird im folgenden das Produkt einer Dehydratation als reduziertes Hydrat bezeichnet.

Am Beispiel der $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Dehydratation kann gezeigt werden, daß auch bei Phasentransformationen unterschiedliche Makrokinetiken auftreten.

In Bild 4-4 wird das Verhalten eines $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Partikels kurz nach der Zugabe reinen Methanols gezeigt. Deutlich ist ein schrumpfender Kern zu erkennen, wobei zusätzlich die Größe des Partikels aufgrund der Restlöslichkeit des als Schicht er-

kennbaren reduzierten Hydrates abnimmt (Chloride sind tendenziell auch in organischen Lösungsmittel gut löslich, vergleiche Tab. 4-1).

Tab. 4-1: Dehydratation von Hydraten in Methanol (p.a.)

Hydrat	Beobachtung
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	löst sich geringfügig, keine weitere Veränderung
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Oberfläche der Hydrat-Kristalle wird rissig, feinste Splitter werden frei
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	erst Transformation (nadelförmig), dann bzw. parallel Auflösung des reduzierten Hydrates
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	keine sichtbare Veränderung, obwohl $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus sehr feinen Nadelbruchstücken (große Oberfläche) besteht
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ergibt blaue Lösung (Hydrat rot, Anhydrat blau), Transformation des Hydrates parallel zur Auflösung des Anhydrates
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	vollständige Auflösung
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	langsame Auflösung, anschließend sehr feine Nadeln erkennbar
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	langsame Auflösung
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	langsame Auflösung, parallel Kristallisation
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	keine sichtbare Veränderung
$\text{KCr}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	keine sichtbare Veränderung
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	vollständige Auflösung
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	keine sichtbare Veränderung
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	vollständige Auflösung
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	keine sichtbare Veränderung
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	keine Veränderung der Partikelgröße zu erkennen, Entweichen von Flüssigkeit aus Poren des Hydrates sichtbar
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	keine sichtbare Veränderung
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Auflösung und Kristallisation, örtlich getrennt

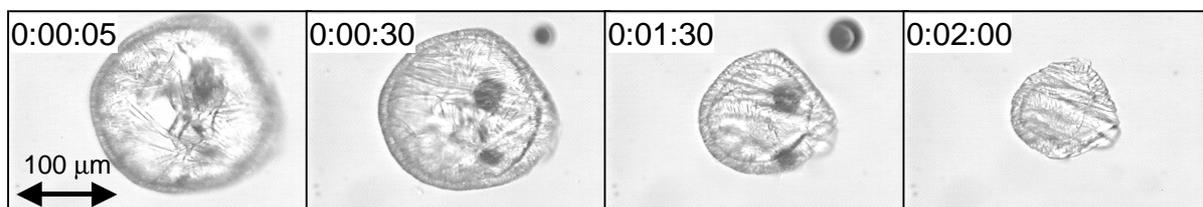


Bild 4-4: Dehydratation von $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methanol

Nach fortgeschrittener Versuchsdauer findet keine vollständige Auflösung des gebildeten reduzierten Hydrates mehr statt. Allerdings konnte die restlose Transformation von $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beobachtet werden. Anhand von Bild 4-5 wird der Ablauf der Dehydratation von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen aufgezeigt.

Bei der Dehydratation von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kommt es offenbar zu einer oberflächlichen Transformation, die im weiteren zu einem Ablösen der reduzierten Hydrat-Partikeln

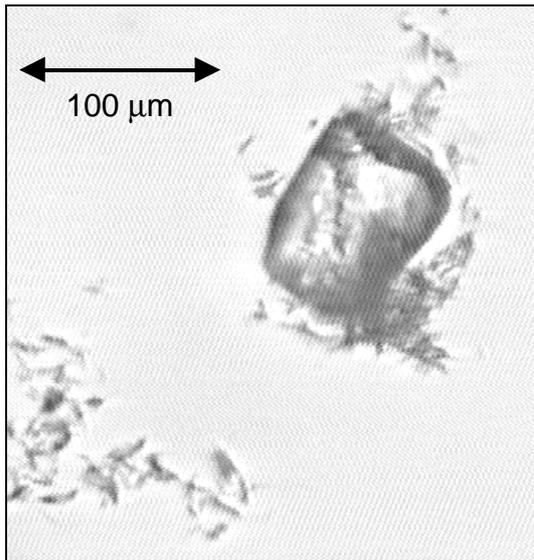


Bild 4-5: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Dehydratation in Methanol

führt. Die verhältnismäßig feinen Bruchstücke führen zu einer stark rissigen Oberfläche der Ausgangspartikeln, was in Bild 4-5 jedoch nicht deutlich zu erkennen ist. Ähnlich der $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Dehydratation (vergleiche Tab. 4-1) scheint eine kontinuierliche Entwässerung stattzufinden.

Dabei erfolgt scheinbar keine durch das Lösungsmittel vermittelte Phasentransformation, sondern vielmehr ein Entzug des im Kristall gebundenen Wassers durch das hygroskopische Methanol. Rein optisch ist hierbei im Fall des $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ keine Auflösung erkennbar.

4.2 Reaktionssysteme

Untersucht wurden folgende Reaktionssysteme hinsichtlich der Makrokinetik in Abhängigkeit von Prozeßparametern:

- $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(L)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} + \text{KGA}_{(L)} + (\text{Wasser}_{(L)})$,
- $\text{Natriumascorbat}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(L)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} + \text{Ascorbinsäure}_{(L)}$,
- $\text{Borax}_{(s)} + \text{Propionsäure}_{(L)} \rightarrow \text{Borsäure}_{(s)} + \text{Natriumpropionat}_{(s, L)} + \text{Wasser}_{(L)}$,
- $\text{Oxalsäure}_{(s)} + \text{Borax}_{(L)} \rightarrow \text{Borsäure}_{(s)} + \text{Natriumoxalat}_{(L)} + \text{Wasser}_{(L)}$,
- $\text{Natriumacetat}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(L)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} + \text{Essigsäure}_{(L)} + (\text{Wasser}_{(L)})$,
- $\text{Kalium- bzw. Natriumcitrat}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(L)} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_{4(s)} \text{ bzw. } \text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} + \text{Citronensäure}_{(L)} + (\text{Wasser}_{(L)})$.

Einige Ergebnisse hierzu sind im folgenden dargestellt.

4.2.1 $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KGA}$

Wie bereits einleitend beschrieben wurde, kommt es bei der Umsetzung von $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ in reinem Methanol zur Einkapselung durch das feste Nebenprodukt, siehe Bild 1-1.

Untersucht wurde der Einfluß der Lösungsmittelzusammensetzung (*Methanol-Wasser*) und der Säurekonzentration auf die Makrokinetik. Bezüglich der reinen Auflösung ist festzustellen:

- in Methanol (>1 Gew.-% Wasser, d.h. Ausschluß einer Dehydratation) ist $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ praktisch unlöslich,

➤ in Wasser ist $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ sehr gut löslich.

Für die Verwendung von Methanol mit 40 Gew.-% Wasser bei ansonsten gleichen Randbedingungen zeigt sich eine Makrokinetik, die von der unbeeinträchtigten Auflösung des festen Reaktanden im Reaktionsmedium geprägt ist, siehe Bild 4-6.

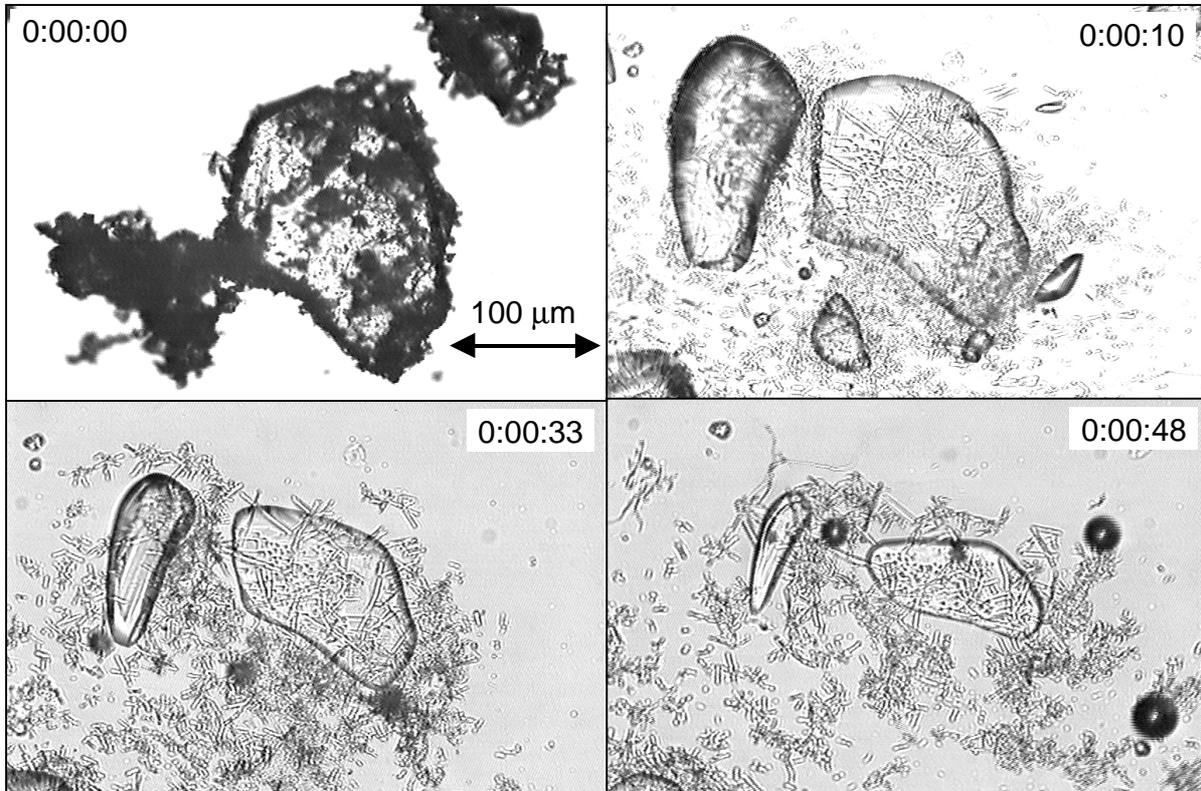


Bild 4-6: Umsetzung von $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in *Methanol-Wasser* (60-40 Gew.-%) mit 16,7 Gew.-% H_2SO_4

Noch deutlicher wird dieser Trend bei einer höheren Schwefelsäurekonzentration, dargestellt in Bild 4-7.

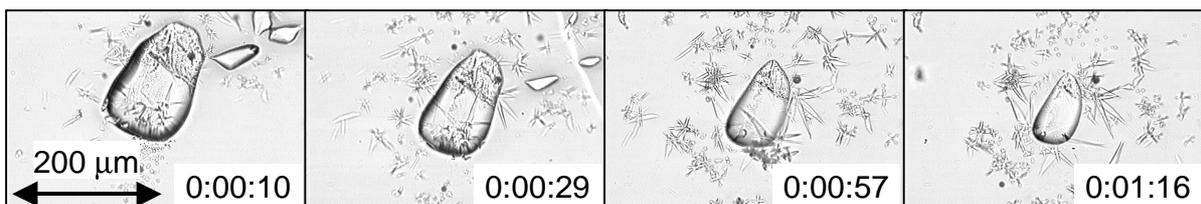


Bild 4-7: Umsetzung von $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in *Methanol-Wasser* (60-40 Gew.-%) mit 33 Gew.-% H_2SO_4

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, daß eine Erhöhung des Wassergehaltes und/oder der Schwefelsäurekonzentration folgendes bewirkt:

- Erhöhung der Löslichkeit des Nebenproduktes Na_2SO_4 ,
- Beschleunigung des Gesamtprozesses,
- Tendenz vom SCM-Modell hin zur lokal getrennten Auflösung/Kristallisation.

4.2.2 Natriumascorbat → Ascorbinsäure

Die Umsetzung von Natriumascorbat mit Schwefelsäure wurde analog der Umsetzung von $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ untersucht, siehe auch [Bec01c]. In Bild 4-8 ist die Reaktion in Methanol mit 20 Gew.-% Wasser und 8 Gew.-% Schwefelsäure dargestellt. Es zeigt sich eine Makrokinetik, die optisch dem SCM-Modell entspricht. Deutlich ist die in den Feststoff hineinwandernde Reaktionsgrenze zu erkennen.

Zusätzlich zu diesen statischen Versuchen wurden gerührte Auflösungs- und Reaktionsversuche im Batch-Betrieb durchgeführt. Mittels Bildanalyse der Natriumascorbat-Partikeln unter solchen konvektiven Bedingungen konnte gezeigt werden, daß die in Bild 4-8 zu erkennene Produktschicht fest und widerstandsfähig ist z.B. gegenüber den mit konvektiven Bedingungen verbundenen Partikelkollisionen etc.



Bild 4-8: Umsetzung von Natriumascorbat in *Methanol-Wasser* (80-20 Gew.-%) mit 8 Gew.-% Schwefelsäure

In Bild 4-9 ist die Reaktion im gleichen Lösungsmittel mit einem höheren Schwefelsäuregehalt (20 Gew.-%) dargestellt. Die Produktschicht erscheint im Vergleich mit Bild 4-8 eine geringere Dichte zu haben.

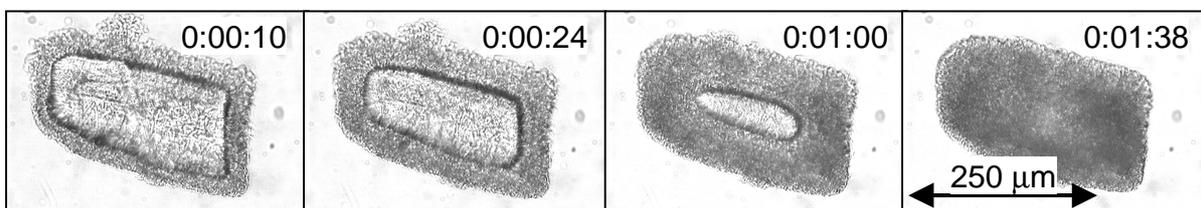


Bild 4-9: Umsetzung von Natriumascorbat in *Methanol-Wasser* (80-20 Gew.-%) mit 20 Gew.-% Schwefelsäure

Dieser Trend der abnehmenden Produktschichtdichte wird offensichtlich bei einem Schwefelsäuregehalt von 33 Gew.-%, siehe Bild 4-10. Aus gerührten Batch-Versuchen ist hierzu bekannt, daß die Umsetzung der Natriumascorbat-Partikeln unter diesen Bedingungen mit dem kontinuierlichen Ablösen von schalenförmigen Produktschichtstücken einhergeht. Dabei neigt das kristallisierende Natriumsulfat zum Aufbau von Agglomeraten in der Größenordnung von 50 µm Durchmesser bestehend aus einzelnen Primärkristallen mit Durchmessern von 5 bis 20 µm.

Neben der Beeinflussung der Produktschichtdichte durch die Schwefelsäurekonzentration bei gleicher Lösungsmittelzusammensetzung wird die Makrokinetik maßgeblich durch die Variation des Wassergehaltes im Methanol verändert. Zurückzuführen ist das auf die Beeinflussung der Löslichkeit von Natriumsulfat durch den Wassergehalt, siehe Kap. 5.3.1. Dieser Effekt ist in den Bildern 4-11 und 4-12 zu erkennen.

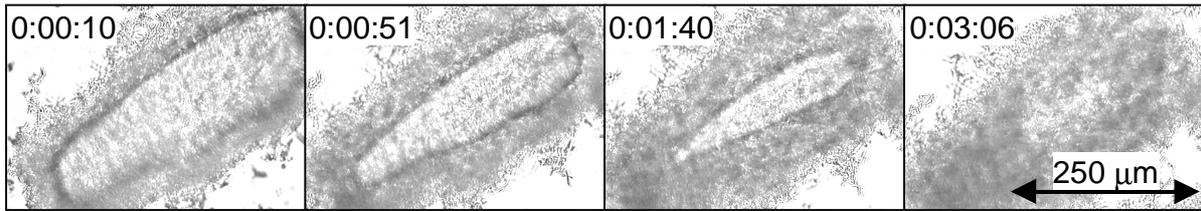


Bild 4-10: Umsetzung von Natriumascorbat in *Methanol-Wasser* (80-20 Gew.-%) mit 33 Gew.-% Schwefelsäure

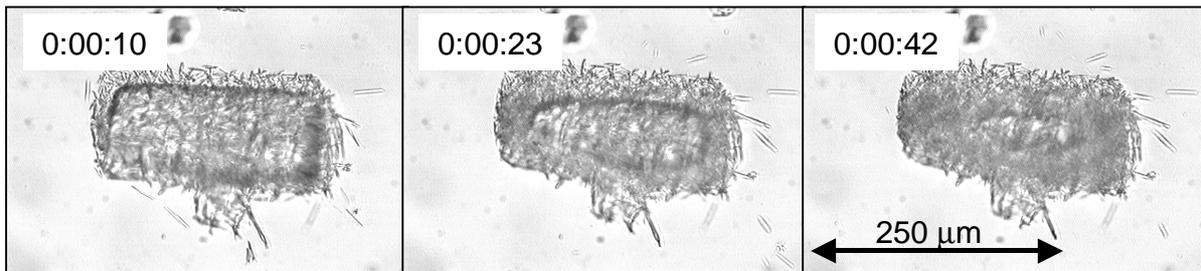


Bild 4-11: Umsetzung von Natriumascorbat in *Methanol-Wasser* (60-40 Gew.-%) mit 8 Gew.-% Schwefelsäure

In Bild 4-11 ist der Reaktionsverlauf in Methanol mit 40 Gew.-% Wasser dargestellt. Es zeigt sich ein nadelförmiges Kristallwachstum (Natriumsulfat) von der Oberfläche des festen Eduktes aus, was sich von der in Bild 4-8 gezeigten Makrokinetik deutlich unterscheidet.

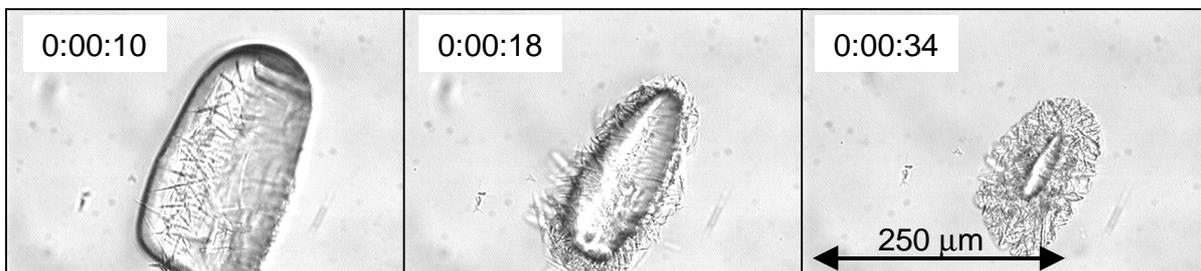


Bild 4-12: Umsetzung von Natriumascorbat in *Methanol-Wasser* (60-40 Gew.-%) mit 20 Gew.-% Schwefelsäure

Die in Bild 4-12 ersichtliche Makrokinetik bei einem Schwefelsäuregehalt von 20 Gew.-% ähnelt tendenziell der einer ungestörten Auflösung des festen Eduktes.

4.2.3 Borax → Borsäure

In Anlehnung an *MANTEGHIAN* [Man90] wurde die Umsetzung von Borax zu Borsäure betrachtet. Hierzu ist bekannt, daß die Reaktion mit reiner Propionsäure ein Verhalten gemäß dem SCM-Modell widerspiegelt. Eigene Versuche belegen das. Die Reaktion von Borax mit Propionsäure ist in Bild 4-13 dargestellt, siehe auch [Bec01a].

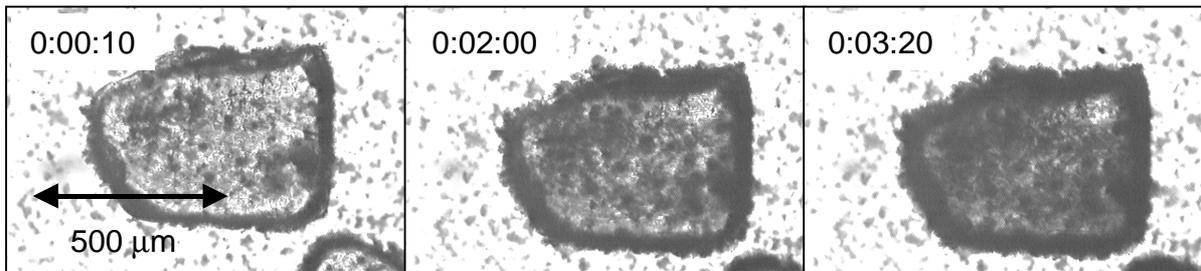


Bild 4-13: Umsetzung von Borax mit reiner Propionsäure

In Bild 4-13 ist deutlich die zunehmende Dunkelfärbung des Borax-Partikels bei konstant bleibender Größe und Form zu erkennen. Bei den kleinen Partikeln um das eigentliche Borax-Partikel herum handelt es sich um arteigenen anhaftenden Staub.

Untersucht wurde dieses Reaktionssystem ebenfalls hinsichtlich der gezielten Veränderung der Makrokinetik. Die gewählten Einflußparameter sind:

- Wassergehalt der Propionsäure,
- verwendete Hydratstufe von Natriumtetraborat.

Als das Gegenbeispiel zu Bild 4-13 ist in Bild 4-14 die Umsetzung von Borax mit Propionsäure mit 50 Gew.-% Wasser dargestellt. Das verwendete Wasser war bereits an Borsäure gesättigt (ca. 5 Gew.-%), da ansonsten die Löslichkeit von Borsäure im Laufe der Reaktion nicht überschritten wird.

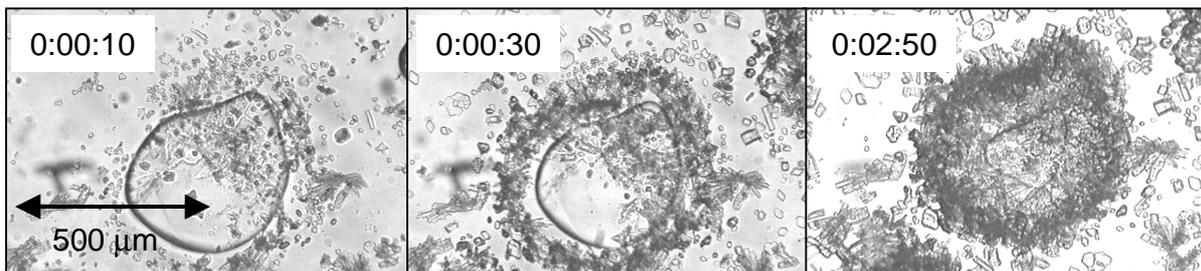


Bild 4-14: Umsetzung von Borax mit Propionsäure (50 Gew.-% Wasser)

In Bild 4-14 ist die lokal vollständig getrennte Auflösung des Borax-Partikels einhergehend mit der Kristallisation (Keimbildung und Kristallwachstum) von Borsäure zu erkennen.

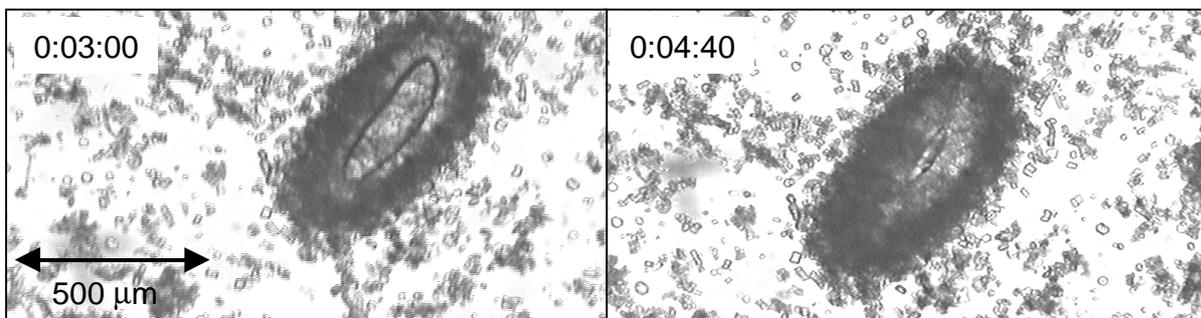


Bild 4-15: Umsetzung von Borax mit Propionsäure (25 Gew.-% Wasser)

In Bild 4-15 ist die Umsetzung von Borax mit Propionsäure mit 25 Gew.-% Wasser dargestellt. Es findet im Vergleich mit Bild 4-13 ebenfalls kaum eine Einkapselung der Borax-Partikeln statt, während die Dauer bis zur vollständigen Umsetzung zu-

nimmt. Zu berücksichtigen ist dabei, daß bei diesen Mikroskopversuchen keine Konvektion vorliegt (kein Rühren).

Auf den Einfluß der verwendeten Hydratstufe auf die Kinetik der Umsetzung wird im Kap. 5.1 eingegangen.

4.2.4 Oxalsäure → Borsäure

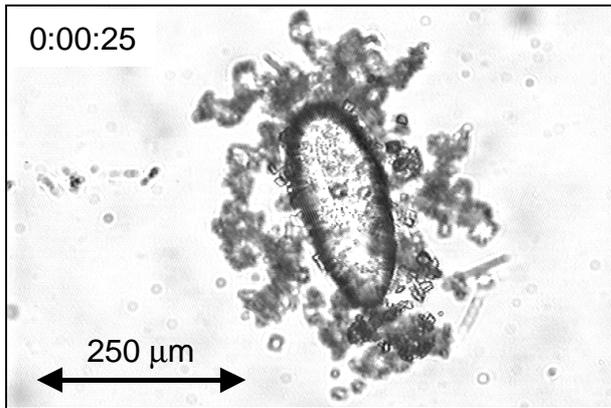


Bild 4-16: Umsetzung von Oxalsäure in Boraxlösung mit 2 Gew.-% Borsäure

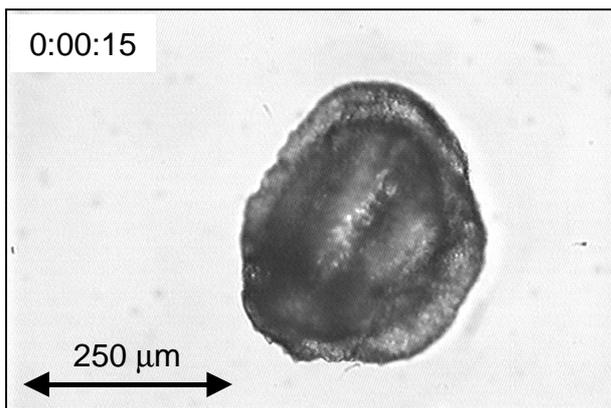


Bild 4-17: Umsetzung von Oxalsäure in Boraxlösung mit 4 Gew.-% Borsäure

einer Boraxlösung mit 4 Gew.-% Borsäure. Deutlich ist die ausgebildete Produktschicht um das Oxalsäure-Partikel zu erkennen. Ähnliche Ergebnisse können erhalten werden, wenn Oxalsäure gelöst vorgelegt und Borax als fester Reaktand verwendet wird [Küh01].

4.2.5 Natriumacetat → Essigsäure

Am Beispiel der Umsetzung von Natriumacetat mit Schwefelsäure zu Essigsäure soll der Einfluß der verwendeten Hydratstufe des festen Eduktes auf die Makrokinetik verdeutlicht werden.

Um überhaupt ein festes Produkt zu erhalten, d.h. die Löslichkeit von Natriumsulfat zu überschreiten, wurde *Methanol-Wasser* als Reaktionsmedium verwendet. Zum

Ebenfalls an die Arbeit von MANTEGHIAN [Man90] anlehnd, siehe auch [Nez96], ist es möglich, Borsäure durch Umsetzung von Oxalsäure-Partikeln mit in Wasser gelöstem Borax herzustellen. Dabei findet keine Oberflächenblockierung des festen Eduktes statt [Man90].

Dargestellt ist dieser Fall in Bild 4-16. Oxalsäure-Partikeln wurden hierzu in eine an Borax gesättigte Lösung (6,31 g Borax/ 100 g Wasser, 25 °C) gegeben. Wie in Bild 4-16 zu erkennen ist, kommt es zur lokal getrennten Auflösung von Oxalsäure und Kristallisation von Borsäure. 2 Gew.-% Borsäure wurden vorgelegt, um die Borsäurelöslichkeit zu überschreiten. Der Versuch einer Einflußnahme wurde vorgenommen, indem die vorgelegte Borsäurekonzentration erhöht wurde.

Als Beispiel zeigt das Bild 4-17 den Reaktionsfortschritt nach 15 Sekunden für die Umsetzung von Oxalsäure in

Einsatz kam ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus Methanol mit 33 Gew.-% Wasser.

Als festes Edukt wurde verwendet:

- wasserfreies Natriumacetat ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$),
- Natriumacetat-Trihydrat ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

In Bild 4-18 ist die Umsetzung von wasserfreiem Natriumacetat in *Methanol-Wasser* (60-40 Gew.-%) mit 1 Gew.-% Schwefelsäure dargestellt. Deutlich ist die Ausbildung einer Art dichten Filzes um das sich auflösende bzw. abreagierende Natriumacetat-Partikel zu erkennen.

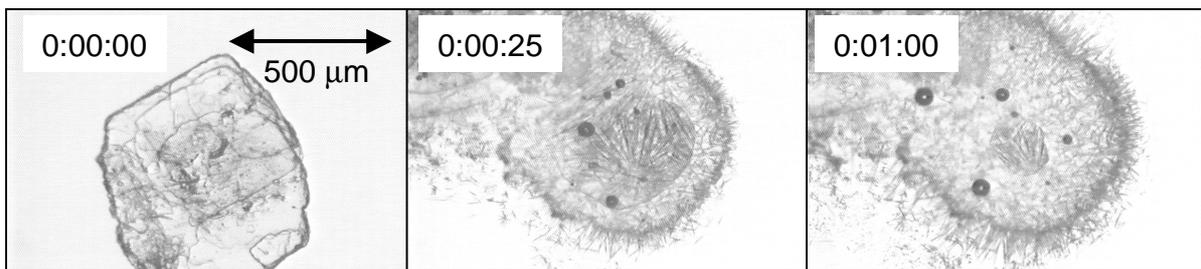


Bild 4-18: Umsetzung von Natriumacetat (wasserfrei) mit Schwefelsäure

Zum Vergleich ist in Bild 4-19 die Umsetzung von Natriumacetat-Trihydrat unter gleichen Randbedingungen dargestellt.

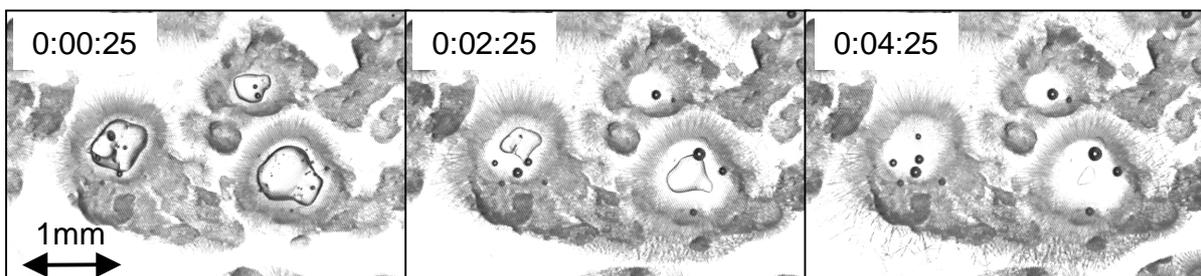


Bild 4-19: Umsetzung von Natriumacetat-Trihydrat mit Schwefelsäure

Im zeitlichen Verlauf der Umsetzung des Trihydrates ist eine sich ausbildende feststofffreie Schicht zwischen dem Filz aus Natriumsulfat und den schrumpfenden Natriumacetat-Partikeln zu erkennen. In diesem Bereich liegt eine erhöhte Konzentration an Wasser vor, das bei der Reaktion bzw. der Auflösung des Trihydrates frei wird. Daraus ergibt sich eine lokal höhere Löslichkeit sowohl bezüglich des Natriumacetates als auch des Natriumsulfates.

4.2.6 Kaliumcitrat → Citronensäure

Die Umsetzung von Kaliumcitrat ($\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) mit Schwefelsäure wurde hinsichtlich des Einflusses der Lösungsmittelzusammensetzung (*Methanol-Wasser*) und Säurekonzentration auf die Makrokinetik untersucht. Das dabei entstehende Nebenprodukt Kaliumsulfat ist als Krustenbildner bekannt [Röm95].

Sowohl Kaliumcitrat als auch Kaliumsulfat sind in Methanol nahezu unlöslich und in Wasser gut löslich.

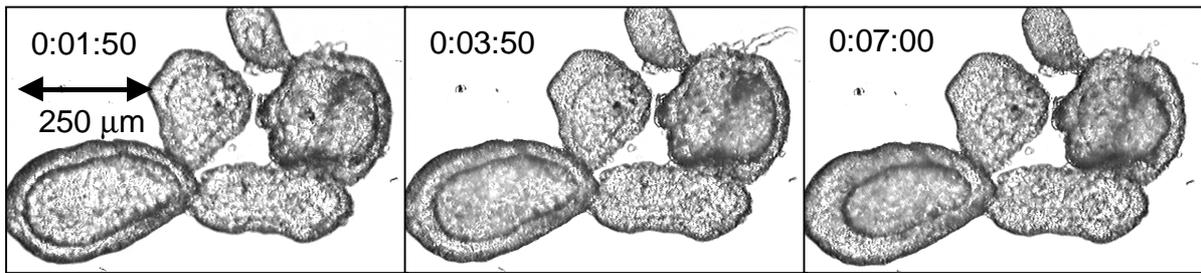


Bild 4-20: Umsetzung von Kaliumcitrat in *Methanol-Wasser* (50-50 Gew.-%) mit 16,7 Gew.-% Schwefelsäure

Als Ergebnis ist zu nennen, daß unabhängig von den Versuchsbedingungen die Neigung von Kaliumsulfat zur Krustenbildung die Umsetzung dominiert. Auch bei einer hohen Wasserkonzentration von 50 Gew.-% in Methanol kommt es zum Einschluß des festen Eduktes, dargestellt in Bild 4-20 für eine Schwefelsäurekonzentration von 16,7 Gew.-%.

4.2.7 Natriumcitrat → Citronensäure

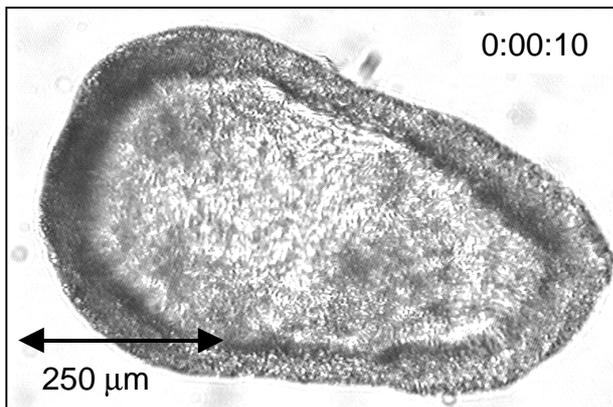


Bild 4-21: Umsetzung von Natriumcitrat in *Methanol-Wasser* (60-40 Gew.-%) mit 16,7 Gew.-% Schwefelsäure

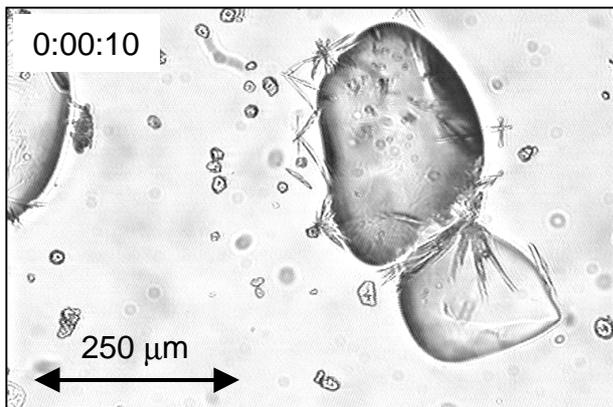


Bild 4-22: Umsetzung von Natriumcitrat in *Methanol-Wasser* (40-60 Gew.-%) mit 16,7 Gew.-% Schwefelsäure

Die Umsetzung von Natriumcitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mit Schwefelsäure wurde ebenfalls hinsichtlich des Einflusses der Lösungsmittelzusammensetzung (*Methanol-Wasser*) und Säurekonzentration auf die Makrokinetik untersucht.

In Bild 4-21 ist der Reaktionsfortschritt nach 10 Sekunden der Umsetzung von Natriumcitrat in Methanol (40 Gew.-% Wasser) dargestellt, man vergleiche die Ähnlichkeit mit Bild 4-20. Auch hier kommt es trotz des hohen Wassergehaltes zur Produktschichtbildung.

Erst bei einem Wassergehalt von 60 Gew.-% findet eine lokal getrennte Auflösung von Natriumcitrat und Kristallisation von Natriumsulfat statt, dargestellt in Bild 4-22 ebenfalls für den Reaktionsfortschritt nach 10 Sekunden. Die deutliche Erhöhung der Löslichkeit von Natriumsulfat durch den hohen Wassergehalt ist der Grund, daß in Bild 4-22 nur sehr wenig Kristallisat zu sehen ist.

5 Versuchsergebnisse zur Kinetik

In folgenden werden Ergebnisse zur experimentellen Ermittlung von Auflösungs- und Reaktionskinetiken präsentiert, die über die oben dargestellten qualitativen Betrachtungen hinausgehen. Versuchsaufbau und Vorgehensweise wurden in Kap. 3.2 erläutert.

5.1 Das Stoffsystem Calciumcitrat → Citronensäure

Die Umsetzung von Calciumcitrat mit Schwefelsäure gemäß Gl. 3-2 wurde in Wasser als Reaktionsmedium untersucht, siehe auch [Bec01a].

Eine lichtmikroskopische Untersuchung der Makrokinetik dieser Reaktion war nicht möglich, da das zur Verfügung stehende Calciumcitrat aus sehr feinen Nadelbruchstücken (ca. 2 μm Nadelbreite) bestand. Eine Umkristallisation hin zu größeren Partikeln gelang nicht, weshalb in den im folgenden vorgestellten Versuchen nur eine mittlere Partikelgröße untersucht wurde.

5.1.1 Löslichkeit

Als Vorversuche zur reinen Auflösung von Calciumcitrat wurde die Löslichkeit in Wasser mit vorgelegter Citronensäure (CS) bestimmt, siehe Bild 5-1. Hierzu wurden definierte Lösungen mit einem hohen suspendierten Feststoffanteil mehrere Tage lang gerührt und anschließend auf den gelösten Anteil hin untersucht.

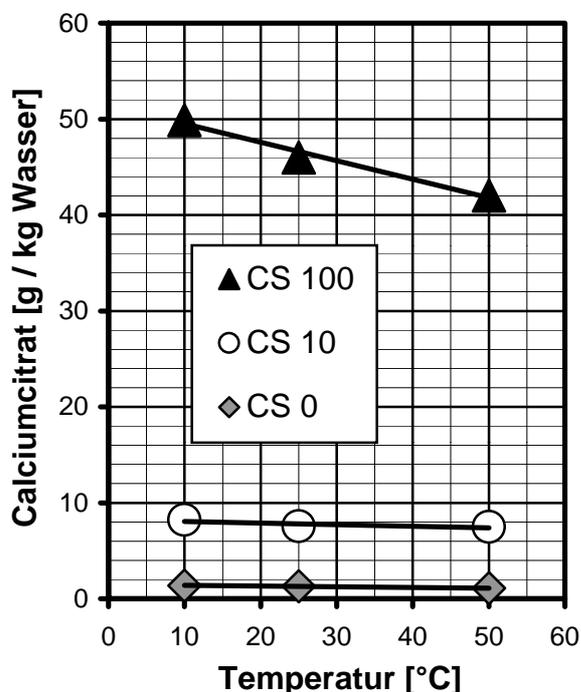


Bild 5-1: Löslichkeit von Calciumcitrat in Wasser-CS mit CS in [g/ kg H₂O]

Es zeigt sich, daß die Löslichkeit mit vorgelegter CS deutlich zunimmt, ausgehend von der Löslichkeit in reinem Wasser um den Faktor 10 bis 50 bei einer CS-Konzentration von 10 bzw. 100 g/ kg Wasser. Bei hohen Temperaturen ist die Löslichkeit von Calciumcitrat generell geringer.

Inwiefern die Auflösungskinetik von Calciumcitrat in Wasser-CS-Lösungen durch die Löslichkeit bestimmt wird, war Gegenstand von Auflösungsversuchen. Zusätzlich wurden Reaktionsversuche mit der Motivation durchgeführt, den Untersuchungen zur reinen Auflösungskinetik von Calciumcitrat in Wasser bzw. Wasser-CS-Lösungen die Reaktion mit Schwefelsäure gegenüber zu stellen.

5.1.2 Auflösungs- und Reaktionskinetik

Als besonders interessant erschien es, gezielt ein (Neben-)produkt der Reaktion – in diesem Fall CS – zur Intensivierung bzw. Beschleunigung einer Reaktionskristallisation einzusetzen, da hierdurch kein Fremdstoff (Additiv) in das Reaktionssystem eingeführt wird. Es wurden Lösungen mit den in Tab. 5-1 notierten CS-Konzentrationen und Temperaturen angesetzt.

Tab. 5-1: Versuchsparameter

Temperatur [°C]	Auflösungsversuche	Reaktionsversuche
	CS [g/ kg H ₂ O]	
10	100	0, 100
25	0, 10, 100	0, 10, 100
50	100	0, 100

Bei den Reaktionsversuchen wurde die ca. 1,25-fache stöchiometrisch notwendige Menge an Schwefelsäure (0,1 Gew.-%) vor der Zugabe des festen Calciumcitrates in der Wasser-CS-Lösung vorgelegt. 1 g Schwefelsäure setzt stöchiometrisch 1,69 g Calciumcitrat um. Die verwendete Menge an Calciumcitrat ließ keine Kristallisation von Calciumsulfat zu, da dessen Löslichkeit nicht überschritten wurde. Die Umsetzung von Calciumcitrat entspricht visuell also einer Auflösung.

Die Suspendierung von 1,33 g Calciumcitrat/ kg Wasser führte für die Versuche bei 25 °C zu den in Bild 5-2 dargestellten normierten Auflösungs- und Umsatzverläufen in Abhängigkeit von der CS-Konzentration. Verwendet wurde ein stabförmiger Magnetrührer bei 400 min⁻¹ in einem Behälter mit 500 ml Volumen.

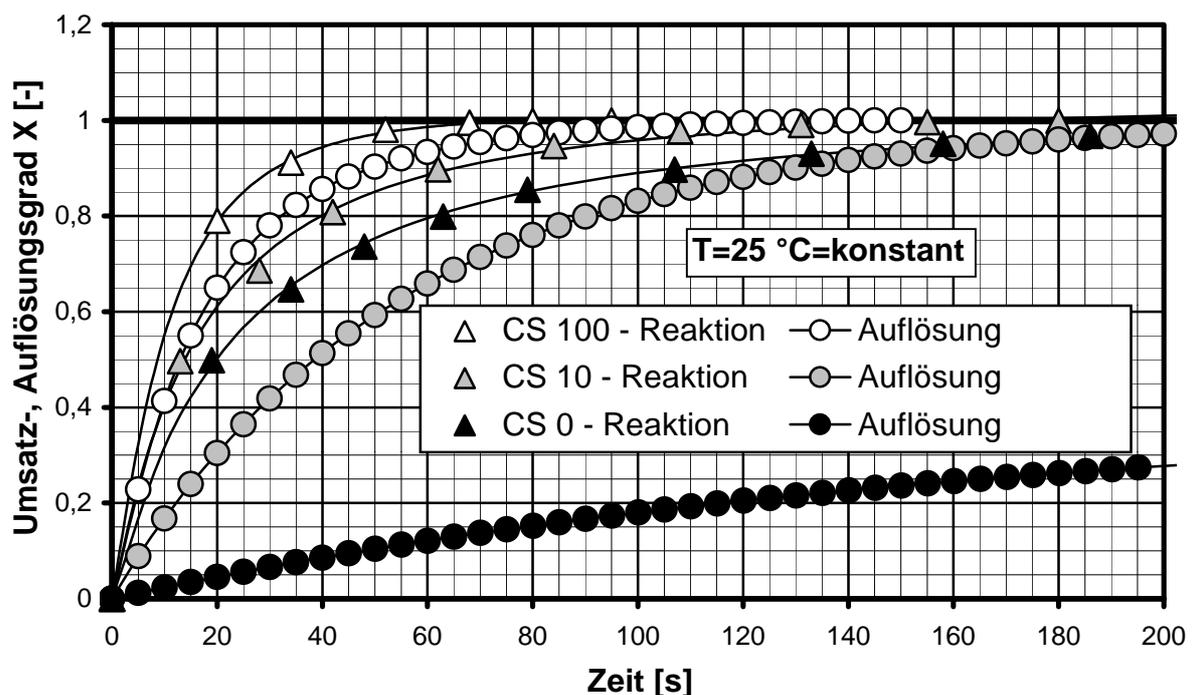


Bild 5-2: Auflösung und Reaktion von Calciumcitrat bei 25 °C

In Bild 5-2 ist zu erkennen, daß die Auflösung deutlich zunimmt mit vorgelegter CS. Ausgehend von der reinen Auflösung findet eine Beschleunigung des Gesamtprozesses durch die Reaktion statt. In beiden Fällen liegt ein dominierender Einfluß durch die vorgelegte CS-Konzentration vor.

Auffällig ist desweiteren, daß je höher die Auflösungsgeschwindigkeit bereits bei der reinen Auflösung ist, desto geringer ist die reaktionsbedingte Verstärkung des Stofftransportes. In Bild 5-3 sind normierte Auflösungs- und Umsatzverläufe für verschiedene Temperaturen bei einer CS-Konzentration von 100 g/ kg Wasser dargestellt. Auch hier zeigt sich, daß bei höherer Auflösungsgeschwindigkeit eine geringere Zunahme durch die Reaktion stattfindet. Bei der Umsetzung bei 50 °C ist zu Beginn praktisch kein Unterschied zur Auflösungsgeschwindigkeit zu verzeichnen.

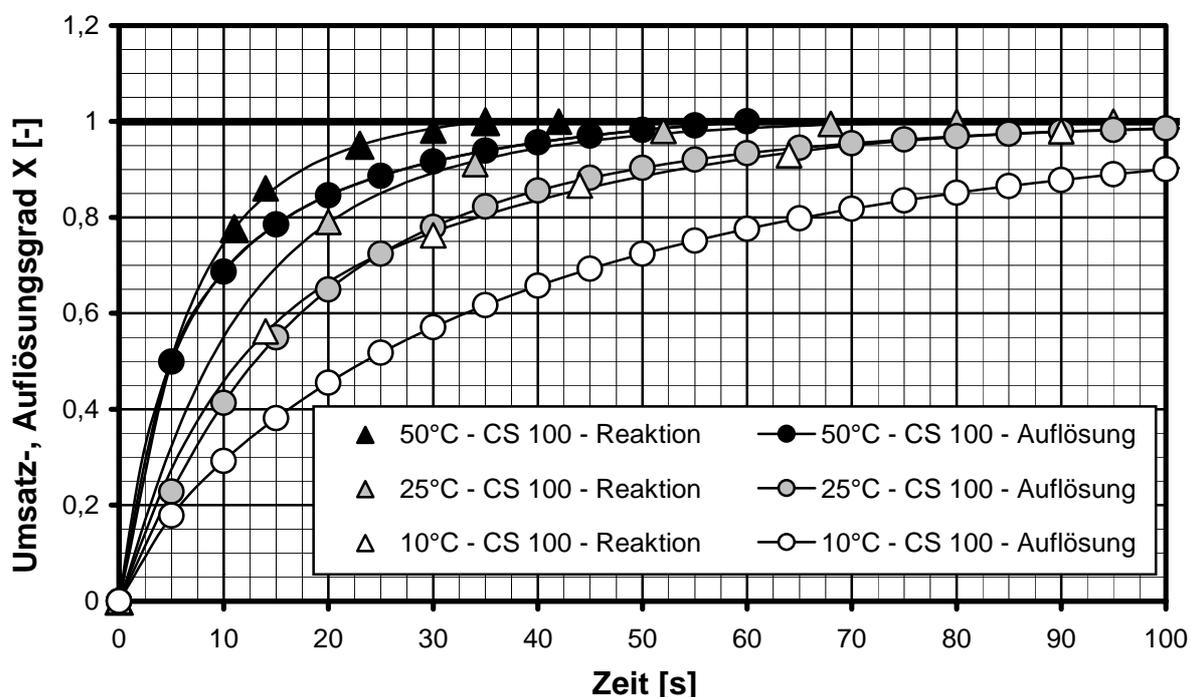


Bild 5-3: Auflösung und Reaktion von Calciumcitrat mit 100 g CS/ kg H₂O

Zur Berechnung der reaktionsbedingten Verstärkung des Stofftransportes wurde für den Zeitpunkt t_0 grafisch die Steigung der jeweiligen Kurven im Ursprung ermittelt und daraus die Auflösungsgeschwindigkeit

$$R = \frac{dm}{dt \cdot A} \quad (5-1)$$

berechnet, vergleiche Kap. 2.2.3.2. Der gebildete Quotient aus chemischer R_R und physikalischer Auflösungsgeschwindigkeit R_A (mit bzw. ohne Reaktion) entspricht dann dem Verstärkungsfaktor E_{exp} .

Zum Vergleich kann ein Verstärkungsfaktor basierend auf der Ha -Zahl (Gl. 2-22 und 2-25) berechnet werden. Die dafür benötigten Daten der Sättigungslöslichkeit von Calciumcitrat, des Diffusionskoeffizienten und Stoffübergangskoeffizienten sind in Tab. 5-2 aufgelistet. Der Stoffübergangskoeffizient wurde durch Division der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Löslichkeit erhalten.

Der Diffusionskoeffizient wurde in Anlehnung an Gl. 2-16 aus den Resultaten der Auflösungsversuche abgeschätzt. Dabei wurde davon ausgegangen, daß aufgrund der sehr feinen Calciumcitrat-Partikeln (mittlerer Partikeldurchmesser ca. 2 μm) nur Diffusion stattfindet (d.h. $Sh = 2$ bei der Annahme kugelförmiger Partikeln).

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{mn} (4,14) sowie die Reaktionsordnung m und n (je 0,5) konnten für 25 °C der Literatur entnommen werden [And98b].

Tab. 5-2: Versuchsergebnisse

T [°C], CS [[g /kg H ₂ O]	Löslichkeit c^* [kg·m ⁻³]	Auflösung			Reaktion		Verstärkung E_{exp} [-]
		R_A [kg·m ⁻² ·s ⁻¹]	k_L [m·s ⁻¹]	D [m ² ·s ⁻¹]	R_R [kg·m ⁻² ·s ⁻¹]	k_L [m·s ⁻¹]	
25°, 0	1,31	3,62E-06	2,77E-06	6,92E-12	5,14E-05	3,92E-05	14,18
25°, 10	7,52	2,69E-05	3,59E-06	8,96E-12	7,51E-05	9,99E-06	2,789
25°, 100	44,33	7,63E-05	1,72E-06	4,30E-12	1,05E-04	2,36E-06	1,371
10°, 100	48,11	5,45E-05	1,13E-06	2,83E-12	8,36E-05	1,74E-06	1,53
50°, 100	40,51	1,52E-04	3,75E-06	9,38E-12	1,52E-04	3,75E-06	1

In Tab. 5-3 ist der aus den experimentellen Ergebnissen ermittelte Verstärkungsfaktor E_{exp} dem auf Grundlage der Ha -Zahl berechneten Verstärkungsfaktor E gegenübergestellt.

Tab. 5-3: Vergleich ermittelter Verstärkungsfaktoren für 25 °C

CS [g /kg H ₂ O]	E_{exp}	Ha	E
0	14	1,25	1,47
10	2,68	0,71	1,16
100	1,4	0,69	1,15

Offensichtlich gibt es eine erhebliche Diskrepanz zwischen den Absolutwerten der jeweiligen Verstärkungsfaktoren, wobei qualitativ jedoch die gleiche Abhängigkeit von dem vorgelegten CS-Gehalt herrscht. Zusätzlich ist in Tab. 5-3 die Ha -Zahl aufgeführt, die sich für die unterschiedlichen Fälle zum Zeitpunkt t_0 ergibt.

Tab. 5-4: Einfluß von Citronensäure auf die Auflösungs-/Reaktionsverstärkung bei 25 °C

CS [g /kg H ₂ O]	Auflösungs- Verstärkung $R_A(\text{CS})/R_A _{\text{CS}=0}$	Reaktions- verstärkung $R_A(\text{CS})/R_A _{\text{CS}=0}$
0	1	1
10	7,43	1,46
100	21,1	2,04

Als wesentliches Ergebnis ist an dieser Stelle zu betonen, daß die zu Beginn der Auflösung bzw. Reaktion vorgelegte CS eine deutliche und qualitativ gleich hohe Beschleunigung der Vorgänge bewirkt.

In Tab. 5-4 sind hierzu die jeweiligen Quotienten aus Auflösung/Reaktion mit CS-Vorlage und Auflösung/Reaktion in reinem Wasser (CS=0) aufgelistet. Es wird deutlich, daß die vorgelegte CS maßgeblich die Auflösung, die Reaktion im Vergleich aber nur geringfügig verstärkt.

Zur Darstellung des Temperatureinflusses sind in Bild 5-4 die Daten für Auflösungsgeschwindigkeit und Stoffübergangskoeffizient über der Temperatur aufgetragen.

Der Stoffübergangskoeffizient gibt losgelöst vom Einfluß der Triebkraft c^* weitere Informationen. Demnach überwiegt die Zunahme des Stoffübergangskoeffizienten mit zunehmender Temperatur die Abnahme der Löslichkeitsdifferenz. Das spiegelt sich in der etwas größeren Steigung von k_L im Vergleich mit R_A wider. Bei konstanter Temperatur (25 °C) wirkt sich CS (10 g/ kg H₂O) zunächst positiv auf k_L aus, die hohe Konzentration an CS bewirkt dann allerdings eine deutliche Herabsetzung von k_L . Das heißt, die Auflösungsgeschwindigkeit nimmt mit höherer CS-Konzentration nicht so stark zu, wie es bei alleiniger Betrachtung der Löslichkeit zu vermuten ist.

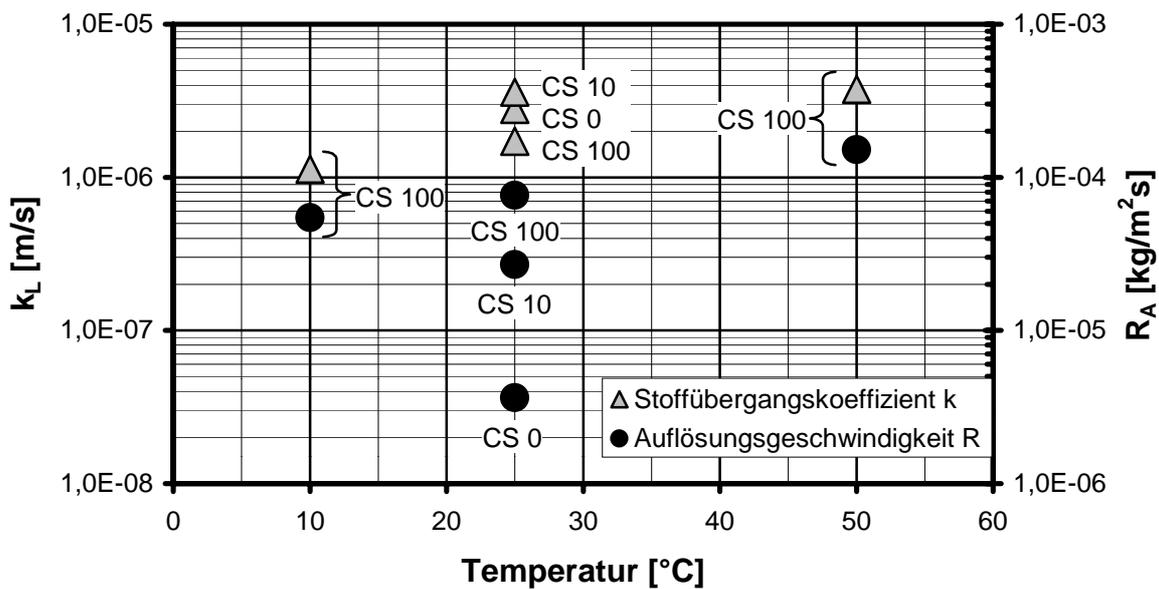


Bild 5-4: Auflösungsgeschwindigkeit und Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit von Temperatur und CS-Konzentration

Zur weiteren Verdeutlichung des Temperatureinflusses sind in Bild 5-5 die Stoffübergangskoeffizienten in Form eines Arrheniusdiagrammes dargestellt.

Aus den Stoffübergangskoeffizienten für Auflösung und Reaktion können die Aktivierungsenergien E_{Akt} der Prozesse bestimmt werden. Die in Bild 5-5 abgebildeten Ausgleichsgeraden sind in folgender Form dargestellt:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{Akt}}{RT} \tag{5-2}$$

Es ergeben sich, wie in Bild 5-5 zu erkennen ist, Aktivierungsenergien von 14,6 kJ·mol⁻¹ für die Reaktion und 23,2 kJ·mol⁻¹ für die Auflösung von Calciumcitrat in Wasser mit 100 g CS/ kg Wasser.

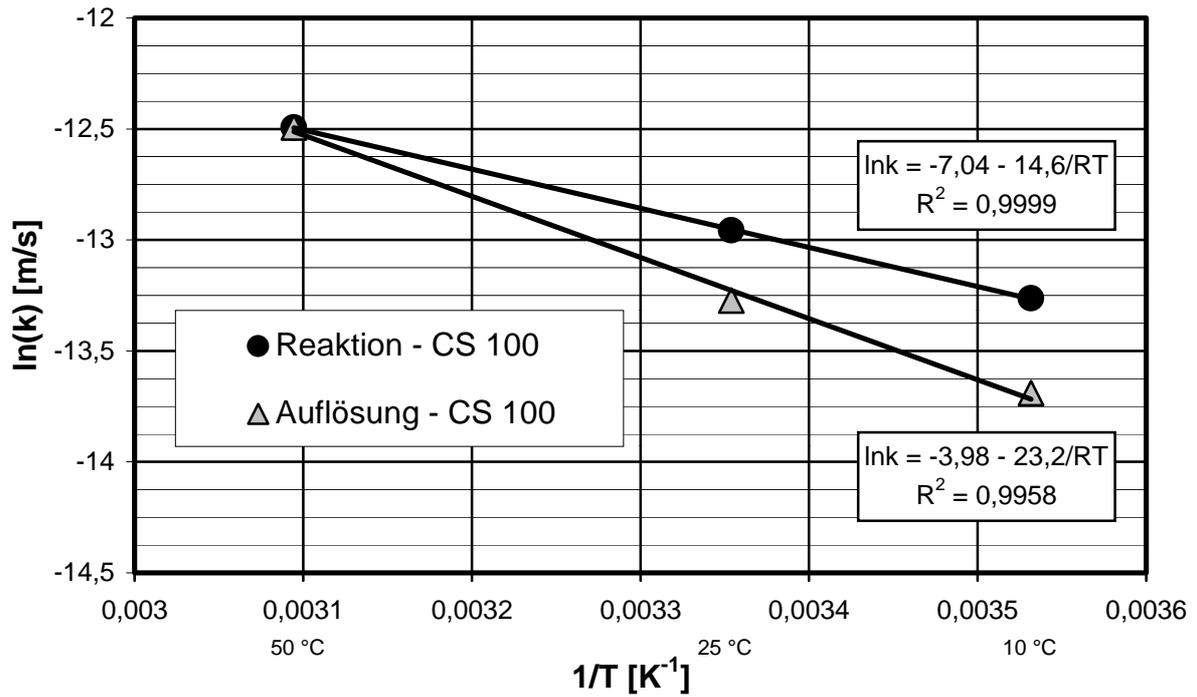


Bild 5-5: Arrheniusdiagramm für Auflösung und Reaktion bei CS 100 [g/ kg H₂O]

5.2 Das Stoffsystem Borax → Borsäure

Die Umsetzung von Borax mit Propionsäure gemäß Gl. 3-3 wurde bei konstanter Temperatur von 25 °C untersucht. Eine lichtmikroskopische Untersuchung der Makrokinetik dieser Reaktion wurde in Kap. 4.2.3 vorgestellt.

Kommerziell erhältliches Borax konnte umkristallisiert und per Siebfractionierung in unterschiedliche Kornklassen unterteilt werden. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, den Einfluß der Partikelgröße zu untersuchen.

Im folgenden werden Ergebnisse zur Kinetik von Auflösung und Reaktion von Borax bei unterschiedlichen Bedingungen vorgestellt, siehe auch [Bec01a].

5.2.1 Auflösungskinetik

In Bild 5-6 sind einige Ergebnisse zur Auflösung verschiedener Hydratstufen von Natriumtetraborat in Wasser bei 25 °C dargestellt.

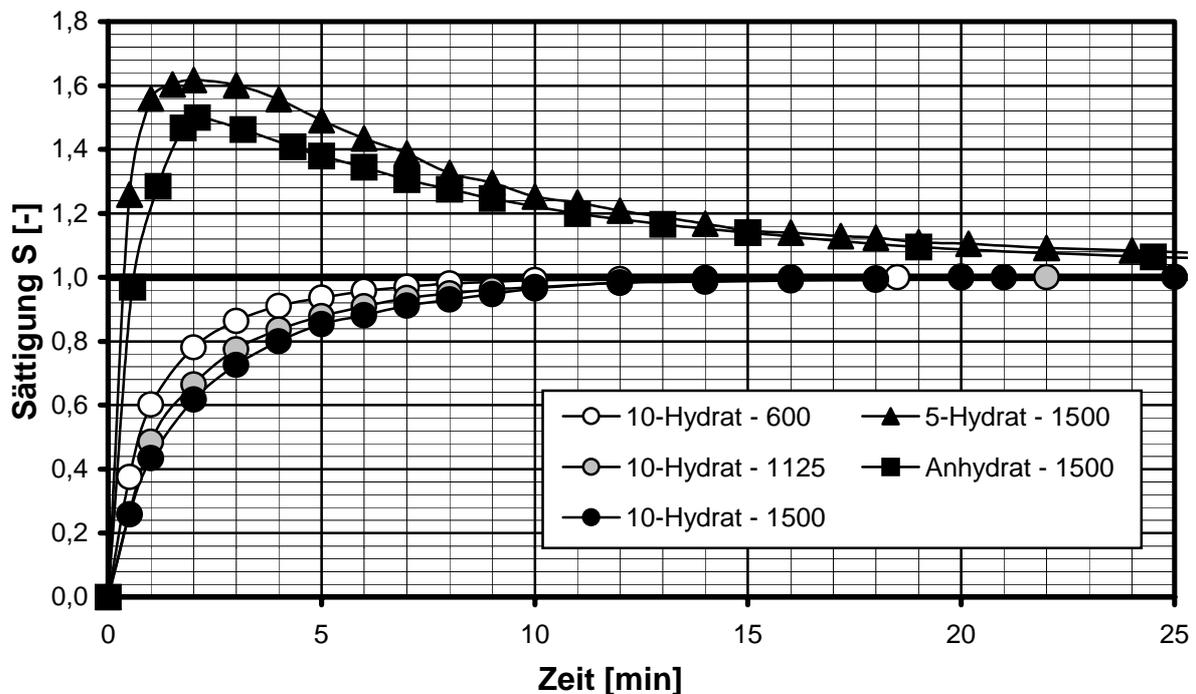


Bild 5-6: Auflösung verschiedener Hydratstufen von Natriumtetraborat (Partikeldurchmesser 600, 1125 und 1500 µm) in Wasser bei 25 °C

Aufgenommen wurden diese Kurven über den Leitfähigkeitsverlauf mittels entsprechenden Kalibrierungen. Zum Einsatz kam jeweils eine Feststoffmenge von 10 g Borax/ 100 g Wasser bzw. eine geringere Menge bei Verwendung des Penta- oder Anhydrates (Löslichkeit bei 25 °C entspricht ca. 6,3 g Decahydrat/ 100 g Wasser).

Die zur Herstellung des Penta- bzw. Anhydrates notwendige Dehydratisierung des 10-Hydrates ist mit einem gleichbleibendem Volumen des Feststoffes verbunden, es steht also die gleiche äußere Oberfläche für die Auflösung zur Verfügung bei Verwendung des Penta- bzw. Anhydrates.

Tab. 5-5: Dichte der Hydratstufen von Natriumtetraborat

	10-Hydrat	5-Hydrat	Anhydrat
Dichte [g·cm ⁻³]	1,72	1,31	0,91

In Tab. 5-5 sind die unterschiedlichen Hydratphasen und die zugehörigen Dichten aufgelistet.

Aufgetragen ist in Bild 5-6 der Konzentrationsverlauf in der flüssigen Phase über der Zeit, genormt auf die Sättigungslöslichkeit von Borax, der stabilen Phase in Wasser bei 25 °C. In Abhängigkeit vom verwendeten mittleren Partikeldurchmesser ergeben sich für die Auflösung von Borax typische Konzentrationsverläufe. Die Auflösung des Pentahydrates bzw. des Anhydrates stellt sich vollständig anders, dem in Kap. 2.3 (Bild 2-7) skizzierten Verlauf einer Phasentransformation entsprechend, dar.

Zu erkennen und zu betonen ist hier bereits, daß in diesem Fall das Anhydrat eine geringere Auflösungsgeschwindigkeit hat als das Pentahydrat.

Aus der Steigung der Auflösungskurven lassen sich mit der bereits erläuterten Vorgehensweise Stoffübergangskoeffizienten ermitteln.

5.2.1.1 Stoffübergang

Für unterschiedliche Bedingungen wurde die Qualität der Stoffübertragung ermittelt. In Bild 5-7 sind Werte des Stoffübergangskoeffizienten als Funktion der Drehzahl aufgetragen. Verwendet wurden unterschiedliche Rührer (stab- und hantelförmige Magnetrührer), Partikeldurchmesser, Feststoffmengen und Untersättigungen.

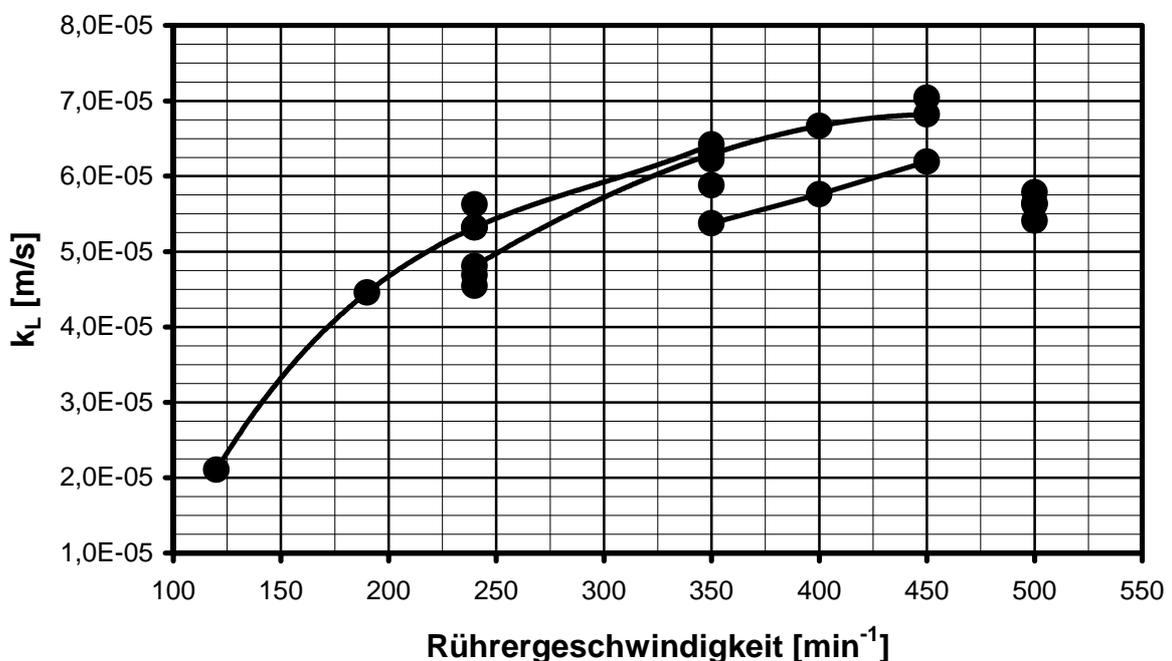


Bild 5-7: Stoffübergangskoeffizient als Funktion der Rührergeschwindigkeit für unterschiedliche Partikelgrößen und Feststoffmengen

Betrachtet wurde nur die Auflösung von Borax, da für das Penta- und Anhydrat die metastabilen Löslichkeiten, d.h. die zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten notwendigen Konzentrationsdifferenzen, nicht bekannt sind.

Wie in Bild 5-7 zu erkennen ist, reicht das Spektrum der ermittelten Stoffübergangskoeffizienten von 2 bis $7 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Bei vollständiger Suspendierung der Partikeln reduziert sich das Spektrum auf $(6 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

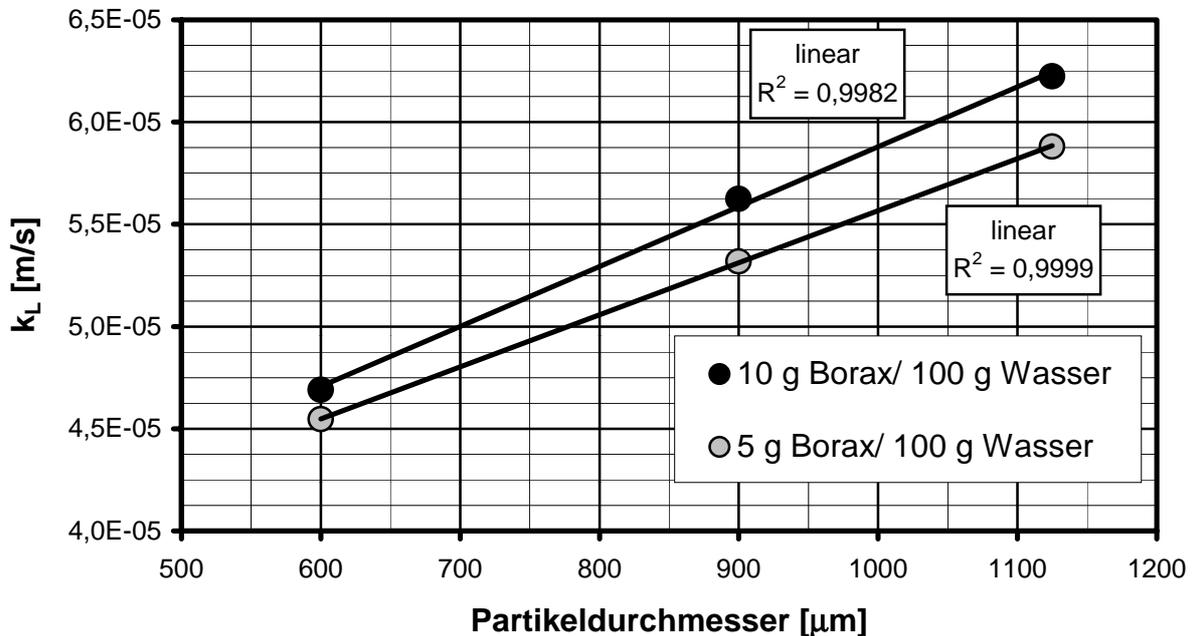


Bild 5-8: Stoffübergangskoeffizient als Funktion des Partikeldurchmessers

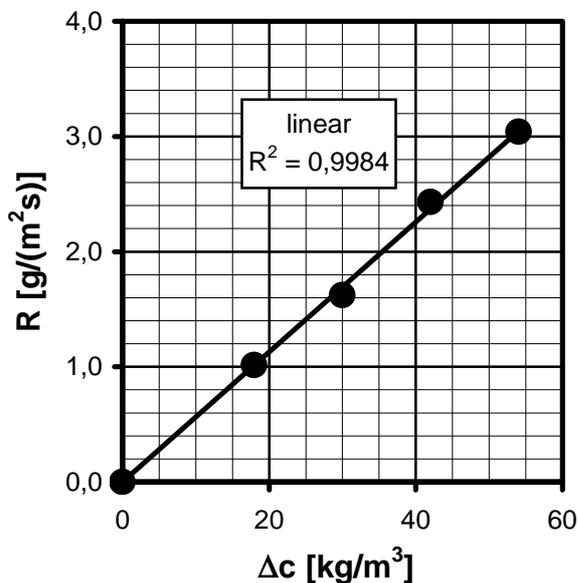


Bild 5-9: Auflösungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Triebkraft

In Bild 5-8 ist in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße der Stoffübergangskoeffizient für zwei unterschiedliche Feststoffmengen dargestellt. Bei diesen Versuchen liegt jeweils eine vollständige Suspendierung der Partikeln vor. Es ergeben sich ca. 5% größere Stoffübergangskoeffizienten für die größere Feststoffmenge.

Für eine mittlere Partikelgröße von $280 \mu\text{m}$ (250 bis $350 \mu\text{m}$) ist in Bild 5-9 die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Untersättigung aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang, der auf eine Limitierung durch den Stofftransport schließen lässt.

Es lässt sich zusammenfassen:

- Die Fluidodynamik beeinflusst die Auflösung von Borax (keine Limitierung durch Oberflächenreaktion (Ausbauschnitt)).
- Der Stoffübergang ist besser bei größeren Partikeln.

- Ab einer kritischen Rührergeschwindigkeit, die ca. mit der vollständigen Suspensierung des Feststoffes einhergeht, findet keine weitere Steigerung des Stoffübergangskoeffizienten statt.
- Während die Auflösungsgeschwindigkeit bei konstantem Verhältnis von Masse Feststoff zu Lösungsmittelvolumen unabhängig vom Lösungsmittelvolumen ist, ist bei größerer Feststoffmenge trotz Normierung auf die Oberfläche eine höhere Auflösungsgeschwindigkeit anzutreffen, siehe Bild 5-8. Das begründet sich mit dem größeren Feinanteil (anhaftende kleinste Partikeln) pro Volumen.
- Kein Einfluß durch die Rührergeometrie (bei vollständiger Suspendierung).

5.2.2 Auflösung mit Reaktion

Ausgehend von den Versuchen zur reinen Auflösungskinetik wurden „Auflösungs“-Versuche durchgeführt, bei denen Propionsäure im Wasser vorgelegt wurde.

5.2.2.1 Konstantes Verhältnis von Borax zu Wasser

Tab. 5-6: Versuchsbedingungen für konstantes Verhältnis von Borax zu Wasser (1:10)

Wasser	Borax	Verhältnis Propionsäure zu Borax	Propionsäure [Gew-%]
10	1	0	0
10	1	0,204	2
10	1	0,309	3
10	1	0,417	4
10	1	0,526	5
10	1	1,111	10
10	1	4,286	30
10	1	10	50

In Tab. 5-6 sind die Versuchsbedingungen aufgelistet. Es wurde ein konstantes Verhältnis von Borax zu Wasser von 1:10 betrachtet. Ausgehend von einer irreversiblen Reaktion setzt 1 g Propionsäure 2,57 g Borax um, d.h. bereits ab einer Propionsäurekonzentration von 2 Gew.-% kann das verwendete Borax vollständig „aufgelöst“ werden. In allen Versuchen bis auf die reinen Auflösungsversuche (Tab. 5-6) liegt am Ende eine klare Lösung vor. Die Löslichkeit der Borsäure wird in allen Fällen nicht überschritten.

Die gemessenen Umsatz- bzw. Auflösungsverläufe für einen verwendeten mittleren Partikeldurchmesser von 1125 µm sind in Bild 5-10 dargestellt.

Während für die reine Auflösung der Auflösungsgrad $X=1$ bedeutet, daß noch Feststoff vorliegt (Löslichkeitsgrenze erreicht), ist bei den gekoppelten Auflösungs- bzw. Reaktionsversuchen mit $X=1$ die vollständige „Auflösung“ verbunden.

In Bild 5-10 ist zu erkennen, daß die Auflösung durch die Propionsäure beschleunigt wird. Bis zu einem Propionsäuregehalt von 10 Gew.-% nimmt der Anstieg der Kurven am Anfang zu. Bei höheren Propionsäurekonzentrationen nimmt die Steigung wieder etwas ab. Die Gesamtdauer reduziert sich von ca. 10 min (reine Auflösung) auf ca. 5 min. Während die Abnahme der Steigung der Auflösungskurve kontinuierlich stattfindet, kommt es mit zunehmendem Reaktionseinfluß zur deutlichen Abflachung der Kurven nach ca. 90% Umsatz.

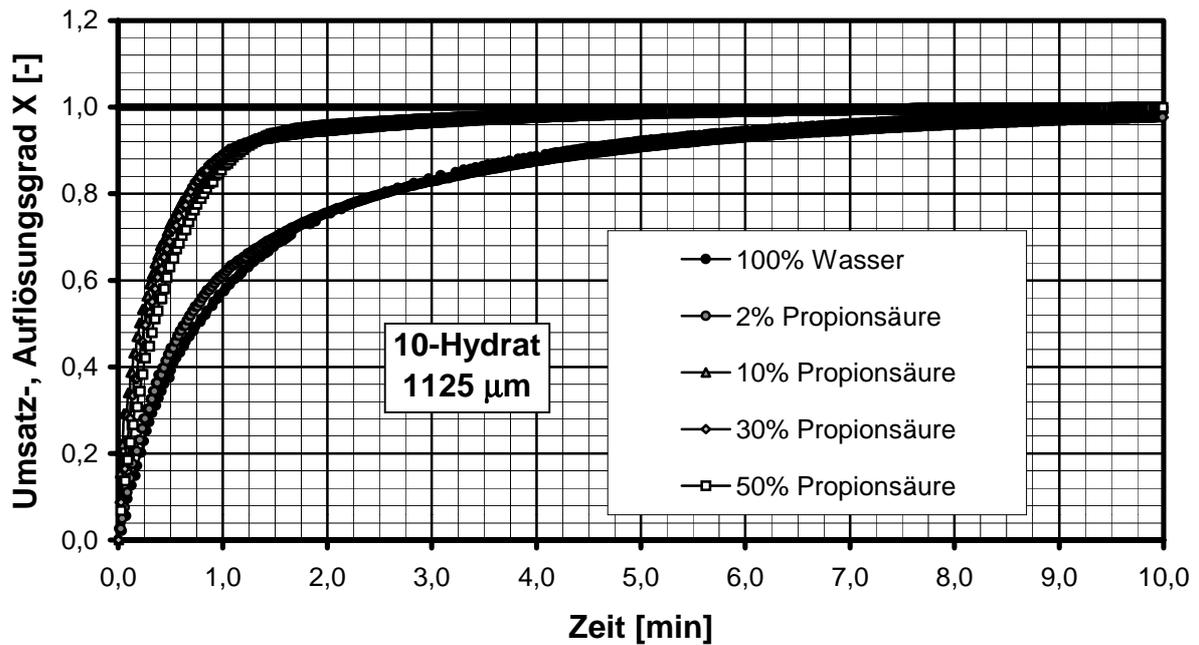


Bild 5-10: Umsatz bzw. Auflösung als Funktion des Propionsäuregehaltes beim mittleren Partikeldurchmesser von 1125 µm, siehe Tab. 5-6

In Bild 5-11 ist der zeitliche Verlauf der Auflösung bzw. Umsetzung von Borax unter ähnlichen Bedingungen für einen kleineren mittleren Partikeldurchmesser von 900 µm dargestellt. Qualitativ ergeben sich die gleichen Ergebnisse wie bei Verwendung des größeren mittleren Partikeldurchmessers. Lediglich die Gesamtdauer reduziert sich um ca. 10%, was sich auch in den größeren Steigungen widerspiegelt (beachte die unterschiedlichen Zeitskalen in den Bildern 5-10 und 5-11).

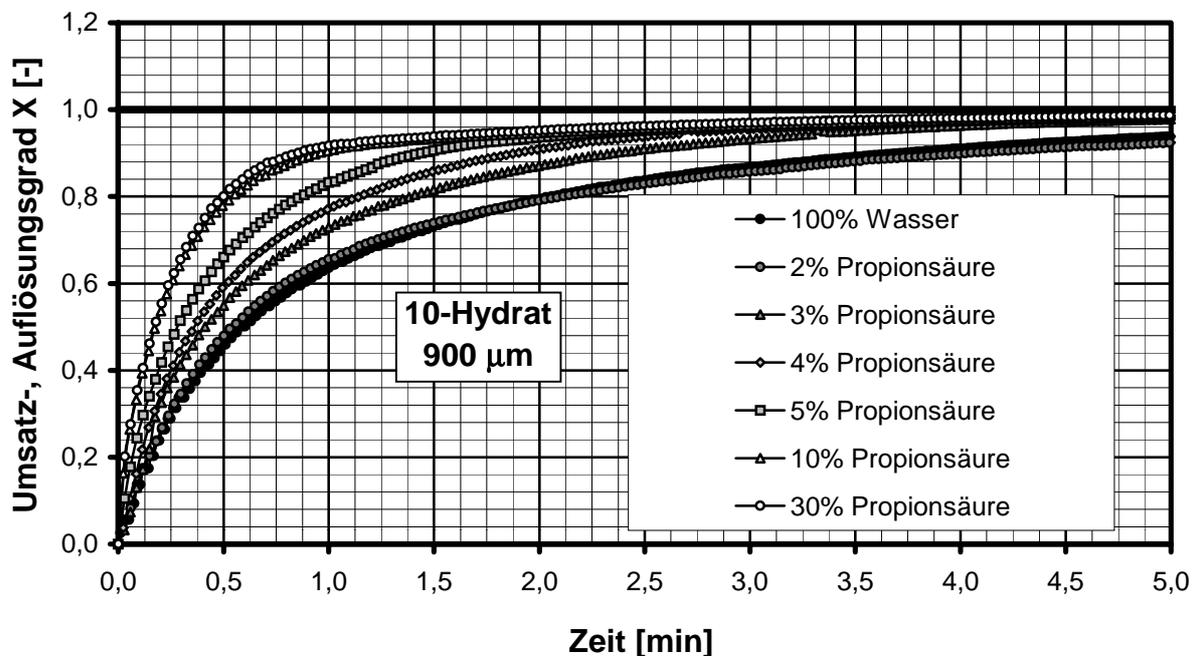


Bild 5-11: Umsatz bzw. Auflösung als Funktion des Propionsäuregehaltes beim mittleren Partikeldurchmesser von 900 µm

Für die reine Auflösung bei konstantem Verhältnis von Borax zu Wasser (1:10) ist in Bild 5-12 in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser die Dauer für 50, 98 bzw.

100% Auflösung aufgetragen. Für X50 und X98 ist eine lineare Abhängigkeit der Auflösungsdauer zu verzeichnen. Für X100 (vollständige Auflösung bzw. hier Erreichen der Sättigung) ergibt sich eine leicht progressive Zunahme.

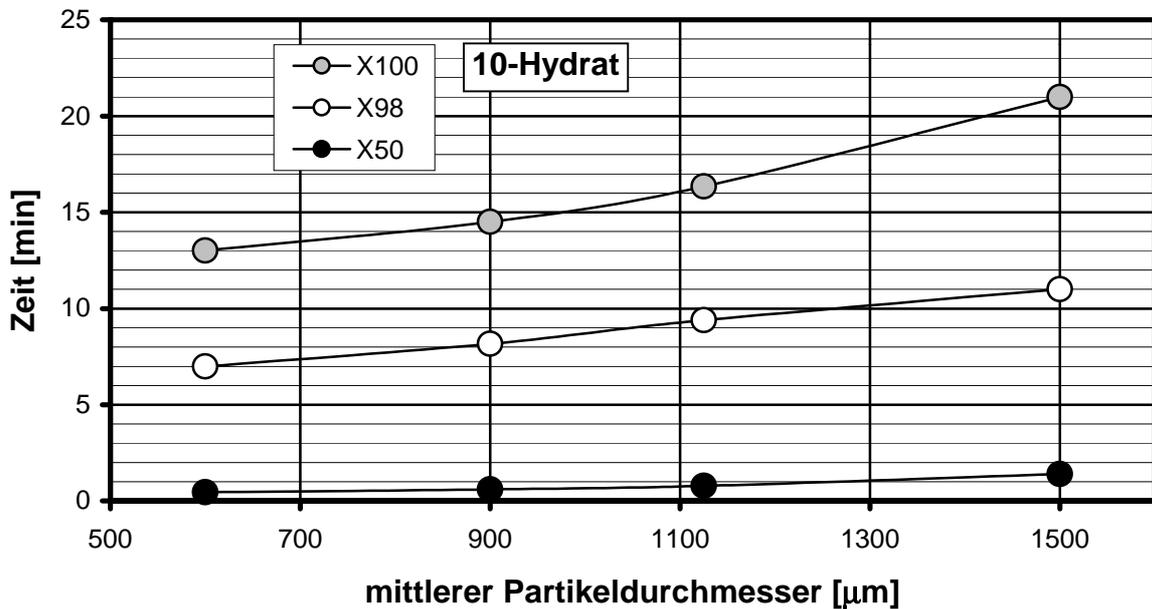


Bild 5-12: Auflösungsdauer als Funktion des Partikeldurchmessers für die reine Auflösung von 10 g Borax/ 100 g Wasser

In Bild 5-13 ist der Einfluß der Propionsäurekonzentration auf die Auflösungsdauer für mittlere Partikeldurchmesser von 900 und 1125 µm dargestellt. Im Vergleich mit der reinen Auflösung in 100% Wasser nimmt die Dauer für X98 und X100 bei 2 Gew.-% Propionsäure zu. Bei höheren Propionsäurekonzentrationen nimmt die Dauer dann jeweils ab, wie es sich bereits in den Bildern 5-10 und 5-11 abzeichnete.

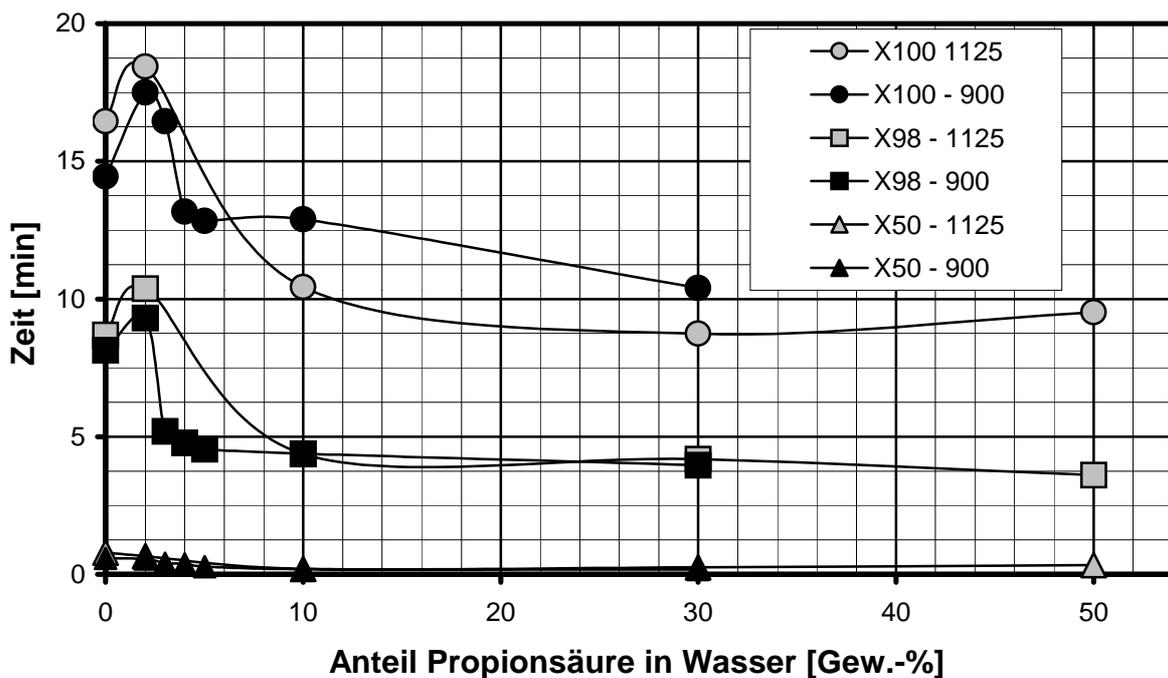


Bild 5-13: Auflösungsdauer als Funktion der Propionsäurekonzentration für die „Auflösung“ von 10 g Borax (900 und 1125 µm Partikeln) in 100 g Wasser

Ab einer Propionsäurekonzentration von 10 Gew.-% findet keine nennenswerte Veränderung des „Auflösungs“- bzw. Umsatzverlaufes und den damit verbundenen X98-(X100-)Werten mehr statt.

5.2.2.2 Konstantes Verhältnis von Borax zu Propionsäure

Neben den Versuchen mit konstantem Verhältnis von Borax zu Wasser mit dem Hauptaugenmerk auf die Auflösung wurden Versuche mit konstantem Verhältnis von Borax zu Propionsäure durchgeführt. Der Schwerpunkt der Betrachtung liegt dabei auf der Reaktion.

Es wurde in Anlehnung an NEZHAD [Nez96] ein Massenverhältnis von 1:10 (Borax : Propionsäure) gewählt, was der 25,7fachen stöchiometrischen Menge an Propionsäure gemäß Gl. 3-3 entspricht. Variiert wurde der mittlere Partikeldurchmesser des festen Eduktes, der Wassergehalt der Propionsäure und die verwendete Hydratstufe von Natriumtetraborat. Einige typische Umsatzkurven für die Reaktion von 10 g Borax mit 100 g Propionsäure (Partikeldurchmesser 600 μm) bei variierender Wasserkonzentration der Propionsäure sind in Bild 5-14 dargestellt.

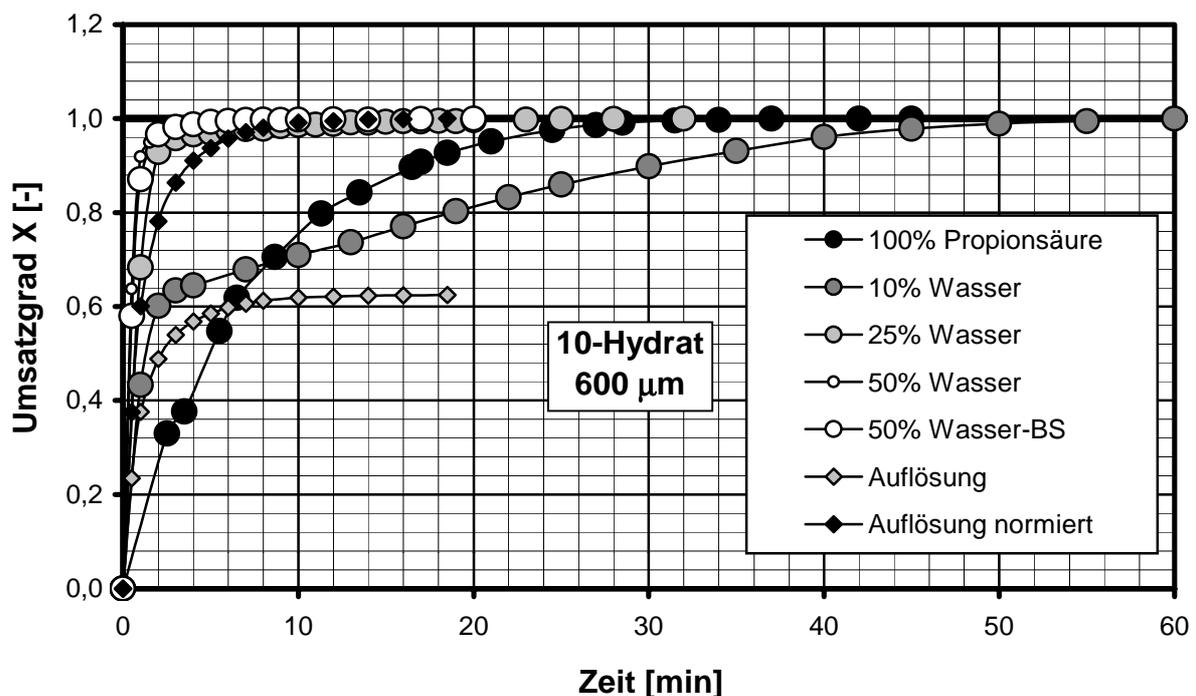


Bild 5-14: Umsetzung von Borax (600 μm Partikeln), Variation des Wassergehaltes
Zusätzlich ist in Bild 5-14 die reine Auflösung von Borax in Wasser (1:10) eingezeichnet. Bei Erreichen der Löslichkeit ($X=0,63$) liegt dabei noch Feststoff vor. Zum Vergleich ist zusätzlich die normierte Auflösungskurve dargestellt.

Der Versuch mit 50 Gew.-% Wasser wurde zwecks Überschreiten der Löslichkeit von Borsäure auch mit an Borsäure (BS, siehe Bild 5-14) gesättigtem Wasser (ca. 6 Gew.-%) durchgeführt. Eine Veränderung des Reaktionsverlaufes konnte dadurch nicht festgestellt werden.

Hervorzuheben ist, daß mit zunehmendem Wassergehalt eine deutliche Änderung der Kinetik einhergeht.

Der Verlauf der Reaktion mit reiner Propionsäure ist durch die schwarzen Symbolen gekennzeichnet und bestätigt Angaben in der Literatur [Nez96]. Bei Verwendung von Propionsäure mit 10 Gew.-% Wasser findet nach einer zunächst vergleichsweise schnellen Umsetzung eine offensichtliche Blockierung statt, die die Umsetzung unter das Niveau bei Verwendung reiner Propionsäure drückt. Bei Wassergehalten von 25 und 50 Gew.-% liegt eine deutliche Beschleunigung der Reaktion vor.

Qualitativ gleiche Verläufe ergeben sich bei der Verwendung anderer Partikelgrößen, für einen größeren verwendeten Partikeldurchmesser von 900 μm zum Vergleich in Bild 5-15 dargestellt.

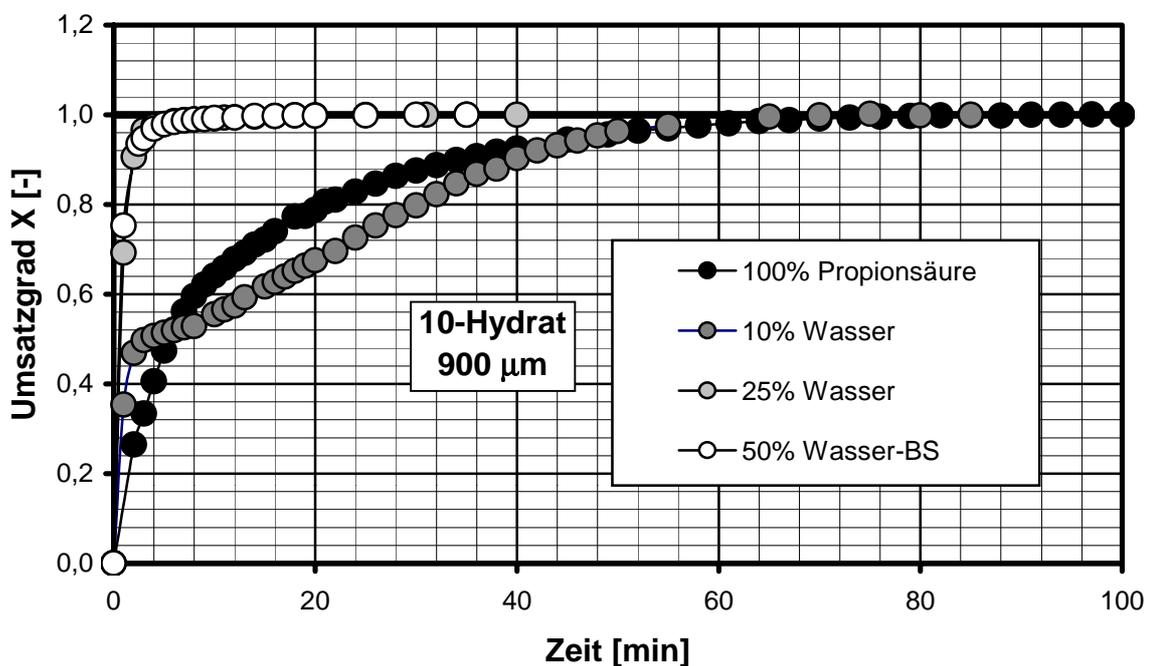


Bild 5-15: Umsetzung von Borax (900 μm Partikeln) bei variierendem Wassergehalt. Neben der hier verwendeten Leitfähigkeitsmeßtechnik kam die ebenfalls in Kap. 3.2.1.2 vorgestellte Mikrowellenmeßtechnik zum Einsatz, womit der signifikante Reaktionsverlauf bei 10 Gew.-% Wasser qualitativ bestätigt werden konnte.

In Bild 5-16 ist der Reaktionsverlauf von Borax mit Propionsäure mit 10 Gew.-% Wasser dargestellt, zum einen in einem Rührbehälter mit 500 ml Volumen mit der Leitfähigkeitsmeßtechnik und zum anderen in einem Rührbehälter mit 2 l Volumen mit der Mikrowellenmeßtechnik bestimmt.

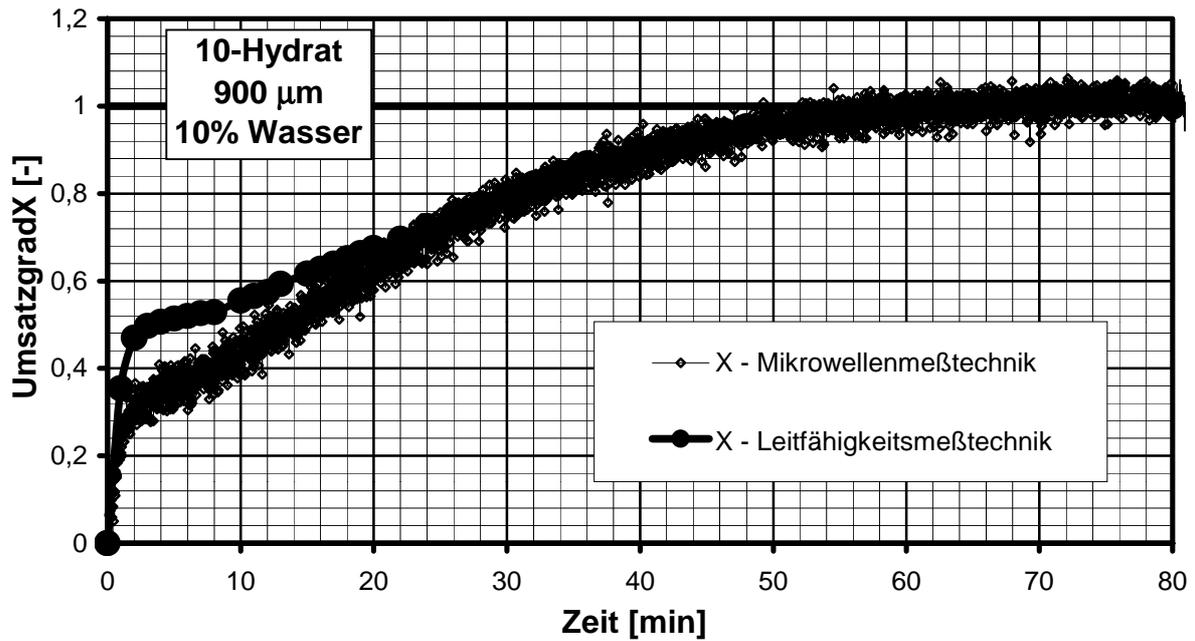


Bild 5-16: Vergleich von Mikrowellen- und Leitfähigkeitsmeßtechnik anhand der Umsetzung von Borax mit 10 Gew.-% Wasser (unterschiedliche Reaktorgrößen)

In Bild 5-17 ist die Umsetzung von verschiedenen Hydratstufen von Natriumtetraborat mit einer Partikelgröße von 1500 µm in Propionsäure mit 25 bzw. 50 Gew.-% Wasser dargestellt. Zur Verdeutlichung ist nur der erste Abschnitt der Reaktion abgebildet.

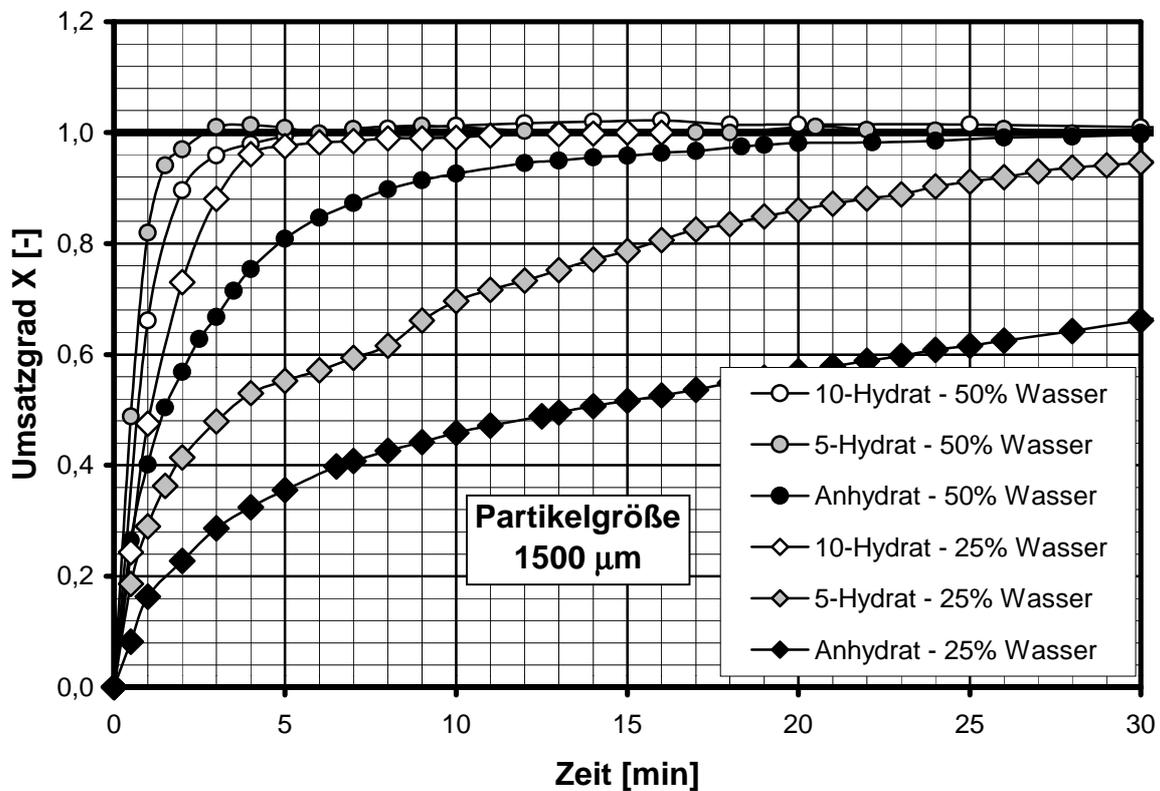


Bild 5-17: Umsetzung von Natriumtetraborat (0-, 5- und 10-Hydrat, 1500 µm Partikeln) mit Propionsäure mit 25 bzw. 50 Gew.-% Wasser

Bei einem Wassergehalt von 25 Gew.-% bewirkt eine Reduzierung des Wassergehaltes des Borax vom Deca- über das Penta- hin zum Anhydrat eine deutliche Verringerung der Umsetzungsgeschwindigkeit (Bild 5-17).

Bei einem Wassergehalt von 50 Gew.-% stellt sich diese Abhängigkeit etwas anders dar. Vom Deca- zum Pentahydrat findet eine Beschleunigung, zum Anhydrat hin aber eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit statt.

Die Reaktionsdauern, ausgedrückt durch die X98- und X100-Werte für die in Bild 5-17 dargestellten Versuche sind in Bild 5-18 zu sehen.

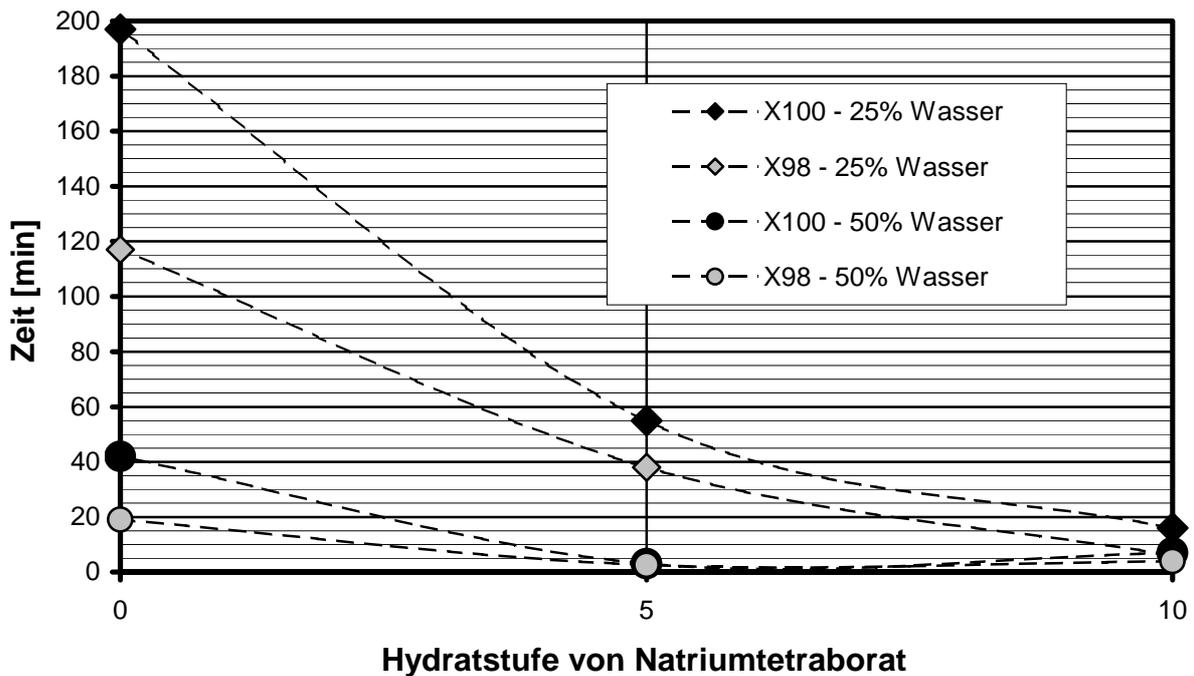


Bild 5-18: Auflösungsdauer für die Umsetzung verschiedener Hydratstufen (0-, 5- und 10-Hydrat) von Natriumtetraborat (1500 μm Partikeln)

Während in Propionsäure mit 25 Gew.-% Wasser für das 10-Hydrat am wenigsten Zeit bis zur vollständigen Umsetzung benötigt wird, ist bei 50 Gew.-% Wasser das 5-Hydrat am schnellsten umgesetzt.

Wie sich die Partikelgröße auf die Umsetzung von Borax bei gleicher Wasserkonzentration auswirkt, ist in Bild 5-19 für 2 Gew.-% Wasser dargestellt.

Deutlich ist zu erkennen, wie sich der charakteristische Verlauf eines zunächst steilen Anstieges mit folgender Ausbildung eines Art Plateaus und schließlich sehr geringer Steigung bis zur vollständigen Umsetzung wandelt, wenn kleinere Partikeln verwendet werden. Für die Umsetzung von Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 282 μm ergibt sich ein Verlauf, der dem einer typischen Auflösungskurve entspricht.

Die Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung von Borax für unterschiedliche Wasserkonzentrationen in der Propionsäure ist in Bild 5-20 dargestellt.

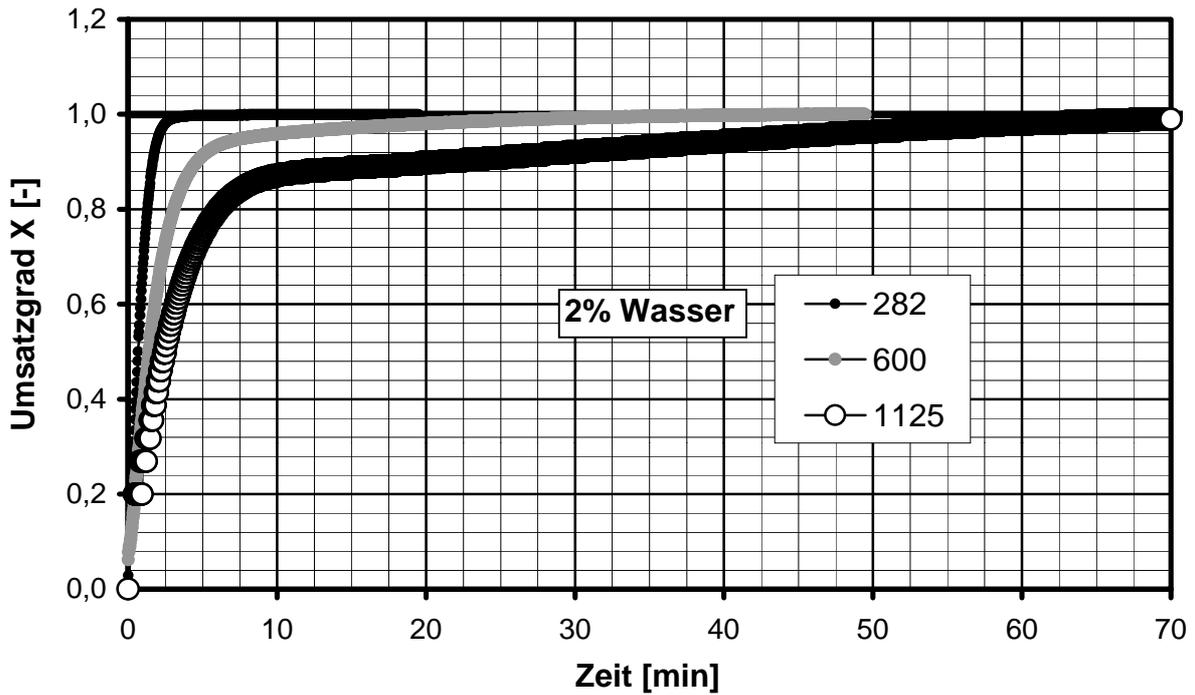


Bild 5-19: Umsetzung von Borax mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern (282, 600, 1125 μm)

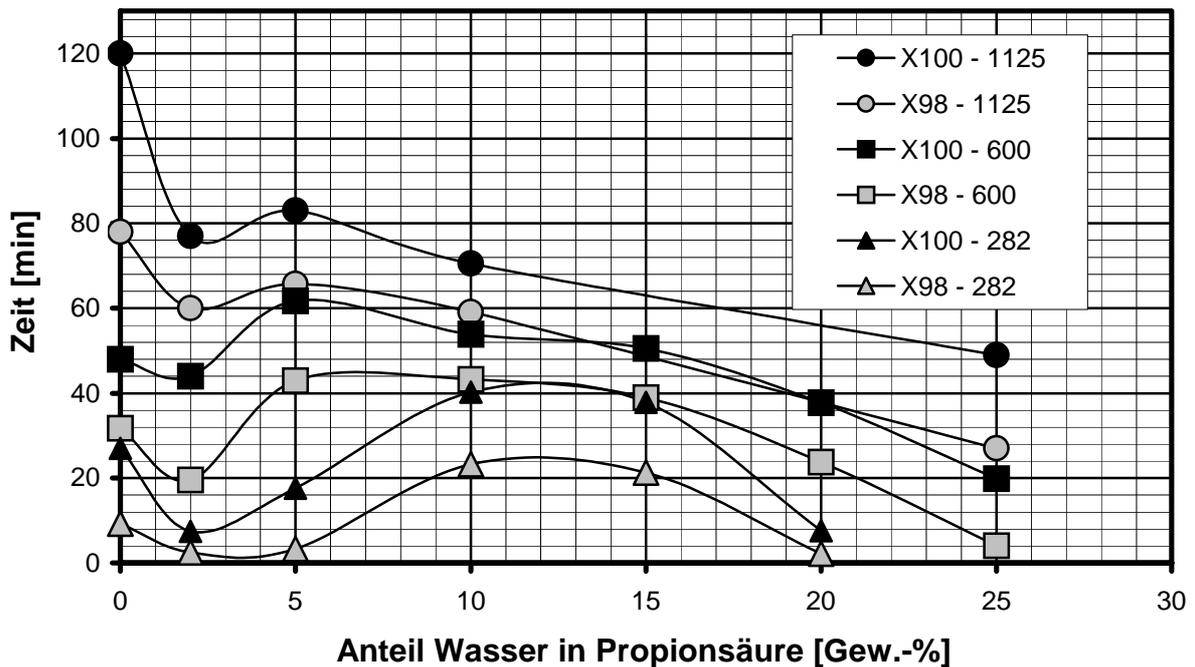


Bild 5-20: Reaktionsdauer als Funktion der Wasserkonzentration für die Umsetzung von Borax (282, 600 und 1125 μm Partikeln)

Es zeigt sich, daß ausgehend von der Umsetzung mit reiner Propionsäure zunächst eine Abnahme der Reaktionsdauern mit zunehmendem Wassergehalt stattfindet (Bild 5-20). Im weiteren kommt es zu einem relativen Maximum mit anschließender erneuter Abnahme der Reaktionsdauern. Das relative Maximum verschiebt sich mit größerem Partikeldurchmesser hin zu kleineren Wassergehalten und ist weniger deutlich ausgeprägt.

5.3 Das Stoffsystem Natriumascorbat → Ascorbinsäure

Die Umsetzung von Natriumascorbat mit Schwefelsäure gemäß Gl. 3-4 wurde hinsichtlich verschiedener Aspekte untersucht. Neben dem Einfluß der Partikelgröße und der Temperatur auf die Kinetik wurde vor allem die Variation der Lösungsmittelzusammensetzung betrachtet. Eine lichtmikroskopische Untersuchung der Makrokinetik dieser Reaktion wurde in Kap. 4.2.2 vorgestellt.

Durch Siebfraktionierung konnte kommerziell erhältliches Natriumascorbat in unterschiedliche Kornklassen unterteilt werden.

Im folgenden werden Ergebnisse zur Kinetik von Auflösung und Reaktion von Natriumascorbat vorgestellt, siehe auch [Bec01b, Bec01c].

5.3.1 Auflösungskinetik

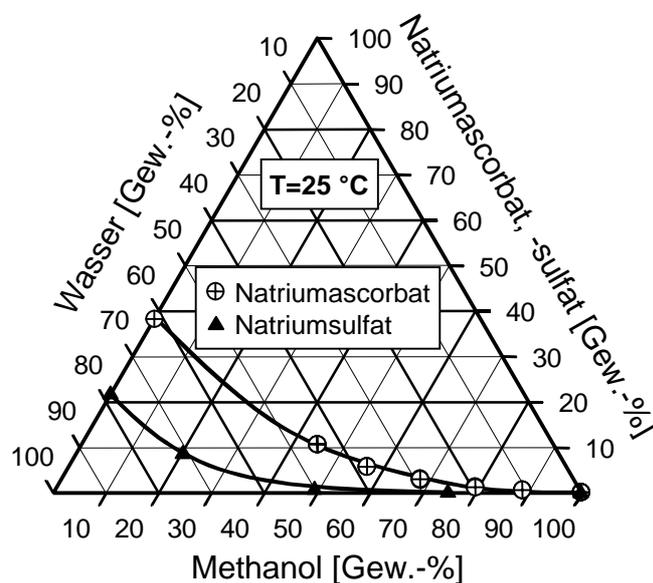


Bild 5-21: Löslichkeit von Natriumascorbat und -sulfat in *Methanol-Wasser* bei 25 °C

den Faktor 1000 größer in Wasser als in Methanol. Die Löslichkeiten von beiden Stoffen nimmt mit stark degressivem Verlauf mit zunehmendem Methanolgehalt in Wasser ab.

Als Basis der Untersuchungen zur Auflösungs- und Reaktionskinetik von Natriumascorbat in *Methanol-Wasser* als Lösungsmittel wurden Löslichkeiten bestimmt. Neben der Löslichkeit von Natriumascorbat ist in Bild 5-21 auch die Löslichkeit von Natriumsulfat, dem bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukt, für eine Temperatur von 25 °C eingezeichnet.

Die Löslichkeit von Natriumascorbat ist ca. um den Faktor 240 größer in Wasser als in Methanol. Die Löslichkeit von Natriumsulfat (bezogen auf die wasserfreie Substanz) ist um ca.

5.3.1.1 Einfluß der Untersättigung

Entsprechend diesen deutlichen Unterschieden in der Triebkraft variieren auch die Auflösungsgeschwindigkeiten in Lösungsmittelgemischen aus Methanol und Wasser sehr stark, siehe Bild 5-22.

Für die in Bild 5-22 dargestellten Auflösungsversuche bei 25 °C wurden Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 188 µm verwendet. Die Auflösung wurde in einem Rührbehälter mit 500 ml Volumen bei einer Feststoffmenge von 1 g auf 100 g Lösungsmittel untersucht.

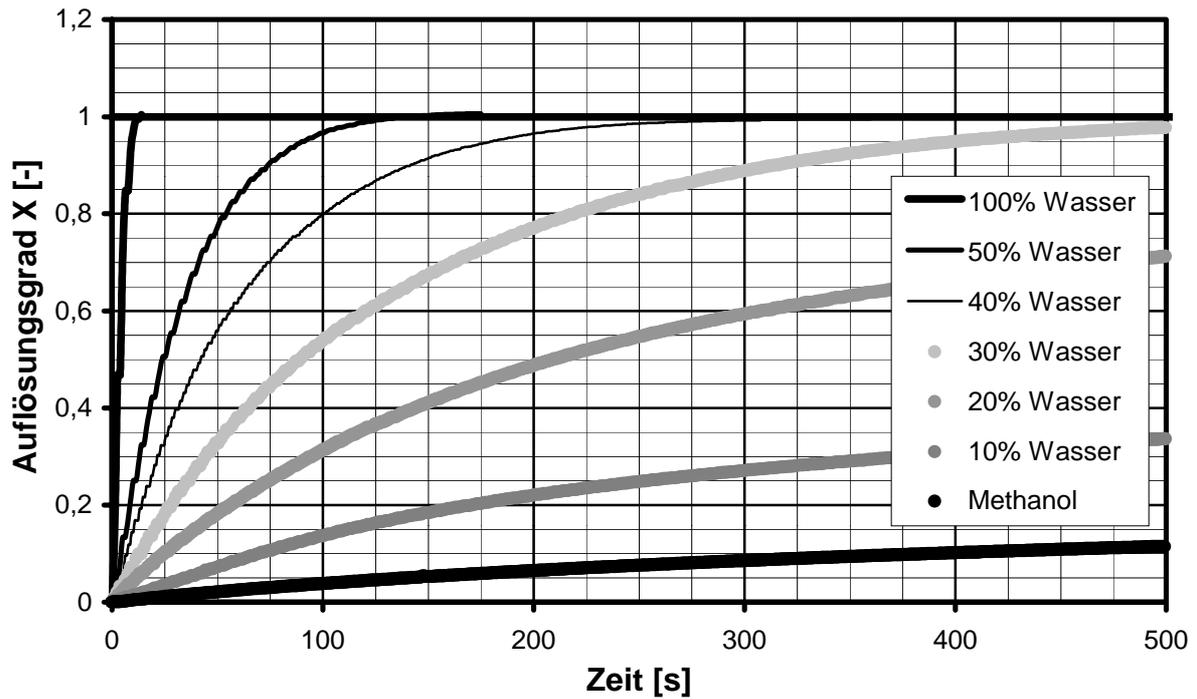


Bild 5-22: Auflösung von 1 g Natriumascorbat (188 μm Partikeln) in 100 g Lösungsmittel bei 25 °C, Variation des Wassergehaltes in Methanol (Gew.-%)

In Bild 5-23 ist die Auflösungs geschwindigkeit bei 25 °C als Funktion der Untersättigung für unterschiedliche Lösungsmittelzusammensetzungen dargestellt, zur Verdeutlichung doppeltlogarithmisch aufgetragen.

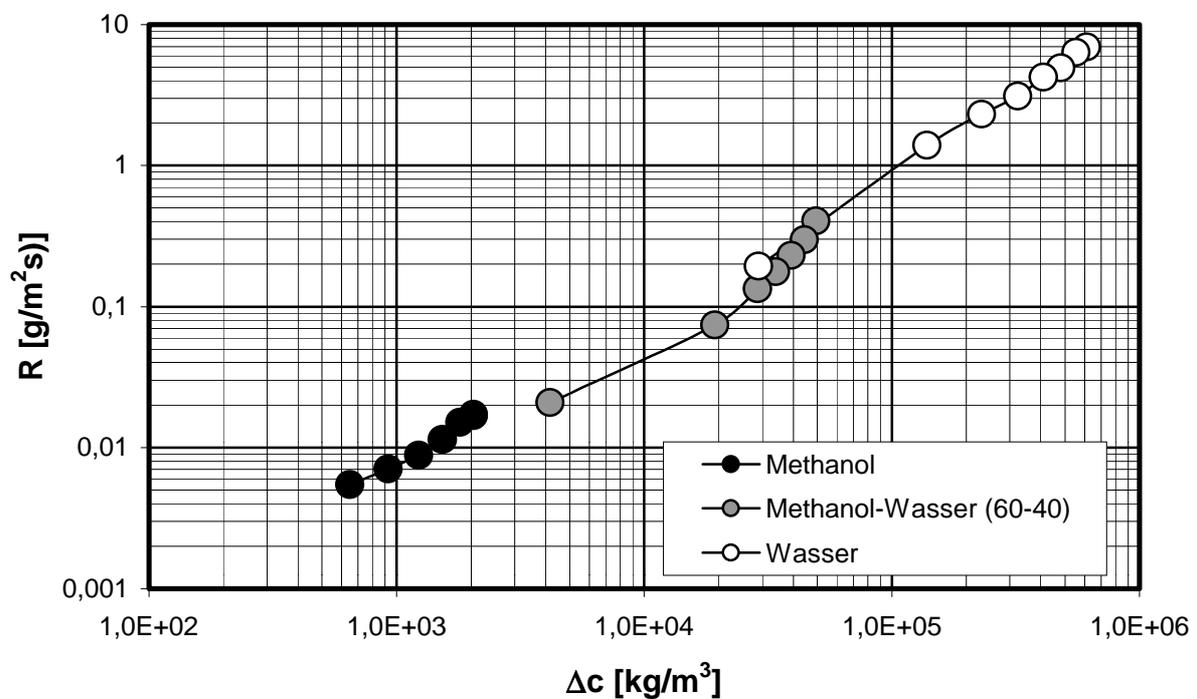


Bild 5-23: Abhängigkeit der Auflösungs geschwindigkeit von Natriumascorbat von der Lösungsmittelzusammensetzung und Untersättigung bei 25 °C

Zum besseren Vergleich der Abhängigkeit der Auflösungs geschwindigkeit von der Untersättigung wurde eine Normierung durchgeführt, die in Bild 5-24 dargestellt ist.

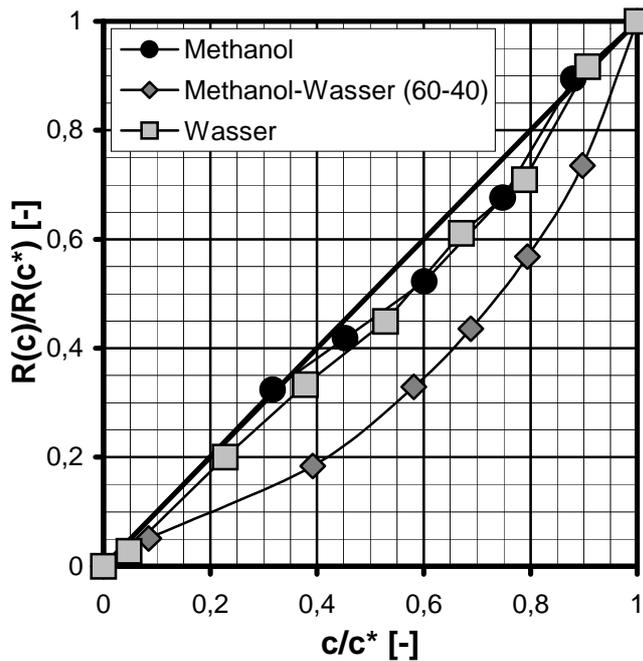


Bild 5-24: Relation zwischen Auflösungsgeschwindigkeit und Triebkraft für die Auflösung von Natriumascorbat in *Methanol-Wasser* bei 25 °C

Während die Auflösungsgeschwindigkeit von Natriumascorbat in den reinen Lösungsmitteln Methanol und Wasser in guter Näherung linear von der Untersättigung abhängt, weicht sie im Lösungsmittelgemisch deutlich vom linearen Verlauf ab, siehe Bild 5-24.

Für die Untersuchung des Zusammenwirkens von Auflösung und Reaktion ist die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Untersättigung für eine Lösungsmittelzusammensetzung von geringer Relevanz, da die Triebkraft für die Auflösung aufgrund der im Vergleich als schnell angenommenen Reaktion praktisch konstant bleibt. Die gezielte „Einstellung“ der Untersättigung durch die entsprechende

Wahl der Lösungsmittelzusammensetzung ist aber von großem Interesse.

5.3.1.2 Einfluß der Temperatur

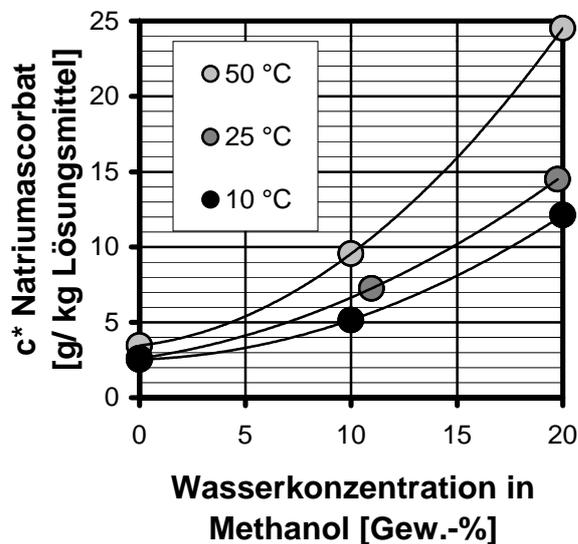


Bild 5-25: Löslichkeit von Natriumascorbat bei 10, 25 und 50 °C

Neben einer Temperatur von 25 °C wurde dieses Stoffsystem auch bei 10 und 50 °C bei Wassergehalten von 0, 10 und 20 Gew.-% hinsichtlich Auflösungs- und Reaktionskinetik untersucht. In Bild 5-25 sind für diese Bedingungen die Löslichkeiten dargestellt.

Inwiefern die Auflösung durch die jeweilige Löslichkeit bestimmt wird, ist anhand der Stoffübergangskoeffizienten analysiert worden. Die Stoffübergangskoeffizienten wurden aus den ermittelten Auflösungsgeschwindigkeiten berechnet (vergleiche auch Kap. 5.1.2), ausgehend von einer linearen Abhängigkeit.

Die Stoffübergangskoeffizienten der reinen Auflösung bei maximaler Untersättigung sind in Bild 5-26 dargestellt. Neben der Veränderung der Löslichkeit von Natriumascorbat als Funktion der Temperatur wirkt sich die Temperatur erwartungsgemäß positiv auf den Stoffübergang aus. Die Erhöhung der Temperatur hat eine Steigerung

des Stoffübergangskoeffizienten zur Wirkung, was für die Auflösungsgeschwindigkeit von Natriumascorbat in *Methanol-Wasser* eine überproportionale Zunahme – im Vergleich zur Löslichkeit – zur Folge hat.

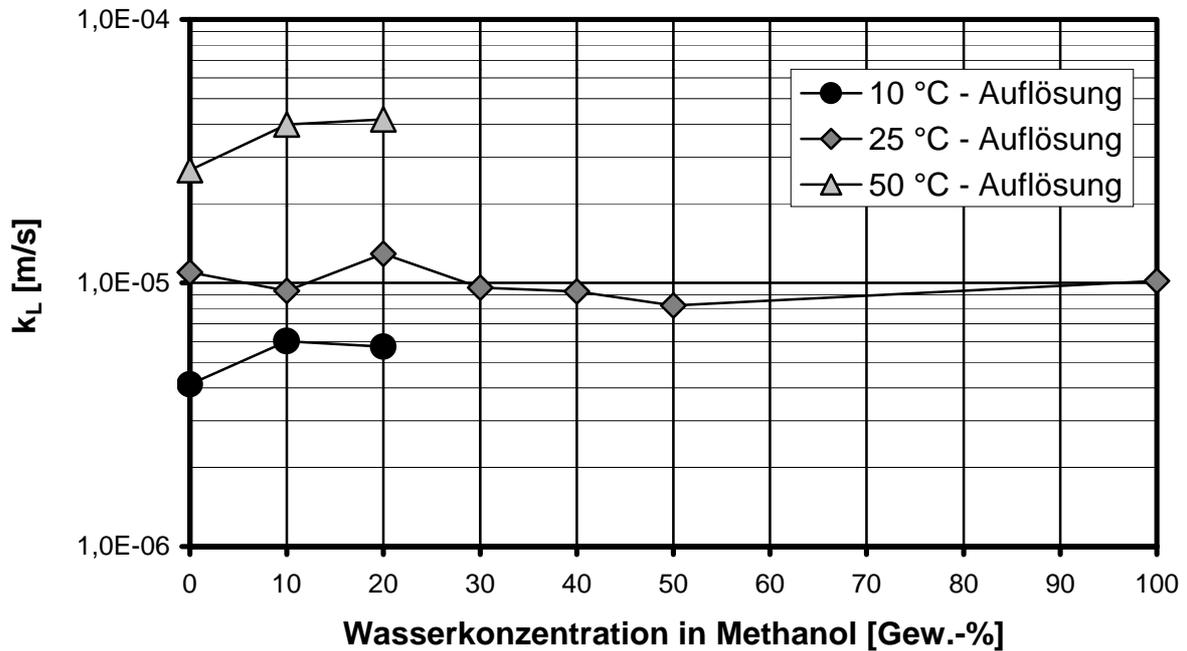


Bild 5-26: Stoffübergangskoeffizienten für die Auflösung von Natriumascorbat in *Methanol-Wasser*

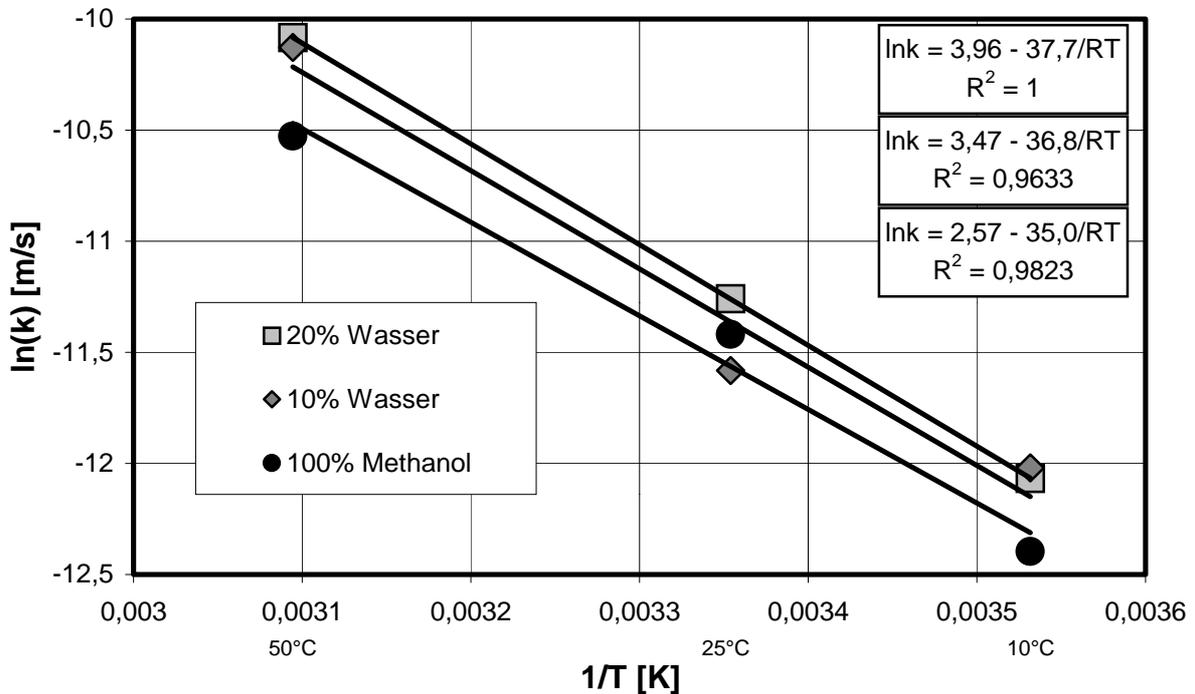


Bild 5-27: Arrheniusdiagramm für die Auflösung von Natriumascorbat

Die Verdoppelung der Löslichkeit von Natriumascorbat durch Erhöhung der Temperatur von 25 auf 50 °C bei einem Wassergehalt von 20 Gew.-% in Methanol bewirkt z.B. eine Reduzierung der Auflösungsdauer (der eingesetzten Feststoffmenge) auf

1/14, entsprechend einer Verbesserung des Stoffübergangskoeffizienten um ca. den Faktor 7.

Die Aktivierungsenergie für die Auflösung, dargestellt in Bild 5-27, erscheint unter Berücksichtigung der Streuung der Werte unabhängig von der Lösungsmittelzusammensetzung zu sein (ca. $36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

5.3.2 Reaktionskinetik

In *Methanol-Wasser*-Lösungen kam es bei der Umsetzung von 1 g Natriumascorbat auf 100 g Lösungsmittel bis zu einem Wassergehalt von 50 Gew.-% zur Überschreitung der Löslichkeit von Natriumsulfat. Lediglich in reinem Methanol blieb eine Kristallisation aus. Nach Zugabe einer kleinen Wassermenge am Ende der Versuche mit reinem Methanol kommt es zur spontanen Ausfällung von Natriumsulfat-Decahydrat (belegt durch Analyse mit DSC – Differential Scanning Calorimetry).

1 g Schwefelsäure setzen 4,04 g Natriumascorbat um. Dabei ergibt 1 g Natriumascorbat ca. 0,81 g Natriumsulfat-Decahydrat bzw. ca. 0,36 g Natriumsulfat (Anhydrat).

5.3.2.1 Einfluß der Lösungsmittelzusammensetzung

In Bild 5-28 sind Umsatzverläufe für die Reaktion von Natriumascorbat (1 g/ 100 g Lösungsmittel) mit der doppelten stöchiometrisch notwendigen Schwefelsäuremenge (2:1) bei 25 °C dargestellt.

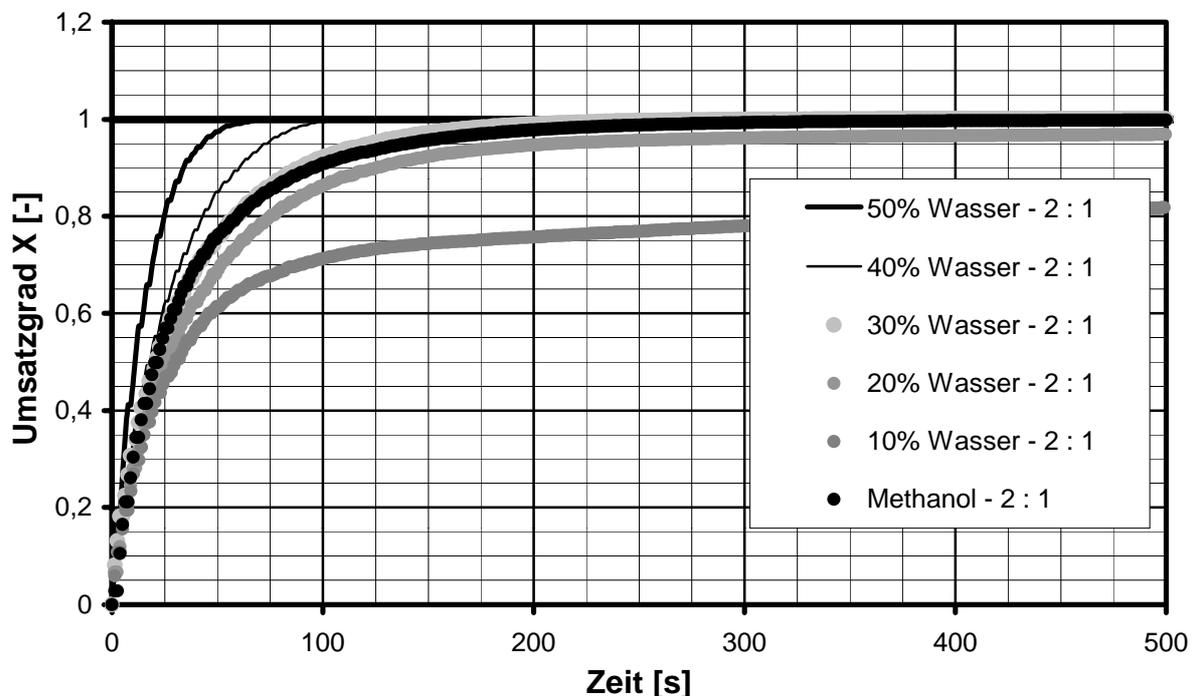


Bild 5-28: Umsetzung von Natriumascorbat bei 25 °C, Variation des Lösungsmittels

Im Vergleich mit den zu Bild 5-28 korrespondierenden Auflösungskurven, siehe Bild 5-22, verläuft die Umsetzung zumindest anfangs deutlich schneller.

Die Umsetzung in reinem Methanol findet nahezu genauso schnell wie die in Methanol mit 30 Gew.-% Wasser statt, was an der ausbleibenden Produktschichtbildung liegt.

Im weiteren Verlauf kommt es zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, verbunden mit einer z.T. sehr langen Dauer bis zur vollständigen Umsetzung.

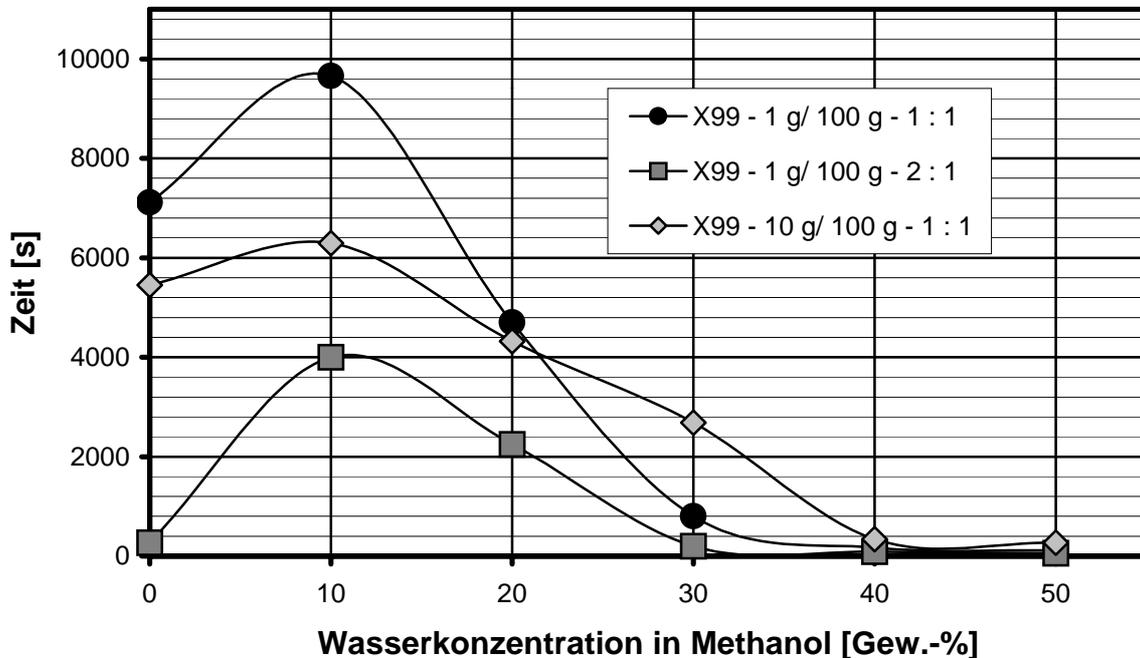


Bild 5-29: Umsetzungsdauer als Funktion der Wasserkonzentration für variierende Feststoffmengen an Natriumascorbat (188 μm Partikeln) bei 25 °C

In Bild 5-29 sind X99-Werte für die Umsetzung von Natriumascorbat bei unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen dargestellt. Abgesehen von der Verwendung reinen Methanols, bewirkt eine Erhöhung der Wasserkonzentration konformgehend mit der Verbesserung der Löslichkeit eine schnellere Umsetzung. Eine geringere Schwefelsäurekonzentration, die der stöchiometrisch notwendigen Menge (1:1) entspricht, ist mit deutlich höheren X99-Werten verbunden.

Neben den Versuchen mit 1 g Natriumascorbat auf 100 g Lösungsmittel wurden Versuche mit der 10fachen Natriumascorbatmenge durchgeführt. Die Umsetzung mit der notwendigen Menge an Schwefelsäure, ebenfalls im Batch-Betrieb, führt dann bei allen Lösungsmittelzusammensetzungen zur deutlichen Überschreitung der Löslichkeit von Natriumsulfat.

Für die größere Feststoffmenge ergibt sich qualitativ die gleiche Abhängigkeit vom Wassergehalt. Die zwar immer noch schnellere Umsetzung in reinem Methanol fällt durch die Natriumsulfatfällung nicht mehr so deutlich aus.

5.3.2.2 Einfluß der Schwefelsäurekonzentration

Der Einfluß der verwendeten Schwefelsäuremenge zeichnete sich bereits in Bild 5-29 ab, siehe hierzu auch Kap. 4.2.2.

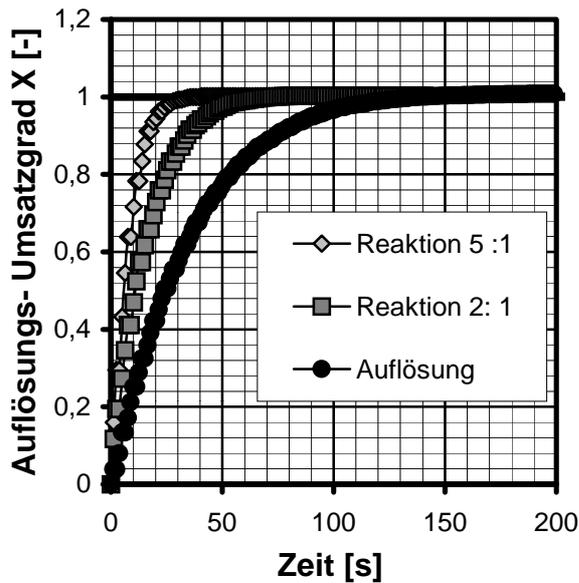


Bild 5-30: Auflösung bzw. Umsatz von Natriumascorbat bei 50% Wasser

Wie bereits bei den Stoffsystemen Calciumcitrat und Borax gezeigt wurde, findet auch bei der Umsetzung von Natriumascorbat durch die Reaktion eine Verstärkung des Stofftransportes statt. Am Beispiel der Umsetzung von Natriumascorbat in Methanol mit 50 Gew.-% Wasser ist in Bild 5-30 der Einfluß der verwendeten Schwefelsäurekonzentration dargestellt.

Ausgehend von der reinen Auflösung ist eine größere Steigung am Anfang sowie ein deutlich kürzere Dauer bis zur vollständigen Umsetzung mit der doppelten bzw. 5fachen stöchiometrischen Schwefelsäuremenge zu erkennen. Aufgrund des hohen Wassergehaltes ähneln die

Reaktionsverläufe stark der einer reinen Auflösung. Zum Vergleich sind in Bild 5-31 Auflösungs- und Reaktionsverläufe für Wassergehalte von 20 und 30 Gew.-% dargestellt.

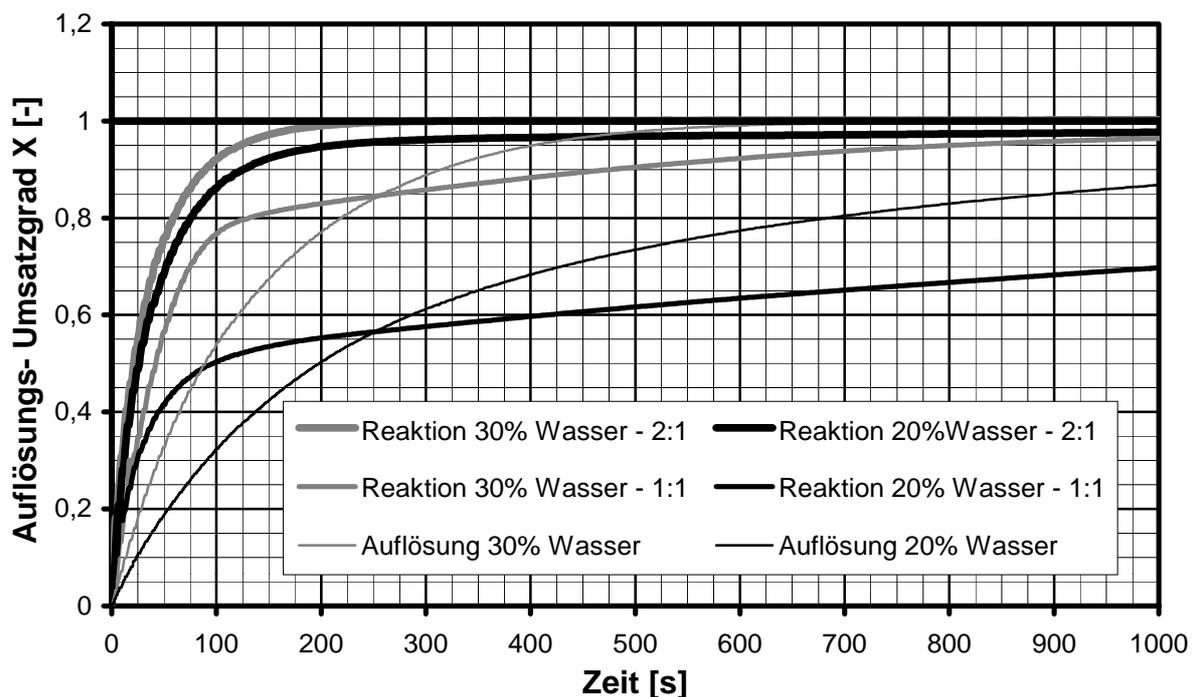


Bild 5-31: Auflösungs- und Umsatzverläufe bei 20 und 30% Wasser

Während anfangs eine schnellere Umsetzung verglichen mit der Auflösung stattfindet, kommt es im weiteren zum Schnittpunkt der Kurven der Reaktion (1:1 und 2:1) mit der Auflösungskurve bei 20 Gew.-% Wasser, siehe Bild 5-31. Bei 30 Gew.-% Wasser schneidet die Reaktionskurve bei der doppelten stöchiometrischen Menge (2:1) nicht mehr die Auflösungskurve.

5.3.2.3 Einfluß der Partikelgröße

In Bild 5-32 ist der Einfluß der Partikelgröße anhand der Umsetzung in Methanol mit 10 und 20 Gew.-% Wasser dargestellt. Unabhängig vom Wassergehalt ergeben sich für gleiche mittlere Partikelgrößen gleiche Steigungen zum Beginn der Umsetzung.

Bei den kleineren Partikeln kommt es erst deutlich später zum Abflachen der Umsatzverläufe. Dieser Einfluß der Partikelgröße wurde auch bereits in Bild 5-19 am Beispiel der Umsetzung von Borax mit Propionsäure deutlich. Je später die Oberflächenblockierung dominierend bzw. geschwindigkeitsbestimmend wird, desto mehr ähnelt der Umsatzverlauf einer Auflösungskurve.

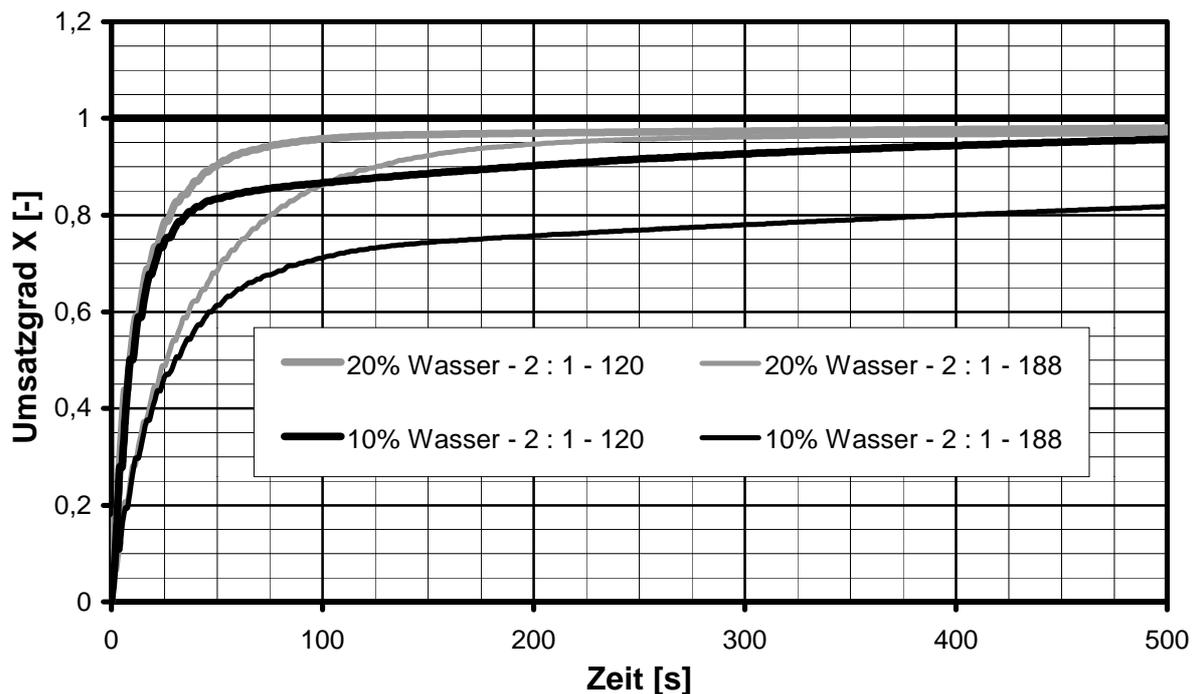


Bild 5-32: Auflösungs- und Umsatzverläufe bei 10 und 20% Wasser, Variation des Partikeldurchmessers (120 und 188 μm)

5.3.2.4 Einfluß der Temperatur

Der Einfluß der Temperatur ist in Bild 5-33 für die Umsetzung von Natriumascorbat in Methanol mit 20 Gew.-% Wasser bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an Schwefelsäure dargestellt.

Anhand der Kurven in Bild 5-33 ist zu erkennen, daß es bei höheren Temperaturen anfangs zu einer schnelleren Umsetzung kommt. Mit zunehmender Reaktionsdauer schneiden die Kurven bei 50 °C jedoch die Umsatzverläufe bei 10 und 25 °C.

Bei der doppelten stöchiometrischen Menge an Schwefelsäure (2:1) ist die Reaktion bei 10 °C am schnellsten beendet, während es bei der einfach stöchiometrischen Menge (1:1) zu einem weiteren Schnittpunkt der Kurven kommt und die Reaktion bei 50 °C als erstes zu Ende ist.

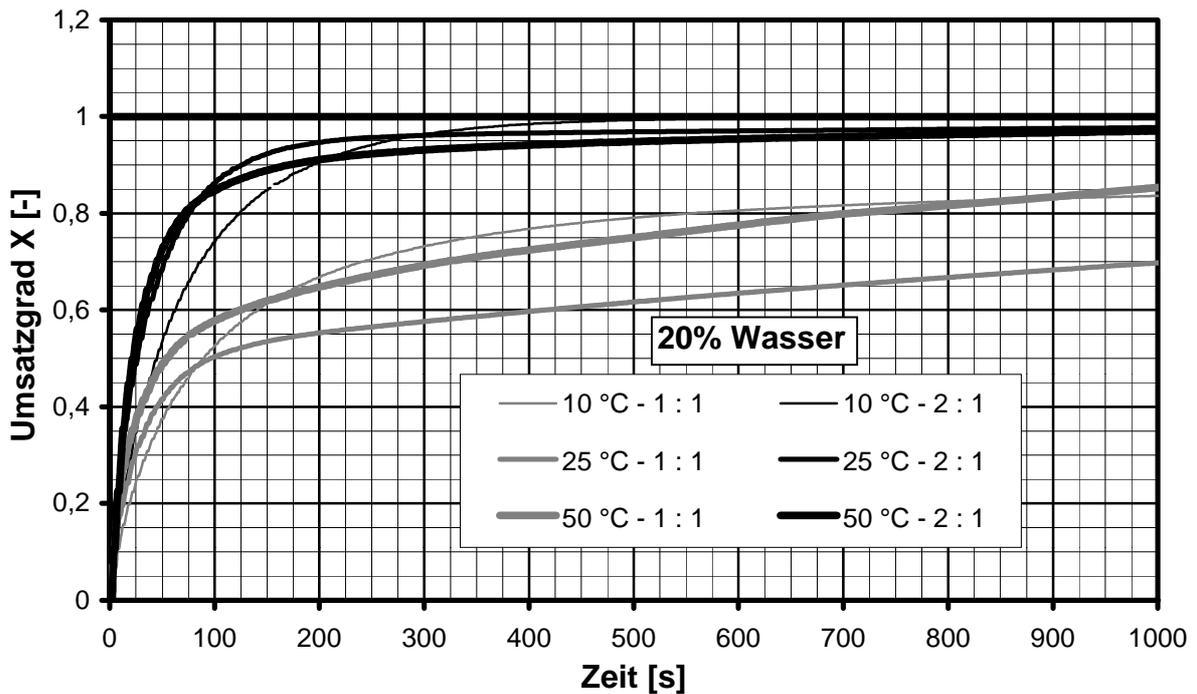


Bild 5-33: Umsatzverläufe in *Methanol-Wasser* (80-20), Variation der Temperatur und Schwefelsäuremenge

5.3.3 Kristallisation

Wie bereits in Kap. 4.2.2 angesprochen wurde, neigt das kristallisierende (bzw. gefällte) Natriumsulfat, wenn es nicht zum Abreagieren der Natriumascorbat-Partikeln von außen nach innen kommt, zum Aufbau von Agglomeraten in der Größenordnung von 50 μm Durchmesser bestehend aus einzelnen Primärkristallen mit Durchmessern von 5 bis 20 μm .

Das Ergebnis einer Umsetzung von 10 g Natriumascorbat in 100 g Lösungsmittel mit 40% Wasser im Batch-Betrieb führte zu den in Bild 5-34 *rechts* dargestellten Partikeln.

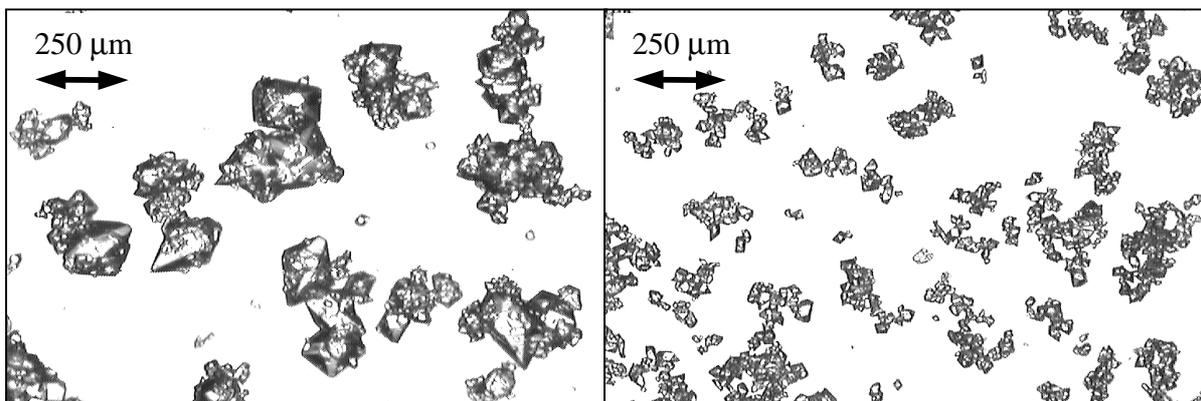


Bild 5-34: Vergleich von Natriumsulfatkristallen (Reaktion mit anschließender Verdrängungskristallisation (*links*) – reine Reaktionskristallisation (*rechts*))

Versuche im Batch-Betrieb bei 50 Gew.-% Wasser und Versuche im Semibatch-Betrieb bei 40 und 50 Gew.-% Wasser bei kontinuierlicher Zudosierung von 5- und 10M-Schwefelsäure lieferten gleiche Resultate.

Die alternative Durchführung der Reaktion bei einem Wassergehalt von 65 Gew.-% hat eine klare Lösung nach vollständiger Umsetzung zur Folge. Das Ausbleiben der Kristallisation von Natriumsulfat liegt an der deutlich höheren Löslichkeit bei höheren Wassergehalten, siehe Bild 5-21. Im direkten Anschluß an die Reaktion wurde eine Verdrängungskristallisation vorgenommen.

Die Verdrängung von Natriumsulfat wurde durch kontinuierliche Zudosierung der bis zum einem Wassergehalt von 40 Gew.-% fehlenden Methanolmenge über einen Zeitraum von 60 min durchgeführt. Zusätzlich wurden Saatkristalle (90 μm Partikeldurchmesser) verwendet. In Bild 5-34 *links* sind Natriumsulfatkristalle, die aus dieser Vorgehensweise resultierten, dargestellt. Die Partikeldurchmesser liegen im Bereich von 20 bis 200 μm .

5.4 Fehlerbetrachtung

Bei den Versuchen zur Visualisierung von Makrokinetiken von (De-)hydratationen und *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen unter Verwendung des Bildanalyse-systems handelt es sich um ausschließlich qualitative Untersuchungen. Ziel dieser Versuche war es, neben der reinen Visualisierung, Aussagen über die tendenziellen Auswirkungen der vorgenommen Parametervariationen auf die Makrokinetik treffen zu können. Eine Fehlerdiskussion hierzu bringt keine weiteren Erkenntnisse, da alle Aussagen eindeutig sind.

Bei den Versuchen zur Kinetik von Auflösung und Reaktion in gerührten Reaktions-behältern im Batch-Betrieb handelt es sich um Untersuchungen, die der Verifizierung der aus den Visualisierungsversuchen gewonnenen Tendenzen dienen sollen. Au-ßerdem sollen die aus diesen Versuchen ermittelten Daten auch hinreichend genau sein, um eine quantitative Diskussion des Gewichtes bzw. der Bedeutung der ver-schiedenen Einflußfakoren durchführen zu können.

Prinzipiell ist es notwendig, daß die Änderungen in den Ergebnissen, hervorgerufen durch eine Parametervariation, größer sind als die Abweichungen, die sich durch die Summe der Fehler in einem Experiment ergeben.

5.4.1 Fehlerquellen bei der Ermittlung von Umsatzverläufen

Zur Diskussion der Fehlerquellen bei der Ermittlung von Umsatzkurven für Auflö-sungs- und Reaktionsprozesse sind folgende Schritte zu berücksichtigen, vergleiche auch Kap. 3.2.1.3:

- Aufnahme der *Meßsignal-Zeit*-Kurven,
- Bestimmung der Kalibrierkurven,
- Anwendung der Kalibrierung auf die Meßergebnisse.

5.4.1.1 Aufnahme der Meßsignal-Zeit-Kurven

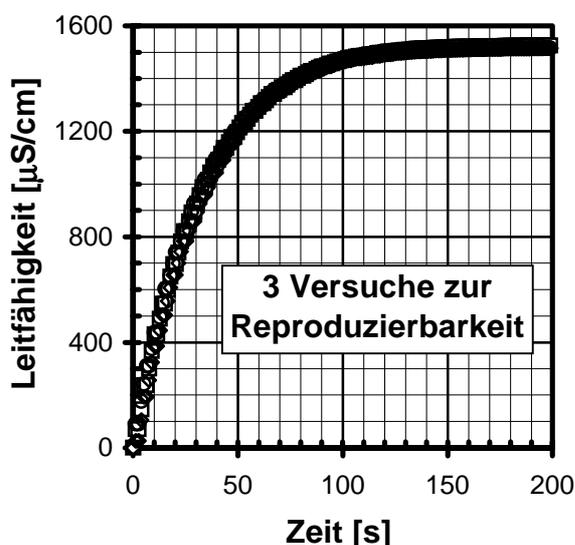


Bild 5-35: Versuche zur Reproduzier-barkeit

Für die Leitfähigkeitsmeßtechnik kann von einer hohen Reproduzierkeit gespro-chen werden, wie explizite Versuche hierzu ergaben. In Bild 5-35 sind bei-spielhaft Leitfähigkeitskurven für drei Wiederholungen eines Auflösungsversu-ches dargestellt.

Das System der Leitfähigkeitsmeßtechnik beinhaltet die zeitabhängige Leitfähig-keits- und Temperaturmessung. Die Un-genauigkeit der Temperaturmessung wird mit $<0,3\text{ K}$ und die der Leitfähigkeitsmes-sung mit $<0,5\%$ angegeben.

Die Temperatur der ausschließlich unter isothermen Bedingungen betriebenen Versuche wurde durch Thermostaten eingestellt und aufrecht erhalten, die eine Genauigkeit von $\pm 0,1$ K gewährleisten.

Abweichende Ergebnisse bei Versuchen zur Reproduzierbarkeit der *Leitfähigkeits-Zeit*-Kurven stammen folglich aus Fehlern bei der Wägung zur Herstellung der Ausgangslösungen. Die verwendete Waage hat einen absoluten Fehler von $\pm 0,002$ g, was bei den kleinsten eingewogenen Mengen von 0,325 g einen relativen Fehler von ca. 0,6% zur Folge hat.

Die Mikrowellenmeßtechnik, die ebenfalls parallel die Temperatur erfaßt, mißt mit einer konstanten Streuung der Dämpfungsmessung von $\pm 0,22$ dB, was einem Fehler von $<5\%$ entspricht. Die gemessene Phasenverschiebung wurde zur Auswertung der Daten nicht verwendet. Dieser vergleichsweise hohe Fehler resultiert aus der als ungenügend zu beurteilenden Abschirmung bzw. zu geringen Entfernung der Meßsonde von der Rührbehälterwandung und dem Rührer.

5.4.1.2 Bestimmung der Kalibrierkurven

Die Ausgangslösungen zur Kalibrierung wurden exakt – mit der angesprochenen Genauigkeit – den eigentlichen Versuchen entsprechend hergestellt. Die einzelnen Punkte der Kalibrierkurven wurden durch sukzessive Zugabe von Feststoff zu den Ausgangslösungen aufgenommen. Die *Leitfähigkeits-* bzw. *Dämpfungskonzentrations-*Kurven, vergleiche Bild 3-1, stellen folglich einen Gleichgewichtszustand dar, der bestimmten Umsätzen ($X [0,1]$) entspricht. Wärmetönungen sind dabei zum einen aufgrund der jeweils kleinen Feststoffmassen sehr gering und zum anderen werden die Meßdaten ausschließlich nach Einstellen der im Versuch verwendeten Temperatur verwertet.

Die erhaltenen Kalibrierkurven wurden mit *DATAFIT* durch jeweils optimale Regressionskurven ausgedrückt. In der Regel reichten dazu Polynome 1. oder 2. Ordnung aus. Der Fehler dabei wird durch den Wägefehler bestimmt, der mit $<1,5\%$ angenommen wird.

5.4.1.3 Anwendung der Kalibrierung auf die Meßergebnisse

Bezüglich der Anwendung der Kalibrierung auf die Meßergebnisse ist zu diskutieren, inwiefern sich die Kalibrierung von dem eigentlichen Versuch unterscheidet.

Für die Aufnahme von Kalibrierkurven für Auflösungsversuche ist z.B. zu bemerken, daß bei den einzelnen Punkten der Kalibrierung stets eine klare Lösung vorliegt, während im Versuch am Anfang der Feststoff vollständig zugegeben wird und erst mit zunehmendem Auflösungsfortschritt der Feststoffanteil abnimmt. Eine Beeinflussung der gemessenen Leitfähigkeit findet dabei entgegen Herstelleraussagen statt.

Am größten ist die Beeinflussung zu Beginn der Versuche. Ermittelt wurde ein Fehler, der bei den Versuchen mit 10 g Feststoff/ 100 g Lösung in der Größenordnung $<3\%$ liegt.

Im Gegensatz zu der Kalibrierung kommt es bei den Versuchen zu Wärmetönungen, die im Bereich von $\pm 1,5$ K liegen. Untersuchungen ergaben, daß die Leitfähigkeit dadurch nur geringfügig ($<1\%$) beeinflusst wird. Temperaturänderungen in der Feststoffphase wurden aus Gründen der Vereinfachung nicht bestimmt (Kap. 3.2.1.1), womit in Strenge die Kinetik der eigentlichen Reaktion (Mikrokinetik) bzw. deren Temperaturabhängigkeit nicht quantifiziert werden kann. Die Vernachlässigung von Wärmetönungen im Feststoff steht aber einer Diskussion von integralen Effekten (im Rahmen dieser Arbeit vordergründig von Interesse) nicht im Wege.

Ein weiterer wichtiger Punkt bezüglich der Auswertung von Reaktionsversuchen ist die Annahme, daß die Versuche – den Kalibrierungen gleichkommend – nahe am Gleichgewicht verlaufen. Wenn es sich um einen Versuch handelt, bei dem es erst nach einer gewissen Zeit zur Keimbildung kommt, findet bis zu diesem Zeitpunkt eine Übersättigungserzeugung in der flüssigen Phase statt. Das unterscheidet diese Versuche ganz wesentlich von den Kalibrierungen, in denen keine Übersättigung vorliegt. Prinzipiell ist bei solchen Versuchen von einem ständigen Vorherrschen einer gewissen Übersättigung auszugehen. Als Folge hiervon kommt es bei der Anwendung der Kalibrierung zu Werten von $X > 1$. Die schließliche Abnahme des X -Wertes hin zum Endwert von $X = 1$ entspricht dem Abbau der Restübersättigung der zu kristallisierenden Komponente, vergleiche Bild 5-17 (5-Hydrat - 50% Wasser). Bei einigen wenigen Versuchen ist diese Fehlerquelle offenkundig wirksam, wobei der Fehler auf $<2\%$ abgeschätzt wird. Der Fehler ist nur relativ klein, da heterogene Systeme dazu neigen, bereits bei geringen Übersättigungen Keime zu bilden (Kap. 2.2.5.1). Außerdem wurden auch bewußt Systeme für die Untersuchungen gewählt, bei denen keine Geschwindigkeitslimitierung durch die Kristallisation vorliegt. Wenn die Reaktion eine Makrokinetik gemäß dem SCM-Modell aufweist, kommt es zu keiner Keimbildung aus der flüssigen Phase bzw. zu einer dies voraussetzenden Übersättigung.

5.4.2 Fehlerrechnung

Für die Leitfähigkeitsmeßtechnik, die aufgrund der höheren Genauigkeit hauptsächlich zum Einsatz kam, wurde eine Fehlerrechnung durchgeführt. In Bild 5-36 ist das Ergebnis einer exemplarischen Fehlerrechnung nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz dargestellt.

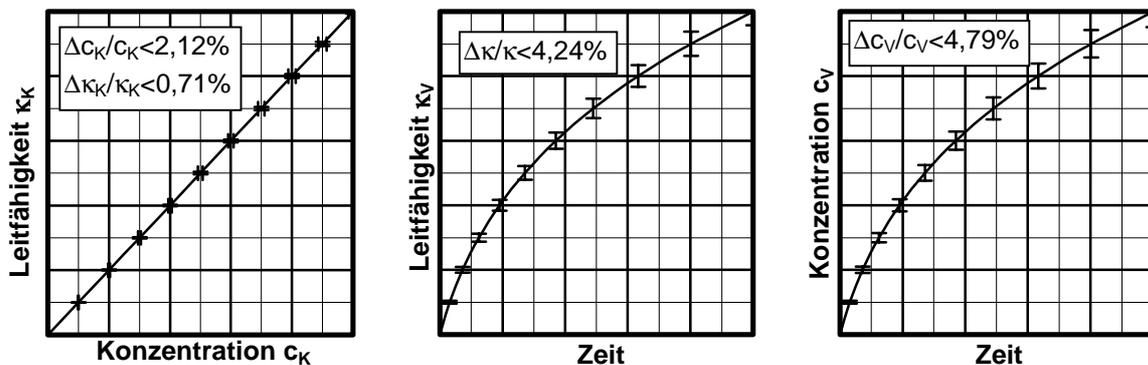


Bild 5-36: Fehler durch Fehlerfortpflanzung bei Kalibrierung, Versuch und Ergebnis

Eine typische Kalibrierkurve (Index K) ist in Bild 5-36 *links* dargestellt, vergleiche auch Bild 3-1. Sowohl die jeweils definiert angesetzte Konzentration c_K als auch die dabei gemessene Leitfähigkeit κ_K ist mit einem Fehler verbunden (1,5 bzw. 0,5%), der durch Normierung bereits geringfügig zunimmt. In Bild 5-36 ist in der Mitte ein zeitabhängiger Leitfähigkeitsverlauf dargestellt. Während die Zeitmessung, wie bereits angesprochen, als exakt betrachtet wird, ist die Leitfähigkeit κ_V im Versuch (Index V) mit einem Fehler von <3% verbunden, der durch Normierung ebenfalls größer wird (4,24%). Aus der normierten Kalibrierkurve ergibt sich ein Faktor F

$$F = \frac{c_K}{\kappa_K} \text{ mit dem relativen Fehler } \left| \frac{\Delta F}{F} \right| = \sqrt{\frac{\Delta \kappa_K}{\kappa_K} + \frac{\Delta c_K}{c_K}} \leq 2,24\% .$$

Die Multiplikation von F mit der fehlerbehafteten Leitfähigkeit κ_V ergibt die Konzentration c_V , dargestellt in Bild 5-36 *rechts*. Der relative Gesamtfehler für c_V ergibt sich aus der Fehlerrechnung zu

$$\left| \frac{\Delta c_V}{c_V} \right| = \sqrt{\frac{\Delta \kappa_V}{\kappa_V} + \frac{\Delta F}{F}} \leq 4,79\% .$$

Der sich insgesamt ergebene Fehler bei den experimentellen Untersuchungen wird folglich als <5% bei der Verwendung der Leitfähigkeitsmeßtechnik festgestellt. Für die Mikrowellenmeßtechnik liegt der Fehler bei <7,1%. Die Änderung der Versuchsergebnisse durch eine Parametervariation fällt in der Regel deutlich größer aus, was im Rahmen der Ergebnisdarstellung in Kap. 5 sichtbar wurde.

Eine Quantifizierung des festen Eduktes im festen Produkt kann allein basierend auf den Ergebnissen unter Verwendung der diskutierten Meßtechniken folglich nicht vorgenommen werden. Bei der Umsetzung von Borax wäre z.B. eine Analyse der Produktphase Borsäure hinsichtlich des Natriumgehaltes notwendig, um Aussagen über die eingeschlossene Eduktmenge treffen zu können. Der Einschluß von Natriumascorbat im festen Natriumsulfat könnte z.B. durch eine Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes quantifiziert werden.

Es kann aber von einer ausreichenden Genauigkeit gesprochen werden, um – wie einleitend angesprochen wurde – eine quantitative Diskussion des Gewichtes bzw. der Bedeutung der verschiedenen Einflußfakoren durchführen zu können.

6 Diskussion

Gegenstand der folgenden Diskussion ist zum einen die Anwendbarkeit von Modellen zur Beschreibung der Kinetik von *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen, zum anderen werden die unterschiedlichen Einflußgrößen hinsichtlich ihrer Bedeutung für eine gezielte Beeinflussung der Makrokinetik diskutiert und bewertet. Außerdem wird eine Methodik bzw. eine Art „Fahrplan“ angegeben, mit dem ein Stoffsystem hinsichtlich der Makrokinetik untersucht und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert werden kann.

6.1 Modellierung

Nachfolgend wird die Anwendung des SPM (*Shrinking Particle*)- und SCM (*Shrinking Core*)-Modells (siehe Kap. 2.2) auf Auflösungs- und Reaktionsprozesse sowie der Theorie zur reaktionsbedingten Verstärkung des Stofftransportes diskutiert. Außerdem wird die Modellierung von *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen angesprochen, bei denen keine Feststoffreaktion vorliegt.

6.1.1 Anwendung des SPM-Modells auf Auflösungsprozesse

Im Kapitel 2.2 wurde bereits die Analogie zwischen den Differentialgleichungen zur Beschreibung der Auflösungskinetik und des SPM-Modells deutlich.

Die Anwendung des SPM-Modells auf die Auflösung von Natriumascorbat bei 25 °C ist in Bild 6-1 dargestellt.

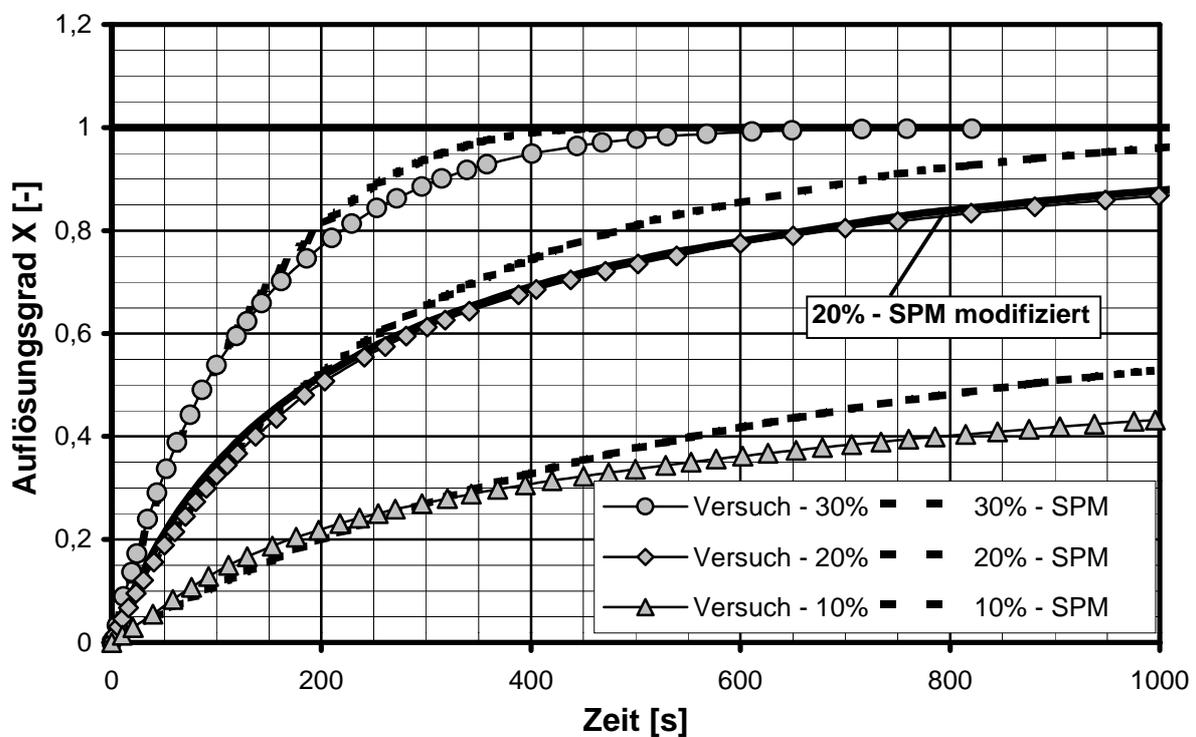


Bild 6-1: Auflösung von Natriumascorbat in Methanol mit 10, 20 und 30% Wasser bei 25 °C

Die gestrichelten Kurven entsprechen dem SPM-Modell (Gl. 2-4) mit der Löslichkeit als Triebkraft und dem aus der Steigung der Versuchskurven ermittelten Stoffübergangskoeffizienten als k -Wert (Limitierung durch den Filmwiderstand), siehe auch Bild 5-26. Die Abnahme der Partikelgröße und der Triebkraft mit der Zeit wurde berücksichtigt.

Es zeigt sich am Anfang der Auflösung (0 bis 200 s, siehe Bild 6-1) eine gute Anpassung an die Versuchsdaten. Mit zunehmendem Auflösungsgrad führt das SPM-Modell jedoch zu einer schnelleren Umsetzung.

Beispielhaft wurde für die Auflösung in Methanol mit 20 Gew.-% Wasser die Anwendung des SPM-Modells unter der Annahme vorgenommen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit

$$-\frac{dm_A}{dt} = k_L A(t) \cdot (c_A^* - c_A(t))^2 \quad (6-1)$$

proportional zum Quadrat der Triebkraft ist. Diese Modifizierung des Modells ermöglicht zwar eine sehr gute Regression der Versuchsdaten, siehe Bild 6-1, ist aber aufgrund der bekannten linearen Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Triebkraft (bei der Auflösung von Natriumascorbat in Methanol mit bis zu 40 Gew.-% Wasser, siehe Kap. 5.3.1.1) nicht sinnvoll.

Der Stoffübergangskoeffizient wurde zunächst als konstant angenommen. Die Berücksichtigung der Abhängigkeit des Stoffüberganges von der Partikelgröße im SPM-Modell würde die Diskrepanz zwischen Versuch und Modell jedoch noch erhöhen, siehe Kap. 6.2.1. Die gleiche Abweichung zwischen Versuch und Modell zeigt sich bei der Anwendung des SPM-Modells auf die Auflösung von Borax und Calciumcitrat.

Als mögliche Ursache, die hier wie ein systematischer Fehler wirkt, ist vor allem der Einfluß der Form und Oberflächenbeschaffenheit des aufzulösenden Feststoffes zu diskutieren. Eine anfangs höhere Auflösungsgeschwindigkeit ist grundsätzlich zu erwarten, wenn berücksichtigt wird, daß die Partikeln nicht – wie üblicherweise angenommen – eine perfekte (glatte) Oberfläche aufweisen und kugelförmig sind. Jede Abweichung von dieser Annahme hat eine real größere Oberfläche (im Mikromaßstab) zur Folge. Im Verlauf der Auflösung eines Partikels ist ein „Ausgleichen“ dieser Unebenheiten (Ecken und Kanten) der Oberfläche hin zu einem sich der Kugelform annähernden Partikel zu erwarten.

Tendenziell sind die realen Stoffübergangskoeffizienten aufgrund der real größeren Oberfläche am Anfang des Auflösungsprozesses folglich kleiner als die aus der Steigung ermittelten.

6.1.2 Anwendung des SPM-Modells auf *Fest-Flüssig-Reaktionen*

Das SPM-Modell kann auf Auflösungsprozesse angewandt werden, ist aber ursprünglich für Reaktionen von Feststoffen mit einem Fluid entwickelt worden.

Der oben als Stoffübergangskoeffizient interpretierte k -Wert setzt sich dann gemäß Gl. 2-4 aus einem Filmwiderstand und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zusammen. Der Filmwiderstand beschreibt dabei die Qualität der Diffusion des fluiden Reaktanden durch die Grenzschicht zur Partikeloberfläche. Eine physikalische Auflösung des Feststoffes wird ausgeschlossen und eine Produktschicht liegt nicht vor bzw. wirkt nicht limitierend.

Die durch das SPM-Modell beschriebene Makrokinetik wurde am ehesten bei der Umsetzung von Natriumascorbat in reinem Methanol und doppelter stöchiometrisch notwendiger Schwefelsäuremenge beobachtet. Analog zur Gl. 2-9 wurde der k -Wert als zusammengesetzt aus Film- und Reaktionswiderstand angenommen. In Bild 6-2 sind neben den Versuchskurven (dicke Linien) die Verläufe eingezeichnet, die sich bei Verwendung der aus der Steigung am Anfang ermittelten k -Werte für eine Reaktion 1. Ordnung mit dem SPM-Modell ergeben.

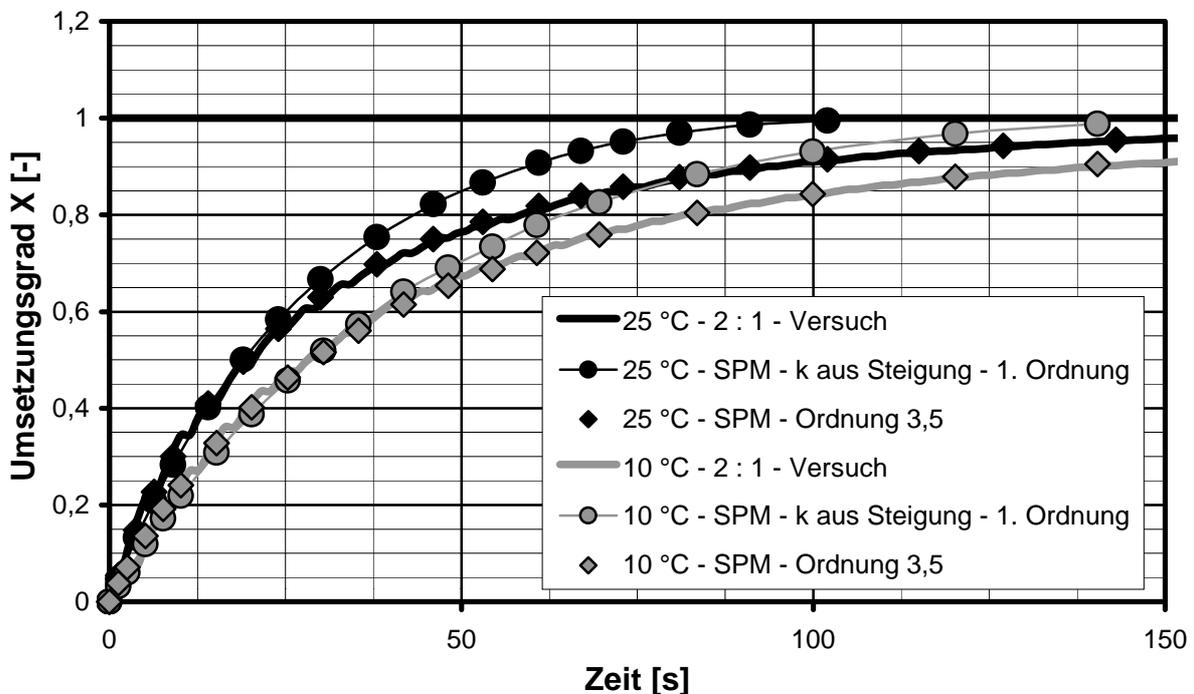


Bild 6-2: Reaktion von Natriumascorbat in Methanol (2:1) bei 10 und 25 °C

Für die Ermittlung der Steigung zu Beginn der Umsetzung wurde die Gl. 2-2 (SCM-Modell in differentieller Schreibweise) angewandt, die für den Zeitpunkt t_0 Gl. 2-4 (SPM-Modell) entspricht, da der Diffusionswiderstand durch die Produktschicht für $r_c=R$ gleich Null ist. Die sich aus der Verwendung des so ermittelten Gesamtwiderstandes mit dem SPM-Modell ergebenden Umsatzverläufe spiegeln erwartungsgemäß den Reaktionsverlauf zu Beginn der Reaktion (0 bis 40 s, siehe Bild 6-2) gut wider.

Eine bessere Regression ist durch die Annahme einer Reaktion höherer Ordnung möglich (Ordnung 3,5 - Bild 6-2), erscheint physikalisch aufgrund der bereits diskutierten Vermutung der zu Beginn real größeren Oberfläche aber nicht sinnvoll zu sein.

6.1.3 Anwendung des SCM-Modells

Auf die Versuche, die am ehesten mit der Makrokinetik von außen nach innen ab-reagierender Partikeln verbunden waren, wurde das SCM-Modell angewandt.

Für die Umsetzung von Natriumtetraborat zur Borsäure traf das am deutlichsten für die Reaktion von Borax mit reiner Propionsäure und die Reaktion des Anhydrates mit Propionsäure mit 25 Gew.-% Wasser zu. Die Anwendung des SCM-Modells ist hierbei in Form der Gl. 2-3 möglich, da die Propionsäure in deutlichem Überschuß vorlag und somit die in Kap. 2.2.1 aufgelisteten Voraussetzungen erfüllt sind.

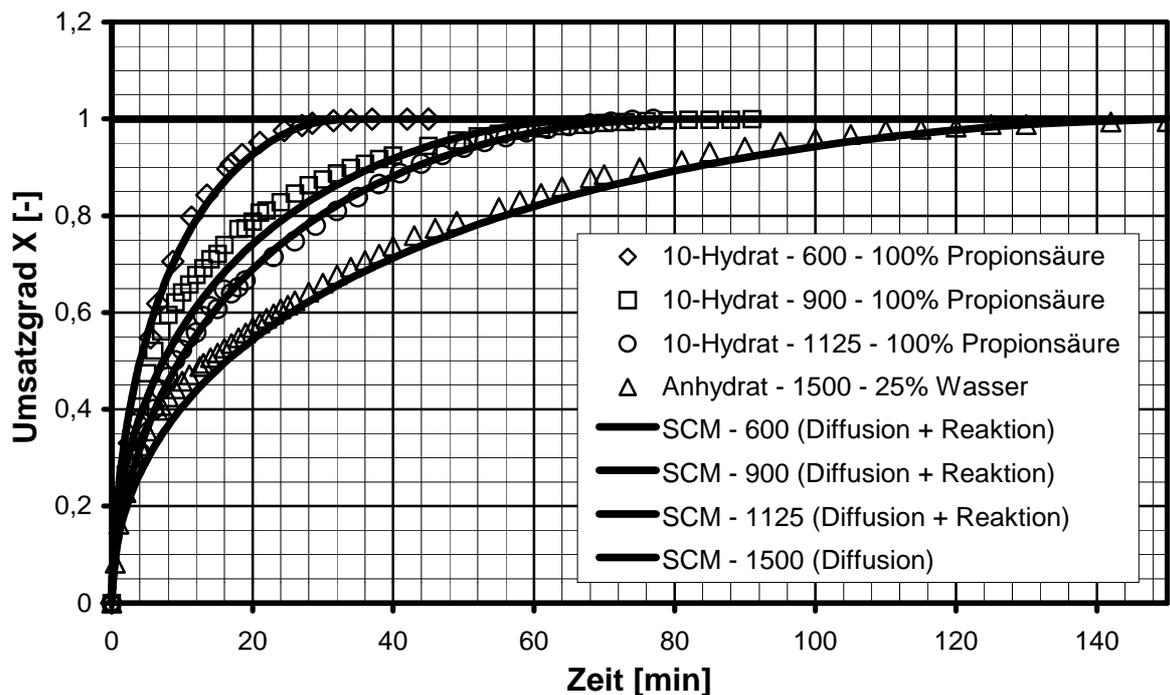


Bild 6-3: Anwendung des SCM-Modells auf die Umsetzung von Natriumtetraborat unterschiedlicher Partikelgröße (600-1500 μm) und Hydratstufe

Zum Vergleich zwischen Versuch und Modell sind in Bild 6-3 die Umsatzverläufe den entsprechenden Regressionen gegenübergestellt. Der Filmwiderstand wurde dabei aufgrund der Verwendung von reiner Propionsäure bzw. geringer Wasserkonzentration vernachlässigt. Für die Umsetzung ergeben sich effektive Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von $2,4$ bis $4,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tab. 6-1: Vergleich von effektiven Diffusionskoeffizienten

Stoffsystem	$D_{\text{eff}} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
Umsetzung von Borax zu Borsäure	eigene Versuche: $2,4$ bis $4,3 \cdot 10^{-12}$ [Nez96]: 2 bis $5,7 \cdot 10^{-11}$
Umsetzung von CaSO_4 zu CaCO_3	[Cor68]: $1,9 \cdot 10^{-11}$
Umsetzung von ZnO mit DTPS	[Dim96]: $1,3 \cdot 10^{-11}$ bis $7,6 \cdot 10^{-13}$

Zum Vergleich sind in Tab. 6-1 aus der Literatur entnommene Werte für effektive Diffusionskoeffizienten aufgelistet, die ebenfalls aus der Anwendung des SCM-

Modells gewonnen wurden. Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten sind mit den aus der Literatur bekannten Werten vergleichbar (Tab. 6-1) und liegen im typischen Größenbereich, der für Porendiffusion zu erwarten ist.

Während Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten ca. $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ betragen [Nie80], sind Diffusionskoeffizienten porenfreier Feststoffe deutlich kleiner und liegen entsprechend der unterschiedlichen Struktur der Stoffe zwischen 10^{-15} und $10^{-30} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Wei93].

Es ist eine gute Regression der Versuchsdaten durch das SCM-Modell (Bild 6-3) möglich. Die Umsetzung des Anhydrates (1500 μm Partikeln) wird am besten durch die Regression mit Limitierung durch die Produktschicht beschrieben.

Für die Umsetzung von Natriumascorbat mit Schwefelsäure erscheint die Anwendung des SCM-Modell nur für den Extremfall der Reaktion (2:1) in Methanol mit 10 Gew.-% Wasser bei 10°C als sinnvoll.

- Bei niedrigerer Schwefelsäurekonzentration und höheren Wassergehalten (und auch reinem Methanol) kommt es vor der Oberflächenblockierung zu einer anfänglichen Dominierung durch die Auflösung.

Es ergibt sich aus der Regression durch die Gl. 2-2 (Berücksichtigung der zeitabhängigen Konzentration) ein effektiver Diffusionskoeffizient von ca. $4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dieser Wert erscheint zu klein im Vergleich mit Literaturwerten und den Werten, die für die Umsetzung von Borax ermittelt wurden (Tab. 6-1). Die Größenordnung entspricht eher der Diffusion in Flüssigkeiten, was z.B. mit einer hohen Porosität der Produktschicht resultierend aus einem dendritischem Schichtwachstum zu erklären wäre.

Alle weiteren Reaktionen (Umsetzung von Borax und Natriumascorbat), die zwar augenscheinlich mit der Ausbildung einer Produktschicht einhergehen, sind nicht mit dem SCM-Modell in Korrelation zu bringen, was bereits der Art des Verlaufes der Umsetzungskurven zu entnehmen ist.

Der Grund hierfür ist vor allem die häufig nicht erfüllte Voraussetzung, daß sich der feste Reaktand im Reaktionsmedium nicht löst. Tatsächlich kommt es aufgrund der endlichen Löslichkeit zu einer zunächst schnellen Reaktion, wobei angenommen werden kann, daß der aufgelöste Feststoff auch momentan umgesetzt wird. Dieser erste Abschnitt vor der erst später einsetzenden Limitierung durch die Produktschicht(-bildung) ist vermutlich noch gekennzeichnet durch eine reaktionsbedingte Verstärkung des Stofftransportes.

Eine optimale Regression der Versuchskurven ist mit mathematischen Ansätzen möglich (z.B. Avrami-Erofeev- und Prout-Tompkins-Gleichung), die auch in der Lage sind, den anfänglich sehr steilen Anstieg gefolgt von einer sehr langen Dauer bis zur vollständigen Umsetzung abzubilden. Der physikalische Hintergrund der Modelle steht dann aber in der Regel in keinem Zusammenhang mit dem ablaufenden Prozess.

Für die Umsetzung von Natriumascorbat wurde für die unterschiedlichen Wassergehalte, Temperaturen und stöchiometrischen Verhältnisse ein k-Wert im Sinne eines

Gesamtwiderstandes für den Beginn der Umsetzung mittels der Gl. 2-2 aus der Anfangssteigung bestimmt. Die so ermittelten Daten sind im Anhang in Tab. A-1 aufgelistet. Die Schwefelsäurekonzentration wurde als Triebkraft verwendet.

Auffallend ist, daß die k -Werte für die Umsetzung bei doppelter stöchiometrisch notwendiger Schwefelsäuremenge kleiner sind als die bei der Reaktion mit stöchiometrischem Verhältnis der Reaktanden.

Eine hohe Schwefelsäurekonzentration führt offensichtlich zu einer, wenn auch teilweise nicht sichtbaren, Oberflächenblockierung bzw. zu einer dichteren Schicht. Der Einfluß der gebildeten Hydratphase des festen Nebenproduktes ist hierbei ebenfalls zu diskutieren, siehe Kap. 6.2.5.

6.1.4 Anwendung der Theorie zur reaktionsbedingten Verstärkung des Stofftransportes

Bei der Auflösung von Calciumcitrat wurden Stoffübergangskoeffizienten ermittelt, die unter der Annahme von $Sh=2$ (sehr kleine Partikeln) zu deutlich zu kleinen Diffusionskoeffizienten (für Diffusion in Flüssigkeiten) führen, siehe Tab. 5-2. Der Grund hierfür liegt in der vermutlich vorliegenden Limitierung der Auflösung durch den Ausbauschnitt. Folglich kann sich der Diffusionskoeffizient in diesem Fall nicht aus dem Stoffübergangskoeffizienten ableiten lassen und der berechnete k -Wert entspricht eher einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Ausbauschnitt.

Das Ableiten der Größenordnung des Diffusionskoeffizienten aus der angenommenen Sh -Zahl erscheint sinnvoll, um festzustellen, ob die Auflösung einer Substanz durch den Stofftransport oder Oberflächenvorgänge limitiert wird bzw. ob in Abhängigkeit von der Triebkraft ein Übergang von einem Mechanismus zum anderen stattfindet, vergleiche z.B. [Chr84].

Als Folge des vermeintlichen, zu kleinen Diffusionskoeffizienten ergeben sich aus der Anwendung der Theorie der reaktionsbedingten Verstärkung des Stofftransportes sehr viel kleinere Verstärkungsfaktoren als die Experimente dazu zeigen, siehe Kap. 5.1.2. Für größere Diffusionskoeffizienten würden sich größere Ha -Zahlen bzw. entsprechende Verstärkungsfaktoren ergeben, vergleiche Kap. 2.2.4 und Gl. 2-22. Für den Fall, daß eine Oberflächenreaktion vorliegt bzw. limitierend wirkt, ist die Ha -Zahl allerdings nicht mehr definiert.

Ein weiteres Problem ist in der häufig vorliegenden Unzugänglichkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu sehen. Dieses Defizit wird auch im Bereich der Diskussion von homogenen Reaktionsfällungen angesprochen [Schu98].

Die Bestimmung von Verstärkungsfaktoren aus den Steigungen von experimentell ermittelten Auflösungs- und Umsatzkurven, wie es in der Literatur [z.B. And98b, Hag94, Mar61, Mar63] häufig anzutreffen ist, ermöglicht eine sehr deutliche Darstellung der Effektivität einer Parametervariation.

In Bild 6-4 ist für die Umsetzung von Calciumcitrat der Einfluß der CS-Konzentration auf die Verstärkung des Stofftransportes mit Reaktion dargestellt. In Bild A-1 im An-

hang ist zusätzlich der Einfluß auf die reine Auflösung dargestellt. Hierzu wurden die Verstärkungsfaktoren zum einen durch das Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten

$$R_A(\text{CS})/R_A|_{\text{CS}=0} \quad (6-2)$$

und zum anderen durch das Verhältnis der ebenfalls aus der Steigung der Kurven ermittelten Geschwindigkeitskonstanten

$$k(\text{CS})/k|_{\text{CS}=0} \quad (6-3)$$

bestimmt. Für die aus der Steigung zu berechnenden Geschwindigkeitskonstanten notwendige Triebkraft wurde die jeweilige Löslichkeit verwendet, die von der CS-Konzentration abhängt.

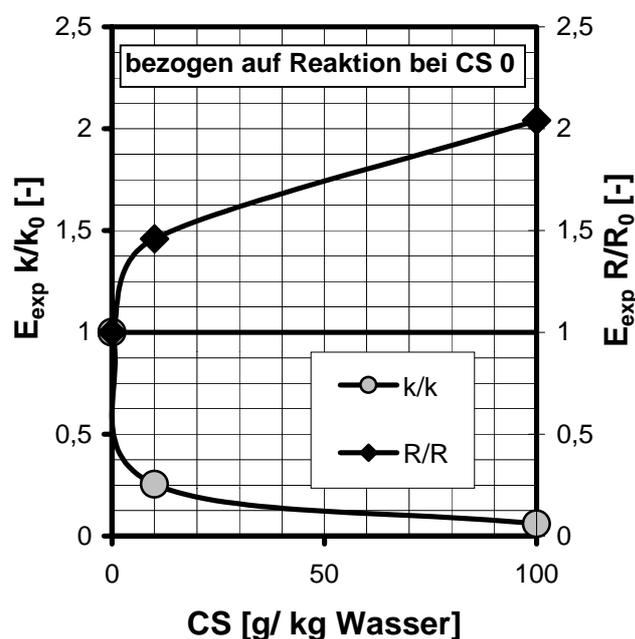


Bild 6-4: Verstärkungsfaktoren bei der Umsetzung von Calciumcitrat bei 25 °C

Einbeziehung der Löslichkeit in die Betrachtung. Anhand der Kurven in Bild 6-4 wird deutlich, daß die Verstärkung der Umsetzung, berechnet aus den Geschwindigkeitskonstanten, unterproportional zur Löslichkeit ist, was sich in Werten für $E < 1$ äußert. Die bei CS-Vorlage erhöhte Löslichkeit hat also einen verstärkenden Einfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit, der aber deutlich geringer ist, als bei der reinen Auflösung, vergleiche Tab. 5-4.

In Bild 6-5 ist der Temperatureinfluß auf den Verstärkungsfaktor bei der Auflösung bzw. Umsetzung von Calciumcitrat bezogen auf die jeweilige Umsetzung bei 10 °C dargestellt. Die CS-Konzentration für die Kurven in Bild 6-5 ist jeweils konstant, womit die Verstärkungsfaktoren unabhängig davon sind, ob die Auflösungsgeschwindigkeit oder der zugehörige k-Wert verwendet werden.

In Bild 6-4 ist zu erkennen, daß die chemische Auflösungsgeschwindigkeit durch CS-Vorlage verstärkt wird. Bezogen auf die Reaktion ohne CS (CS 0) findet aber nur eine Verdoppelung der Umsetzungsgeschwindigkeit bei CS 100 statt.

Die reine Auflösung wird um den Faktor 21 verstärkt, siehe Bild A-1. Wie schon in Kap. 5.1.2 bemerkt wurde, verhält sich die Verstärkung der Auflösung annähernd proportional zur Löslichkeit bei diesem Stoffsystem.

Die Verwendung der Geschwindigkeitskonstanten zur Berechnung der Verstärkungsfaktoren erlaubt eine

Durch die Verwendung von Verstärkungsfaktoren wird der Temperatureinfluß direkt sichtbar, was bei der Verwendung von Arrhenius-Diagrammen (Bild 5-5 und 5-27) nicht der Fall ist.

Um für die Umsetzung von Natriumascorbat mit Schwefelsäure den Vergleich zwischen Auflösung und Reaktion im Sinne von Verstärkungsfaktoren zu ermöglichen, wurden die k -Werte für die Reaktion ebenfalls mit der Löslichkeit als Triebkraft berechnet. Dadurch kommt es zu einem abnehmenden k -Wert mit zunehmendem Wassergehalt, während bei der Verwendung der Schwefelsäurekonzentration als Triebkraft praktisch eine Unabhängigkeit vom Wassergehalt vorliegt. Die so ermittelten k -Werte sind im Anhang in Tab. A-2 aufgelistet.

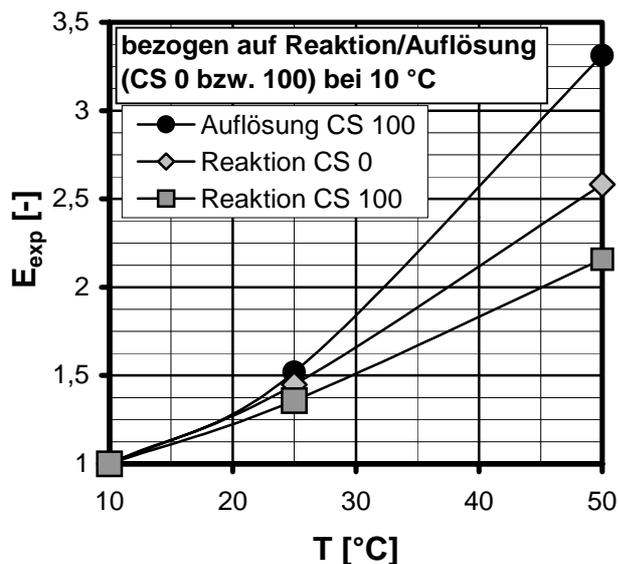


Bild 6-5: Verstärkungsfaktoren bei der Umsetzung von Calciumcitrat bei CS 0 bzw. 100

- Die Anwendung der Theorie zur reaktionsbedingten Verstärkung des Stofftransportes ist eigentlich nur dann gerechtfertigt, wenn eine Limitierung durch die Auflösung vorliegt.
- Es zeigt sich aber, daß durch Verstärkungsfaktoren eine sehr deutliche Abschätzung der Bedeutung von Einflußfaktoren ermöglicht wird.

6.1.5 Modellierung von *Fest-Flüssig-Reaktionskristallisationen*

Werden *Fest-Flüssig-Reaktionskristallisationen* durch eine Feststoffreaktion dominiert, kann der eigentliche Kristallisationschritt vernachlässigt werden und eine Modellierung kann z.B. durch das SCM-Modell erfolgen. Sobald aber eine endliche Löslichkeit des festen Reaktanden im Reaktionsmedium vorliegt, ist von einer parallel zur Feststoffreaktion stattfindenden Kristallisation des festen (Neben-)produktes auszugehen.

Für den Fall, daß die Feststoffreaktion zu vernachlässigen ist, kann eine Modellierung durchgeführt werden, die lediglich die Vorgänge der Auflösung, der homoge-

Während es bei der Verwendung der Löslichkeit als Triebkraft zu Verstärkungsfaktoren $E < 1$ bei 50 °C kommt, ergeben sich bei Verwendung der Schwefelsäurekonzentration als Triebkraft ausschließlich Verstärkungsfaktoren $E > 1$, vergleiche Bild A-2 und A-3 im Anhang. Real liegt zwar eine Beschleunigung des Prozesses durch die Reaktion vor (bezogen auf die reine Auflösung, siehe auch Kap. 6.2.3), die mit der Temperatur stärker steigende Löslichkeit, verbunden mit kleineren k -Werten, verringert jedoch den Verstärkungsfaktor deutlich.

nen Reaktion in der Fluidphase sowie der Keimbildung und des Kristallwachstums berücksichtigt. Die einzelnen Teilschritte können durch Differentialgleichungen ausgedrückt werden, die simultan mit den damit gekoppelten Gleichungen der Massen-, Energie- und Populationsbilanz gelöst werden müssen.

In der Literatur gibt es verschiedene Beispiele zur erfolgreichen Modellierung auf diesem Wege, vergleiche Kap. 2.4. Kommerzielle Programme, die speziell zur Modellierung von Kristallisationsprozessen geeignet sind, ermöglichen weiterhin eine umfangreiche Erweiterung hinsichtlich verschiedenster Fragestellungen durch die Implementierung weiterer Gleichungen bzw. Abhängigkeiten [Wul99].

6.2 Diskussion der Einflußfaktoren auf die (Makro-)kinetik von Fest-Flüssig-Reaktionskristallisationen

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit wird im folgenden die Bedeutung der einzelnen Einflußgrößen diskutiert.

6.2.1 Partikelgröße

Dem Partikeldurchmesser d_p des festen Reaktanden kommt eine hohe Bedeutung zu, da er direkt folgende Größen beeinflusst:

- Oberfläche,
- Stoffübergang,
- Produktschichtdicke.

Die für die Auflösung bzw. Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche einer gegebenen Masse kugelförmiger Partikeln

$$A = \frac{6m}{\rho \cdot d_p} \quad (6-4)$$

ist umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser. Erwartungsgemäß dauern die

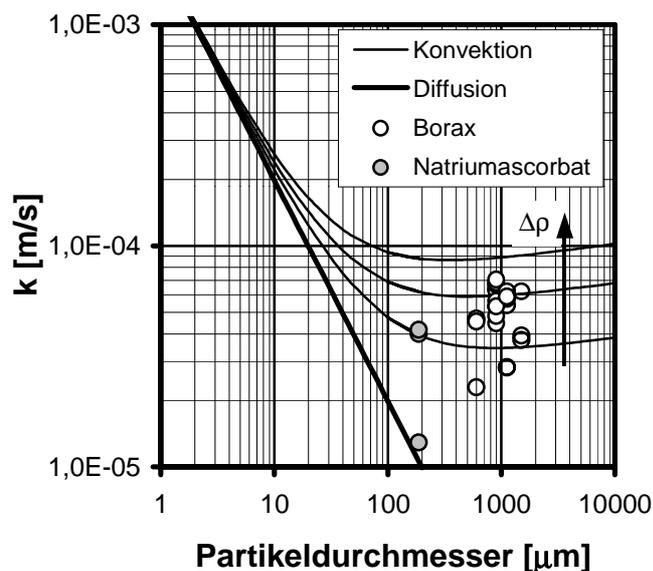


Bild 6-6: Stoffübergangskoeffizient als Funktion der Partikelgröße

Prozesse bei großen Partikeln deutlich länger, was anhand der Auflösung bzw. Umsetzung von Borax und Natriumascorbat in Kap. 5 gezeigt wurde.

Neben der Oberfläche beeinflusst auch der Stoffübergang die Dauer und Geschwindigkeit der Prozesse. Mit dem Stoffübergang ist hier sowohl der Auflösungsprozess bzw. der Abtransport des gelösten Feststoffes in den Kern der Lösung als auch der Übergang des fluiden Reaktanden zum Partikel bei einer

Feststoffreaktion gemeint.

In Kap. 2.2.3.3 wurde bereits die Definition der Sh -Zahl sowie die prinzipielle Struktur der Gleichungen für die Sh -Zahl als Funktion der Re - und Sc -Zahl angegeben. Aus diesen Gleichungen läßt sich ableiten, daß es minimale Werte für den Stoffübergangskoeffizienten zur Beschreibung des reinen Diffusionsprozesses gibt (Gl. 2-15). In diesem Fall ist der Stoffübergang ebenfalls umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser, wodurch eine Verstärkung zusätzlich zur Wirkung durch die größere Oberfläche stattfindet.

Größere Stoffübergangskoeffizienten ergeben sich bei konvektiven Verhältnissen, wobei die Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser deutlich geringer sein kann. In Bild 6-6 ist der Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für einen Diffusionskoeffizienten von $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ einerseits für Diffusion und andererseits für Konvektion dargestellt. Zusätzlich sind eigene ermittelte Werte für die Auflösung von Borax und Natriumascorbat eingetragen.

Für die Darstellung der Konvektion wurde eine Gleichung für die Sh -Zahl mit typischen Werten für die Konstanten verwendet ($C=0,72$; $m=1/2$; $n=1/3$ [Dor84]), vergleiche Gl. 2-17. Für die Berechnung der Relativgeschwindigkeit w für die Re -Zahl (Gl. 2-18) wurde ein Ansatz für das Übergangsgebiet von $0,5 < Re < 500$ ($w \sim d^{1,14}$ [Dor84]) verwendet.

Mit größerem Dichteunterschied $\Delta\rho$ zwischen Partikel und Fluid ergeben sich größere Stoffübergangskoeffizienten, siehe Bild 6-6. Während der Stoffübergangskoeffizient mit zunehmendem Partikeldurchmesser zunächst abnimmt, ist bei konvektiven Verhältnissen auch eine erneute Zunahme möglich. Das konnte bei der Auflösung von Borax ebenfalls beobachtet werden, siehe Bild 5-8. Bei turbulenten Verhältnissen ($Re > 500$) wird davon ausgegangen, daß der Stoffübergang unabhängig vom Partikeldurchmesser ist [Dor84b, Vau94].

Obwohl der Stoffübergangskoeffizient bei konvektiven Verhältnissen mit kleineren Partikeln auch kleiner sein kann, wird der insgesamt beschleunigende Effekt durch die größere Oberfläche nicht kompensiert.

Wenn keine Limitierung durch den Stoffübergang stattfindet, beeinflußt der Partikeldurchmesser dennoch die Reaktion und die Produktschichtdicke. In Tab. A-3 im Anhang ist in Anlehnung an *LEVENSPIEL* [Lev99] die Abhängigkeit der Dauer bis zur vollständigen Auflösung bzw. Umsetzung vom Partikeldurchmesser für die verschiedenen Fälle des SPM- und SCM-Modells aufgelistet. Zusätzlich sind in Bild A-4 und Bild A-5 die Umsatzverläufe und in Bild A-6 die zeitliche Partikelgrößenabnahme (Radius des Kernes beim SCM- bzw. Partikelradius beim SPM-Modell) normiert auf die Gesamtdauer τ dargestellt, siehe Anhang.

6.2.1.1 Fazit

Prinzipiell bewirkt eine Verringerung des Partikeldurchmessers bei *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen eine Verkürzung der Dauer bis zur vollständigen Auflösung

bzw. Umsetzung. Speziell den z.T. sehr langen Prozeßzeiten durch eine Produktschicht(-bildung) wird durch kleinere Partikeln erheblich entgegen gewirkt, da die limitierende Wirkung verhindert wird bzw. diese erst später einsetzt. Bei der Umsetzung von Natriumascorbat (Bild 5-32) bei variierendem Partikeldurchmesser wurde gezeigt, daß die Reaktion zunächst nur von der Partikelgröße abhängt und nicht vom Wassergehalt im Methanol. Bei kleineren Partikeln setzt die Limitierung durch die Produktschicht aber erst deutlich später ein, Kap. 5.3.2.3, was auch am Beispiel der Umsetzung von Borax gezeigt werden konnte (Bild 5-19).

Für die mit einer Produktschichtbildung verbundenen Reaktionen von Borax wurde bei der Anwendung des SCM-Modells der prinzipielle Einfluß des Partikeldurchmessers bestätigt (Bild 6-3).

6.2.2 Temperatur

Zur Bewertung des Temperatureinflusses wurde aus den k-Werten, die aus den Anfangssteigungen der Auflösungs- und Umsatzverläufe bestimmt wurden, die Aktivierungsenergien nach Arrhenius berechnet.

Für die Umsetzung von Calciumcitrat zeigt sich ein geringerer Temperatureinfluß als für die Auflösung, was sich in den Aktivierungsenergien widerspiegelt (Kap. 5.1.2). Bei den höheren Löslichkeiten (CS 100) findet eine geringere Verstärkung statt, was im Einklang mit der Theorie steht, wonach die Verstärkung umgekehrt proportional zum Stoffübergang ist (Kap. 2.2.4). Eine Übersicht über die ermittelten Aktivierungsenergien ist in Tab. A-4 im Anhang gegeben.

Bei der Umsetzung von Natriumascorbat ist ebenfalls nur ein geringer Temperatureinfluß zu verzeichnen, während die Auflösung mit deutlich höheren Aktivierungsenergien verbunden ist.

Diese Zusammenhänge sind auch durch Verstärkungsfaktoren darstellbar. In Bild 6-5 wurde gezeigt, daß eine Erhöhung der Temperatur von 10 auf 50 °C lediglich eine ca. 2 bis 2,5fache Umsetzungsgeschwindigkeit von Calciumcitrat zur Folge hat, während die Auflösung um den Faktor 3,5 verstärkt wird. Die Auflösungsgeschwindigkeit von Natriumascorbat wird bei dieser Temperaturänderung sogar um den Faktor 8 erhöht, während die Verstärkung der Reaktion $E < 2$ ist, vergleiche Bild A-3.

Die Verstärkung durch eine Temperaturerhöhung ist bei der Umsetzung von Natriumascorbat in etwa proportional zur damit verbundenen Löslichkeitserhöhung. Bei der Umsetzung von Calciumcitrat findet eine Zunahme in dem betrachteten Temperaturbereich von 10 bis 50 °C statt, obwohl damit eine Abnahme der Löslichkeit verbunden ist.

Die ermittelten Verstärkungsfaktoren und Aktivierungsenergien sind nur in der Lage, den Temperatureinfluß auf den Beginn der Umsetzung zu beschreiben, da die zugrunde liegenden k-Werte aus den Anfangssteigungen ermittelt wurden. Es handelt sich außerdem um sogenannte effektive Aktivierungsenergien, da keine weitere Aufschlüsselung in die Teilschritte vorgenommen wurde.

Was die Umsetzung von Natriumascorbat betrifft, zeichnet sich ein Temperatureinfluß vor allem auch auf den späteren Verlauf der Umsetzung ab, vergleiche Bild 5-33, was im Rahmen der Diskussion des Einflusses durch die Hydratstufe des Produktes angesprochen wird (Kap. 6.2.5).

Aus der Literatur sind Größenordnungen für Aktivierungsenergien bekannt [Bae92, Mul93, Mül98], die es ermöglichen, eine Charakterisierung hinsichtlich des limitierenden Schrittes vorzunehmen.

- Die Aktivierungsenergie der Diffusion beträgt ca. $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ unter der Annahme, daß nur ein geringfügiger Temperatureinfluß auf die fluiddynamische Grenzschichtdicke vorliegt und der Stoffübergangskoeffizient folglich durch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ($D \sim T^{1,5}$ bzw. $k \sim T^{1,5}$ [Bae92]) bestimmt wird.
- Für diffusionslimitierte Prozesse liegen typische Aktivierungsenergien im Bereich von 5 bis $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, während durch Reaktion limitierte Prozesse deutlich höhere Werte von 30 bis $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen (typisch sind Werte um ca. $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Die Schwierigkeit der Einordnung von ermittelten Aktivierungsenergien besteht darin, daß die effektive Aktivierungsenergie z.B. bei vorliegender Limitierung durch Porendiffusion prinzipiell deutlich kleiner ist als die Aktivierungsenergie der eigentlichen Reaktion [Lev99].

6.2.2.1 Fazit

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionssystemen kann davon ausgegangen werden, daß die Porendiffusion in den meisten Fällen einen Einfluß hat bzw. limitierend wirkt, was letztlich zu einem verhältnismäßig geringen Temperatureinfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit führt. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und der Temperaturabhängigkeit der heterogenen Reaktion kann nicht gesehen werden. Allerdings ist ein verbesserter Stofftransport bereits bei der reinen Auflösung – der bei höheren Temperaturen sowohl bei Natriumascorbat als auch bei Calciumcitrat vorliegt – auch mit einer schnelleren Umsetzung verbunden.

Hinsichtlich der gezielten Veränderung der Makrokinetik ist es nicht einfach, ausgehend von einer Bezugstemperatur eine Temperaturerhöhung oder -absenkung zur Verhinderung einer Oberflächenblockierung zu empfehlen. Die entstehende Produktphase – und deren temperaturabhängige Löslichkeit und z.B. Neigung zur Hydratbildung – hat einen erheblichen Einfluß (Kap. 6.2.5) auf die Produktschicht(-bildung).

Generell ist bei höheren Temperaturen von einem besseren Stofftransport auszugehen, was sich positiv im Sinne der Vermeidung einer Produktschicht auswirkt. Dem entgegen wirkt allerdings die bei Temperaturerhöhung in der Regel sehr stark zunehmende eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit. Aus den Ausführungen zum Stofftransport mit chemischer Reaktion (Kap. 2.2.4) mit der *Ha*-Zahl als kennzeichnende

Größe, wurde bereits das komplizierte Zusammenspiel zwischen Diffusions-, Stoffübergangskoeffizient, Löslichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit deutlich, vergleiche Gl. 2-22. Eine allgemeingültige, vom Stoffsystem unabhängige Aussage bezüglich der Beeinflussung der Makrokinetik durch die Temperatur kann nicht gemacht werden, da alle angesprochenen Faktoren mehr oder weniger stark von der Temperatur abhängen.

6.2.3 Druck

Der Einfluß des Druckes auf die Kinetik einer *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisation wurde in dieser Arbeit nicht untersucht.

Erst bei sehr großen Druckänderungen ist von einem nennenswerten Einfluß auszugehen. Die Löslichkeit von Feststoffen in Flüssigkeiten nimmt z.B. mit zunehmendem Druck ab.

Interessant könnte in diesem Zusammenhang das Arbeiten mit überkritischen Fluiden sein, die bekanntlich ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen, wie z.B. stark erhöhte Löslichkeiten bezüglich bestimmter Stoffe. Zusätzlich bewirken dabei bereits relativ kleine Druckänderungen deutliche Löslichkeitsänderungen, was im Bereich der Kristallisation genutzt wird [Mul93].

6.2.4 Konzentration

Als besonders interessant erscheint es, gezielt ein (Neben-)produkt im Sinne eines Additives zur Intensivierung bzw. Beschleunigung einer *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisation einzusetzen, durch das z.B. die Löslichkeit des festen Reaktanden erhöht wird. Dadurch wird es vermieden, prinzipiell unerwünschte Fremdstoffe in ein System einzubringen. Durch die Konzentration des fluiden Reaktanden ist ebenfalls eine Einflußnahme möglich.

6.2.4.1 Erhöhung der Löslichkeit

Anhand der Auflösung und Reaktion von Calciumcitrat konnte der Einfluß von vorgelegter CS gezeigt werden, der sich im wesentlichen in einer Löslichkeitserhöhung ausdrückt. Das gleiche trifft auf die Umsetzung von Borax zu, bei der eine Veränderung der Makrokinetik durch vorgelegtes Wasser in der Propionsäure erreicht wurde. Dadurch wurde im Prinzip überhaupt erst der Teilschritt der physikalischen Auflösung eingeführt.

Eine Hemmung der Produktschichtbildung wurde auch durch die Variation der Lösungsmittelzusammensetzung *Methanol-Wasser* bei der Umsetzung von Natriumascorbat erreicht. Dabei zeigte sich eine weitgehende Unabhängigkeit der lediglich den Anfang der Umsetzung beschreibenden Stoffübergangskoeffizienten vom Wassergehalt. Die Oberflächenblockierung setzt bei höheren Wassergehalten jedoch deutlich später ein, was auf die Erhöhung der Löslichkeit von Natriumsulfat zurückzuführen ist.

Weitere Beispiele zur erfolgreichen Veränderung der Makrokinetik durch gezielte Änderung der Löslichkeit wurden bereits in Kap. 4.2 vorgestellt.

6.2.4.2 Konzentration des fluiden Reaktanden

Der Einfluß der Konzentration des fluiden Reaktanden auf die (Makro-)kinetik wurde anhand der Umsetzung von Borax bei konstantem Verhältnis von Borax zu Wasser untersucht, siehe Bild 5-10 und 5-11. Ab einem kritischen Propionsäuregehalt, der ca. der 3fachen stöchiometrisch notwendigen Menge zur Umsetzung der verwendeten Boraxmasse entspricht, konnte keine weitere reaktionsbedingte Verstärkung des Stofftransportes (Zunahme der Steigung der Auflösungs- bzw. Umsatzverläufe) festgestellt werden. Während bei geringen Propionsäurekonzentrationen die Auflösung dominiert, wirkt ab einem kritischen Wert die Produktschicht, d.h. die Porendiffusion, limitierend. Im Gegenzug kommt es, wie bereits gesagt wurde, bei konstantem Verhältnis von Borax zu Propionsäure mit zunehmendem Wassergehalt in der Propionsäure zur Veränderung der Makrokinetik in Richtung dominierender Auflösung.

Durch die Variation der Schwefelsäurekonzentration bei der Umsetzung von Natriumascorbat in reinem Methanol wurde die Produktschichtbildung durch die veränderte Löslichkeit von Natriumsulfat reduziert bzw. verhindert (Kap. 5.3.2.1 und Kap. 6.2.5). Bei höheren Wassergehalten und zunehmender Schwefelsäurekonzentration kommt es immer später zur Limitierung durch eine Oberflächenblockierung, siehe auch Kap. 4.2.2.

Es scheint einen Bereich der Konzentration des fluiden Reaktanden zu geben, in dem eine maximale Neigung zur Oberflächenblockierung vorliegt:

- Bei geringen Konzentrationen (langsame Reaktion) kommt es tendenziell nicht zur Limitierung durch die Diffusion durch die Produktschicht.
- Bei hohen Konzentrationen wiederum kann es zu einem aus dem Gebiet der Kristallisation bekannten dendritischen Aufbau der Produktschicht kommen.

Eine solche Produktschicht ist in der Regel verbunden mit einem relativ großen Porenvolumen und großen Porendurchmessern, was sich entsprechend positiv auf den Stofftransport durch die Poren auswirkt.

6.2.4.3 Fazit

Der Möglichkeit zur gezielten Beeinflussung der Makrokinetik durch Veränderung der Auflösungs- bzw. Reaktionsgeschwindigkeit kommt eine hohe Bedeutung zu. Bei den untersuchten Reaktionssystemen führt eine Erhöhung der Löslichkeit zu einer Aufhebung der Limitierung durch die Oberflächenblockierung bzw. der Porendiffusion.

6.2.5 Solvatstufe der beteiligten Feststoffphasen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl ein Einfluß der Hydratstufe des Eduktes als auch des Produktes auf die (Makro-)kinetik festgestellt. Die Diskussion wird abschließend auf der Basis der Erkenntnisse aus der Verwendung von Hydraten ge-

führt. Deshalb wird im folgenden nur noch von Hydraten gesprochen, wobei von einer prinzipiellen Übertragbarkeit auf Solvate ausgegangen wird.

6.2.5.1 Edukt

Im Rahmen der Diskussion der Kinetik von *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen ist die Phasentransformation von Stoffen, die Hydrate bilden, von geringerem Interesse, da der sich auflösende Stoff in der Lösung „verbraucht“ wird. Entscheidend ist aber, daß die Auflösungsgeschwindigkeit bzw. Löslichkeit stark von der Stabilität der möglichen Hydratstufen eines Stoffes abhängt (Kap. 2.3), vergleiche Bild 5-6. Anhand der Hydratstufen von Natriumtetraborat wurde das für die reine Auflösung gezeigt, siehe Kap. 5.2.1.

Bei der Umsetzung mit Propionsäure zeigen sich in Abhängigkeit vom Wassergehalt bei Verwendung des 10-Hydrates stark unterschiedliche Umsatzverläufe (Kap. 5.2.2.2). Die im weiteren vorgenommene Variation der Hydratstufe bei konstantem Wassergehalt verdeutlicht den wesentlichen Einfluß des Wassergehaltes bzw. der Wasseraktivität in dem Reaktionsmedium und der Feststoffphase auf die Umsatzverläufe. Es ist davon auszugehen, daß der erste Teil der Umsetzung mit zunehmendem Wassergehalt der Propionsäure von dem Auflösungsschritt dominiert wird, der direkt von der Stabilität der unterschiedlichen Hydratstufen abhängt.

Der vermutete Einfluß der Propionsäure auf die Stabilität der Natriumtetraborat-Hydrate kann anhand eines ternären Löslichkeitsdiagrammes erläutert werden, siehe Bild 6-7 und vergleiche Bild 2-9. Die Propionsäure entspricht hier dem nichtwäßrigen Lösungsmittel.

Bild 6-7 soll dazu dienen, die vorhandene Komplexität zu skizzieren, wobei es sich lediglich um die qualitative Veranschaulichung der vermuteten Zusammenhänge handelt. Zwecks deutlicherer Darstellung wurde die Löslichkeit von Borax in Wasser höher eingetragen, als sie real ist. Eine solche Darstellung ist grundsätzlich eigentlich so nicht zulässig, zumal nicht von einer Löslichkeit von Borax in Propionsäure gesprochen werden kann, da es zur Reaktion zwischen den beiden Stoffen kommt.

Borax soll deshalb als unlöslich in Propionsäure betrachtet werden. Die gestrichelten Kurven in Bild 6-7 stellen die Löslichkeiten der metastabilen Phasen dar. In Lösungsmitteln mit einem gegen Null gehenden Wasseranteil ist von einem starken Anstieg der Löslichkeit von Hydraten auszugehen, weshalb in Bild 6-7 die Löslichkeiten der metastabilen Phasen bewußt nicht bis zum reinen nichtwäßrigen Lösungsmittel durchgezogen sind. Das Dreiecksdiagramm soll das System bei konstanter Temperatur unabhängig von der Reaktion, also praktisch zum Zeitpunkt t_0 der Reaktion, beschreiben.

- Mit zunehmender Propionsäurekonzentration in Wasser nimmt die Löslichkeit von Borax ab und es zeigen sich Bereiche, in denen nur das Deca-, das Penta- oder das Anhydrat stabil sind.

- Anhand der metastabilen Löslichkeiten wird deutlich, daß in Abhängigkeit vom Wassergehalt in der Propionsäure und der verwendeten Hydratstufe stark unterschiedliche Triebkräfte für die Auflösung vorliegen können.

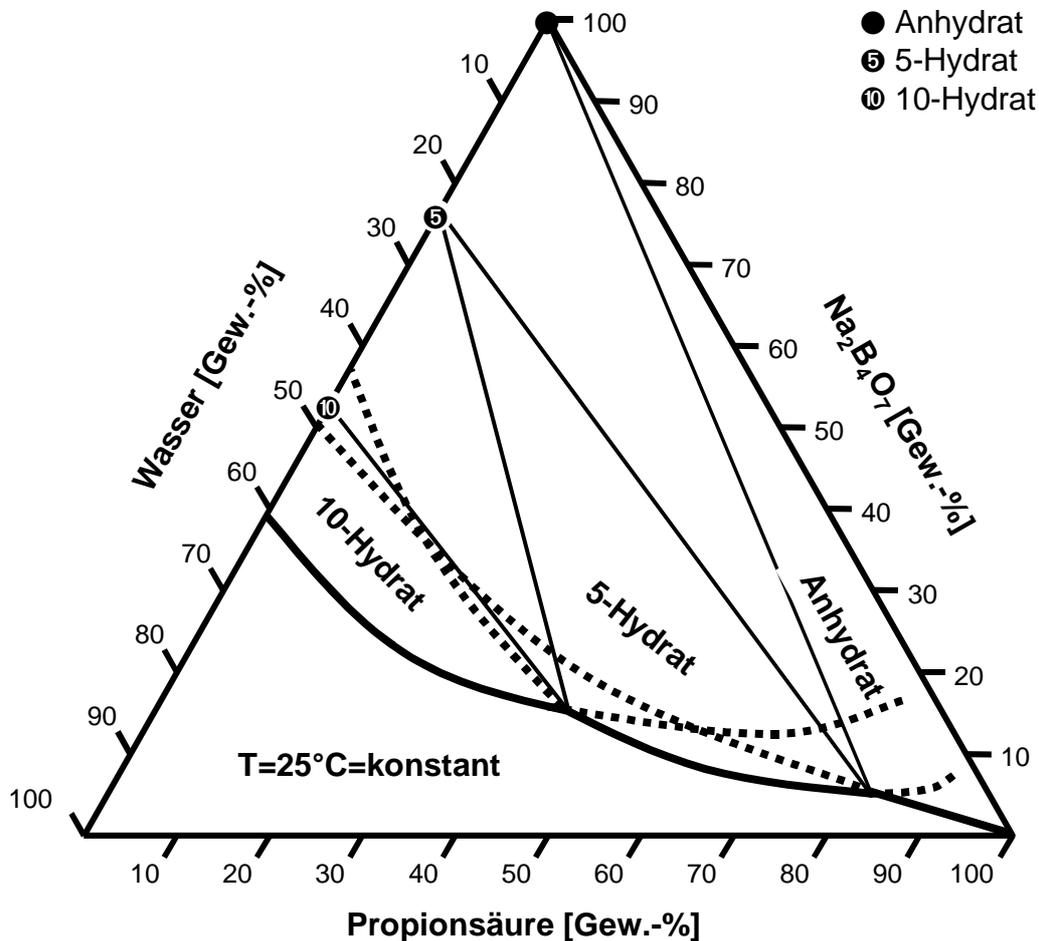


Bild 6-7: Skizze des ternären Löslichkeitsdiagrammes für das System *Wasser-Propionsäure-Natriumtetraborat*

6.2.5.2 Produkt

Während die Hydratstufe des Eduktes wesentlichen Einfluß auf den Anteil bzw. die Bedeutung der Auflösung bei einer *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisation hat, kann sich auch die gebildete Hydratstufe des festen Produktes (bzw. Nebenproduktes) erheblich auf die Makrokinetik auswirken. Am Beispiel der Umsetzung von Natriumascorbat wurden hierzu Erkenntnisse gewonnen.

Bereits in Kap. 4.2 wurde gezeigt, daß die Dichte der Produktschicht in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration stark variieren kann. Die Temperatur hat ebenfalls einen Einfluß, was z.B. aus Bild 5-33 abzuleiten ist.

Am Anfang ist die Umsetzung erwartungsgemäß bei höheren Temperaturen schneller, da noch keine Produktschicht vorhanden ist. Mit zunehmendem Fortschreitungsgrad der Reaktion wächst jedoch der Widerstand der sich aufbauenden Produktschicht, der bei 10 °C offensichtlich geringer ist als bei höheren Temperaturen

(Bild 5-33). In Abhängigkeit von der Temperatur können sich unterschiedliche Hydrate bilden, die mit verschiedenen Feststoffdichten verbunden sind. Außerdem können die Hydratstufen eines Stoffes auch eine unterschiedliche Porenstruktur und -volumina aufweisen, was zusätzlich durch die Geschwindigkeit des Schichtaufbaus (Konzentration des fluiden Reaktanden) beeinflusst werden kann. Nicht zuletzt weisen die Hydratstufen des Produktes unterschiedliche Löslichkeiten auf.

Prinzipiell geht mit zunehmender Temperatur und abnehmender Wasseraktivität (z.B. geringerer Wassergehalt in Methanol) die Neigung zur Bildung von Hydraten mit weniger Wassermolekülen bzw. von Anhydraten einher [Bec99a], vergleiche Gl. 2-44.

6.2.6 Kristallisationskinetik

Die Kristallisationskinetik spielt bei *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen nur eine Rolle, wenn keine reine Feststoffreaktion vorliegt. Sobald der feste Reaktand im Reaktionsmedium eine endliche Löslichkeit hat, wird es zur Keimbildung und auch zum Kristallwachstum kommen. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten (sowohl im Batch- als auch im Semibatch-Betrieb), bei denen keine reine Feststoffreaktion vorlag, fand eine Dominierung der Kristallisation durch Keimbildung statt, was sich in sehr feinem Kristallinat äußert. Zusätzlich wurde als sekundärer Prozess Agglomeration beobachtet. Eine Limitierung durch den Kristallisationsschritt wurde ausgeschlossen.

Bei Abwesenheit einer Reaktion wird von Epitaxie gesprochen, wenn es basierend auf weitgehenden Analogien der Strukturen von zwei Stoffen zum Wachstum des einen auf dem anderen kommt [Röm95]. Die Neigung hierzu kann in Verbindung mit der Grenzflächenenergie zwischen den Stoffen gebracht werden (Kap. 2.2.5.1). Der Theorie zur heterogenen Keimbildung entsprechend wird mit abnehmender Grenzflächenenergie die Keimbildung generell begünstigt [Wu96, Wu98]. Hinzu kommt die Oberflächenbeschaffenheit, z.B. die Rauheit, die wesentlich die Neigung zur Keimbildung und des Wachstums auf der Oberfläche beeinflusst (z.B. [Gar66, Lin95]). Daneben gibt es Hinweise aus der Literatur, daß die heterogene Keimbildung eher mit einem Adsorptionsprozess vergleichbar sei, da experimentelle Ergebnisse nicht mit der klassischen Keimbildungstheorie vereinbar sind [Mar98]. Komplexer wird es, wenn die zur Keimbildung notwendige Übersättigung durch eine Reaktion aufgebaut wird.

Aus der Literatur ist kein Kriterium bekannt, durch das der Übergang von einer Feststoffreaktion zu einer ausschließlich durch Keimbildung und Kristallwachstum bestimmten *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisation definiert ist. Die *Ha*-Zahl liefert in diesem Zusammenhang maximal eine Aussage über den Abstand der Reaktionsfront von der Partikeloberfläche bzw. ob die Reaktion in der Grenzschicht oder im Kern des Fluids abläuft. Der Fall der Feststoffreaktion wird dabei nicht berücksichtigt.

Für die vollständige Beurteilung bzw. Vorhersage der Makrokinetik müßten Parameter berücksichtigt werden, die den Kristallisationsschritt und damit verbundene Beeinflussungen berücksichtigen.

6.3 Fahrplan zur technischen Durchführung von *Fest-Flüssig-Reaktionskristallisationen*

Im Sinne der Optimierung einer *Fest-Flüssig-Reaktionskristallisation* kann eine methodische Vorgehensweise skizziert werden.

6.3.1 Bestimmung des limitierenden Schrittes

Als Basis für die Bestimmung des limitierenden Schrittes bei der Umsetzung eines festen Reaktanden ist es unumgänglich, Informationen über die Löslichkeiten (Edukt und Produkt) und das Auflösungsverhalten im Reaktionsmedium zu haben.

Bereits hierzu bieten sich neben der quantitativen Bestimmung von Löslichkeiten einfach durchzuführende Versuche mit einem System bestehend aus Mikroskop und Bildanalyseeinheit an, siehe Kap. 3.1.1. Darauf aufbauend ermöglichen Versuche mit variierender Konzentration des fluiden Reaktanden schnelle Einsicht in die Neigung eines Reaktionssystems zur Oberflächenblockierung. Im Anschluß daran kann versucht werden, die Produktschichtbildung durch geeignete Einflußnahme gezielt zu beeinflussen.

Ausgehend von diesen Experimenten zeigen Versuche in gerührten Reaktionsbehältern den Einfluß der Konvektion auf die Makrokinetik. Diese läßt sich leicht durch Probennahme und Bildanalyse des festen Reaktanden bestimmen.

6.3.2 Optimierung des festen (Neben-)produktes

Häufig stellt nicht die unvollständige Umsetzung des festen Reaktanden durch eine Oberflächenblockierung die Optimierungsaufgabe dar, sondern vielmehr die Abtrennung des feinkörnigen Produktes.

In diesem Fall bietet die gezielte Beeinflussung der Makrokinetik in die Richtung einer Produktschichtbildung die Möglichkeit, die mittlere Partikelgröße der Produktphase deutlich zu erhöhen. Bei idealen Bedingungen (keine Keimbildung, kein Partikelbruch) entspricht sie der der festen Eduktphase.

Alternativ kann versucht werden, die Kristallisation der Reaktion als weiteren Prozeßschritt folgen zu lassen, indem die Löslichkeit des abzutrennenden Feststoffes zunächst nicht überschritten wird. Das ist z.B. möglich durch die Verwendung eines guten Lösungsmittels bezüglich des abzutrennenden Produktes als Reaktionsmedium. Eine anschließende Kristallisation (z.B. durch Verdrängung oder Kühlung) bei vorliegenden Saatkristallen ermöglicht im Idealfall die Einstellung einer gewünschten Partikelgröße des (Neben-)produktes, vergleiche Kap. 5.3.3.

6.3.3 Technische Möglichkeiten der Einflußnahme

Obwohl im Mittelpunkt dieser Arbeit die Phänomenologie der Makrokinetik steht, sollen einige wichtige Punkte zu weiteren technischen Möglichkeiten angesprochen werden.

Was die qualitative Übertragbarkeit der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse betrifft, so wird davon ausgegangen, daß eine Unabhängigkeit von der Reaktorgröße vorliegt.

Bezüglich der prinzipiell anzutreffenden Problematik der Maßstabsübertragung bei der Auslegung von Reaktoren ist anzumerken, daß es mit zunehmendem Reaktorvolumen tendenziell zu längeren Reaktionszeiten kommt. Die sinkende Effektivität des Stoffaustausches in größeren Apparaten wird mit einer ungleichmäßigen Konzentrationsverteilung über den Apparatequerschnitt, d.h. der nicht optimalen Durchmischung begründet. Der wichtigste Misch- und Reaktionsapparat in diesem Anwendungsfeld ist der Rührkessel [Sha97].

Der Art der Prozeßführung kommt ebenfalls eine wichtige Bedeutung zu, da somit direkt das Verhältnis von fluidem zu festem Reaktanden eingestellt werden kann. Im technischen Maßstab kommt dazu z.B. die Frage nach dem geeignetesten Ort der Zugabe des fluiden Reaktanden im Semibatch-Betrieb, was expliziter Gegenstand etlicher Arbeiten im Bereich homogener Reaktionskristallisationen ist, Kap. 2.4.

Um einer Produktschicht(-bildung) entgegen zu wirken, kann im Prozeß zusätzlich Ultraschall verwendet werden. Die Wirkung ist dabei im wesentlichen physikalischer Natur. Durch Kavitation bedingte Druckwellen führen zu dem bekannten Oberflächenreinigenden Effekt. Neben Boostern zum punktuellen, kleinvolumigen Eintrag von Ultraschall, die hauptsächlich für den Labormaßstab entwickelt wurden, gibt es auch speziell entwickelte Reaktoren, die Ultraschall über die Behälterwandung in das Reaktionsmedium eintragen.

Industriell werden auch mit Naßmahlsystemen gekoppelte Reaktoren verwendet, um den positiven Effekt einer Oberflächenvergrößerung zu nutzen.

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse – Fazit der Diskussion

Die Fragestellungen dieser Arbeit (Kap. 2.4.1) sollen durch die Ergebnisse der Diskussion beantwortet werden.

Es ist festzustellen, daß in der exakten Vorhersagbarkeit der Makrokinetik eine ungelöste Problematik besteht.

- Aufgrund der hohen Komplexität des Zusammenwirkens von Auflösung, Reaktion und Kristallisation müßten sehr viele Stoff- und auch Prozeßgrößen bekannt sein, um die theoretische Vorhersage einer Produktschichtbildung zu ermöglichen.
- Die verschiedenen unbekanntes und z.T. schwer zugänglichen Größen sind dabei von dem jeweiligen Reaktionssystem abhängig und können sich im Vergleich mit anderen Stoffen um mehrere Zehnerpotenzen unterscheiden.

Als wichtiges Fazit ist zu nennen, daß existente Modelle und Theorien zwar wichtige Hilfen darstellen, die Beurteilung der Makrokinetik eines Reaktionssystems aber offenbar nicht ohne experimentelle Untersuchungen auskommt. Dieser Mißstand wird allerdings als nicht sehr bedeutend eingeschätzt, da durch einfache und wenige Ver-

suche die Neigung eines Reaktionssystems zur Oberflächenblockierung bestimmt werden kann.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen:

- Die Veränderung der Makokinetik und bzw. oder eine Beschleunigung des Gesamtprozesses einer *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisation ist prinzipiell möglich.

Es konnte erstmalig an mehreren Beispielen gezeigt werden, daß durch die Veränderung verschiedener Parameter die Möglichkeit zur Einflußnahme – speziell auch zur Vermeidung einer Produktschicht – besteht.

Den Erkenntnissen aus Kap. 6.2 Rechnung tragend, ist eine Produktschicht bzw. eine dadurch gegebene Limitierung tendenziell folgendermaßen zu reduzieren:

- Verwendung möglichst kleiner Partikel.

Am Beispiel der Umsetzung von Borax und Natriumascorbat konnte gezeigt werden, daß mit kleineren Partikeln eine Veränderung der Makrokinetik in die Richtung dominierender Auflösung einhergeht (Aufhebung der Limitierung durch Porendiffusion).

- Generelle Optimierung der Parameter hinsichtlich einer Zunahme des Verhältnisses von Auflösung zu Reaktion durch:

- schnelle Auflösung, langsame Reaktion,
- hohe Löslichkeit von Edukt und Produkt.

Das Verhältnis von Auflösung zu Reaktion ist vor allem durch die Parameter Temperatur, Additive, geeignete Hydratstufe und Konzentration des fluiden Reaktanden (Prozeßführung) beeinflussbar, was anhand der untersuchten Reaktionssysteme gezeigt wurde.

Der beschleunigende Einfluß der Temperatur auf die Kinetik von *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen hat sich bei den untersuchten Reaktionssystemen als unerwartet gering dargestellt.

- Offensichtlich führt eine Temperaturerhöhung zu gegenläufigen Tendenzen (erhöhte Löslichkeiten \Leftrightarrow schnellere Mikrokinetik), die den positiven Effekt hinsichtlich der Beschleunigung der Umsetzung abschwächen bzw. eine Produktschichtbildung begünstigen können.

Speziell die Vorlage eines festen bzw. flüssigen (Neben-)produktes,

- z.B. Citronensäure bei der Umsetzung von Calciumcitrat
- oder Wasser bei der Umsetzung von Borax,

zur Veränderung der Löslichkeit hat sich als effektiv erwiesen und erscheint sinnvoll, da keine Fremdstoffe in das System eingebracht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der als maßgeblich einzustufende Einfluß der verwendeten Hydratstufe des festen Reaktanden diskutiert.

Der Konzentrationssteuerung des fluiden Reaktanden im Prozeß kommt eine hohe Bedeutung zu, da es ein Maximum der Neigung zur Oberflächenblockierung geben

kann. Anhand der Untersuchungen der Umsetzung von Natriumascorbat wurde festgestellt, daß

- es bei geringen Konzentrationen des fluiden Reaktanden (langsame Reaktion) tendenziell nicht zur Limitierung durch die Produktschicht kommt,
- hohe Konzentrationen zu einem dendritischen Aufbau der Produktschicht (großes Porenvolumen) führen können.

Mit dem vorgestellten Fahrplan zur technischen Durchführung von *Fest-Flüssig-Reaktionskristallisationen* existiert eine einfache methodische Vorgehensweise zur Beurteilung und gezielten Beeinflussung der Makrokinetik.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Reaktionen diskutiert, bei denen ein festes Edukt mit einem gelösten oder flüssigen Edukt reagiert und wenigstens ein festes Produkt bzw. Nebenprodukt kristallisiert.

Die Motivation für diese Arbeit wird durch folgende Frage wiedergespiegelt:

- Wie kann ein Feststoff – ohne in einer zusätzlichen Verfahrensstufe erst aufgelöst werden zu müssen – im Reaktionsmedium optimal „direkt“ umgesetzt werden?

Die Problematik bei der Umsetzung von festen Reaktanden besteht in dem Zusammenwirken der Kinetik der chemischen Reaktion und der Kinetik der Transportvorgänge. Verschiedene Makrokinetiken für Reaktionen mit Feststoffen sind bekannt, die z.B. mit einem Abreagieren des festen Reaktanden von außen nach innen verbunden sein können. Als Folge dieser Oberflächenblockierung bzw. dem Einschluß eines Restes des festen Eduktes im festen Nebenprodukt kommt es zur Einbuße bezüglich der Ausbeute. Für den Fall, daß der kristallisierende Feststoff das Produkt darstellt, kann eingeschlossenes Edukt zu Problemen bei der Einhaltung von Grenzwerten führen.

Ausgangspunkt für diese Arbeit ist ein Verfahren zur Herstellung von Vitamin C. Aus einer wäßrigen Fermentationslösung wird dabei das Natriumsalz der Ketogulonsäure ($\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$) kristallisiert und im folgenden Verfahrensschritt zur gelösten Ketogulonsäure umgesetzt. Als Nebenprodukt fällt Natriumsulfat aus. Die Umsetzung des Feststoffes geht mit einer teilweise eintretenden „Einkapselung“ der $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Partikeln durch Natriumsulfat einher.

Ungeachtet der industriellen Relevanz finden *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen in der Literatur sehr wenig Beachtung.

- Das Interesse besteht ausschließlich darin, verschiedene Makrokinetiken beschreiben zu können.
- Die explizite Absicht, das vorherrschende Makroregime eines Prozesses zu ändern, wird nicht verfolgt.

Fragen, die mit dieser Arbeit beantwortet werden, sind:

- Ist die gezielte Beeinflussung der Makrokinetik einer *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisation möglich?
- Wie kann eine Einkapselung des festen Eduktes verhindert werden und welche Prozeßparameter haben einen dominierenden Einfluß auf die Produktschichtbildung?
- Gibt es eine Methodik, mit der *Fest-Flüssig*-Reaktionen charakterisiert, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert und die richtigen Einflußmöglichkeiten gewählt werden können, um die Makrokinetik vorhersagbar zu gestalten?

Neben einem Screening zur Makrokinetik von *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen werden experimentelle Arbeiten zur Kinetik der Borsäureproduktion (Borax + Propionsäure), Umsetzung von Calciumcitrat zu Citronensäure und Natriumascorbat zu Vitamin C (jeweils mit Schwefelsäure) vorgestellt.

Es ist festzustellen, daß in der exakten Vorhersagbarkeit der Makrokinetik eine ungelöste Problematik besteht.

- Aufgrund der hohen Komplexität des Zusammenwirkens von Auflösung, Reaktion und Kristallisation müßten sehr viele Stoff- und auch Prozeßgrößen bekannt sein, um die theoretische Vorhersage einer Produktschichtbildung zu ermöglichen.
- Die verschiedenen unbekanntenen und z.T. schwer zugänglichen Größen sind dabei von dem jeweiligen Reaktionssystem abhängig und können sich im Vergleich mit anderen Stoffen um mehrere Zehnerpotenzen unterscheiden.

Die Beurteilung der Makrokinetik eines Reaktionssystems kommt folglich nicht ohne experimentelle Untersuchungen aus. Dieser Mißstand wird allerdings als nicht sehr bedeutend eingeschätzt, da durch einfache und wenige Versuche die Neigung eines Reaktionssystems zur Oberflächenblockierung bestimmt werden kann.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen:

- Die Veränderung der Makrokinetik und bzw. oder eine Beschleunigung des Gesamtprozesses einer *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisation ist prinzipiell möglich.

Es wird erstmalig an mehreren Beispielen gezeigt, daß durch die Veränderung verschiedener Parameter die Möglichkeit zur Einflußnahme – speziell auch zur Vermeidung einer Produktschicht – besteht.

Eine Produktschicht bzw. eine dadurch gegebene Limiterung ist tendenziell folgendermaßen zu reduzieren:

- Verwendung möglichst kleiner Partikeln.
- Generelle Optimierung der Parameter hinsichtlich einer Zunahme des Verhältnisses von Auflösung zu Reaktion durch:
 - schnelle Auflösung, langsame Reaktion,
 - hohe Löslichkeit von Edukt und Produkt.

Das Verhältnis von Auflösung zu Reaktion ist vor allem durch die Parameter Temperatur, Additive, geeignete Hydratstufe des festen Reaktanden und Konzentration des flüssigen Reaktanden (Prozeßführung) beeinflussbar, was anhand der untersuchten Reaktionssysteme gezeigt wird.

Es wird ein Fahrplan zur technischen Durchführung von *Fest-Flüssig*-Reaktionskristallisationen vorgestellt, mit dem eine einfache methodische Vorgehensweise zur Beurteilung und gezielten Beeinflussung der Makrokinetik existiert.

8 Summary

In this work heterogeneous *solid-liquid* reactions – a solid reactant reacting with a liquid or dissolved reactant – leading to crystallization of at least one solid product or by-product are discussed

The motivation can be made clear by the following question:

- How to carry out the complete reaction of a solid directly in the liquid reaction medium avoiding an additional dissolution process step?

Different macro kinetics of reacting solid particles can be found due to the combination of the kinetics of chemical reaction and transport processes. If the solid reactant is insoluble in the reaction medium a solid phase reaction can occur starting on the surface of the particles. Thereby, a surface layer of the solid reactant which consists of the solid product can be generated. This surface occupation of the solid reactant – surface blockage - is the main problem in the field of *solid-liquid* reaction crystallization. It leads to a reduced reaction rate (low efficiency) and in the worst case to a termination of the reaction. This means firstly an incomplete conversion of the solid and therefore a loss of yield and secondly a generation of problems to reduce the amount of the solid reactant below a limiting value in the product.

Starting-point of this work is a process step in the vitamin C production. Thereby, NaKGA • H₂O (sodium salt of ketogulonic acid) is crystallized from an aqueous fermentation broth. In the next process step NaKGA • H₂O suspended in methanol reacts with added sulfuric acid. This leads to the crystallization of slightly soluble sodium sulphate which can block the surface of the solid NaKGA • H₂O-particles dependent on the process parameters.

Heterogeneous *solid-liquid* reaction crystallizations are widely used in practice but they are hardly discussed in the literature.

- The interest is only to describe different macro kinetics.
- There is no consideration of possible changes in the macro kinetics.

Questions to be answered are:

- Is it possible to change the macro kinetics of *solid-liquid* reaction crystallizations?
- How to prevent the surface blockage of the solid reactant and which process parameters have a main influence on the generation of the product layer?
- Is there a method by which it is possible to characterize *solid-liquid* reaction crystallizations, to identify the rate determining step and to predict the major parameters of influence on the macro kinetics?

Here, a screening of macro kinetics of *solid-liquid* reaction crystallizations and experimental investigations of the kinetics of different reactions were carried out. Results of Boric acid production (borax + propionic acid), reaction of calcium citrate with sulfuric acid to produce citric acid and reaction of sodium ascorbate with sulfuric acid to produce vitamin C are presented.

It has to be stated that there is still a problem in the prediction of the macro kinetics.

Because of the complex interaction of dissolution, reaction and crystallization many informations about the substances involved and the process have to be known to make possible a theoretical prediction of the generation of a product layer.

- There are many unknown or inaccessible parameters depending on the reaction system in each case. Thereby, the parameters can vary about many orders of magnitude.

Therefore, to know the macro kinetics it is necessary to carry out experimental work. But only a few and simple experiments have to be done to be able to estimate if a reaction system tends to a surface occupation of the solid reactant.

The results of this work show:

- It is possible to change the macro kinetics and to improve the overall process of a *solid-liquid* reaction crystallization.

At different examples it is shown that the change in process parameters allow to have influence on the reaction and to prevent the generation of a product layer.

The occupation of the solid reactant by the solid product can be reduced in the following way:

- Use of smallest particles as possible.
- Optimization of parameters with regard to an increase of the dissolution rate in comparison to the reaction rate:
 - fast dissolution, slow reaction,
 - high solubilities of reactant and product.

The relation of dissolution to reaction can be influenced by the temperature, the use of additives, the right choice of hydrate of the solid reactant and the concentration of the liquid reactant (process control). This is shown by results of the investigated reaction systems.

A simple schedule for the technical proceeding of a *solid-liquid* reaction crystallization is presented. Thus, a method for the estimation of the macro kinetics and the influence on it exists.

9 Zeichenerklärung

Lateinische Buchstaben

a	$[m^{-1}]$	spezifische Oberfläche
a	$[-]$	Aktivität (allg.)
a_w	$[-]$	Aktivität des Wassers
A	$[m^2]$	Oberfläche
A	$[-]$	Anhydrat (allg.)
A	$[kg^{-1} \cdot s^{-1}]$	präexponentieller Faktor in Gl. 2-31, Gl. 2-32
$A \cdot n(H_2O)$	$[-]$	Hydrat mit n Wassermolekülen
b	$[-]$	Exponent, Gl. 2-34
B	$[kg^{-1} \cdot s^{-1}]$	Keimbildungsrate
c	$[mol \cdot m^{-3}]$	Konzentration
	$[kg \cdot m^{-3}]$	
	$[mol \cdot l^{-1}]$	
c^*	$[mol \cdot m^{-3}]$	Sättigungskonzentration
	$[kg \cdot m^{-3}]$	
	$[mol \cdot l^{-1}]$	
CS	$[-]$	Citronensäure
d	$[m]$	Durchmesser
D	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	Diffusionskoeffizient (allg.)
D	$[kg^{-1} \cdot s^{-1}]$	Keimauflösungsrate
D_{eff}	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	effektiver Diffusionskoeffizient
DSC	$[-]$	„Differential Scanning Calorimetry“, Dynamische Differenzkalorimetrie
E	$[-]$	Verstärkungsfaktor
E_{Akt}	$[kJ \cdot mol^{-1}]$	Aktivierungsenergie
f	$[-]$	Faktor, Gl. 2-32
F	$[kg \cdot cm \cdot m^{-3} \cdot S^{-1}]$	Kalibrierungsfaktor
g	$[-]$	Exponent, Gl. 2-38
G	$[m \cdot s^{-1}]$	Wachstumsgeschwindigkeit
ΔG_N	$[J]$	Keimbildungsarbeit
ΔG_r^0	$[kJ \cdot mol^{-1}]$	Freie Standard-Reaktionsenthalpie
k	$[J \cdot K^{-1}]$	Boltzmannkonstante, Gl. 2-31 u. 2-32
k	$[m \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (SCM, SPM)

k_D	$[m \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante für Diffusion
k_L	$[m \cdot s^{-1}]$	Stoffübergangskoeffizient flüssigkeitsseitig
k_R	$[m \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante für Reaktion
K	$[s^{-1}]$	Konstante gemäß Gl. 2-8
K	$[(mol \cdot l^{-1})^{\Delta n}]$	Gleichgewichtskonstante, Gl. 2-42 u. 2-43
L	$[m]$	Länge
m	$[kg]$	Masse
m	$[-]$	Reaktionsordnung, Gl. 2-20
M	$[kg \cdot kmol^{-1}]$	Molmasse
n	$[m^{-1} \cdot kg^{-1}]$	Anzahldichteverteilung
n	$[-]$	Reaktionsordnung, Gl. 2-20
n	$[-]$	Anzahl der Wassermoleküle pro Molekül wasserfreier Substanz
Δn	$[-]$	Differenz der Wassermoleküle
\dot{n}	$[kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$	Stoffstromdichte
N	$[kmol]$	Molzahl
\dot{N}	$[kmol \cdot s^{-1}]$	Stoffstrom
r	$[-]$	Exponent, Gl. 2-37
r_c	$[m]$	Kernradius
R	$[m]$	Partikelradius
R	$[J \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}]$	allgemeine Gaskonstante
R	$[kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$	Auflösungsgeschwindigkeit
R^2	$[-]$	Regressionskoeffizient
SCM	$[-]$	„Shrinking Core Model“, Modell des schrumpfenden Feststoffkerns
SPM	$[-]$	„Shrinking Particle Model“, Modell des schrumpfenden Partikels
t	$[s]$	Zeit
T	$[K]$	absolute Temperatur
w	$[m \cdot s^{-1}]$	Relativgeschwindigkeit
X	$[-]$	Auflösungs-/Umsetzungsgrad
z	$[-]$	Exponent, Gl. 2-29

Griechische Buchstaben

δ	$[dB]$	Dämpfung
ϕ	$[^\circ]$	Phasenverschiebung

γ	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	Grenzflächenspannung
κ	$[\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}]$	Leitfähigkeit
ν	$[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$	kinematische Viskosität
Λ	$[\text{s}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Äquivalentleitfähigkeit
ρ	$[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	Dichte
σ	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	Oberflächenspannung
τ	$[\text{s}]$	Dauer
ν	$[-]$	stöchiometrischer Koeffizient

Indizes

A	fester Reaktand, Feststoff
app	scheinbar („apparent“)
b	Keimbildung
B	flüssiger/gelöster Reaktand
C	festes (Neben-)produkt; Kern
D	gelöstes (Neben-)produkt; Diffusion
exp	experimentell
G	gasförmig („gaseous“), Wachstum („growth“)
ges	gesamt
K	Kalibrierung
KB	Keimbildung
krit	kritisch
L	flüssig („liquid“); Flüssigphase
mn	Reaktion (m+n)-ter Ordnung
N	Keim („nucleus“)
Ob	Oberfläche
P	Partikel
R	Reaktion
S	fest („solid“)
TP	„Transition Point“, Umwandlungspunkt
V	Versuch
0	am Anfang

10 Literaturverzeichnis

- [Abu00] Abu-Eisha, S. I.; Bani-Kananeh, A. A.; Allawzi, M. A.: Potassiumsulphate production via the double decomposition reaction of potassiumchloride and phosphogypsum. *Chem. Eng. J.* 76 (2000) 197-207
- [And98a] Anderson, J. G.; Doraiswamy, L. K.; Larson, M. A.: Microphase-assisted „autocatalysis“ in a solid-liquid reaction with a precipitating product - I. Theory. *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 2451-2458
- [And98b] Anderson, J. G.; Larson, M. A.; Doraiswamy, L. K.: Microphase-assisted „autocatalysis“ in a solid-liquid reaction with a precipitating product - II. Experimental. *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 2459-2468
- [Bae92] Baerns, M.; Hoffmann, H.; Renken, A.: *Chemische Reaktionstechnik. Lehrbuch der Technischen Chemie. Bd. 1.* Thieme: Stuttgart 1992
- [Bam80] Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H.: *Comprehensive chemical kinetics, Vol. 22: Reactions in the solid state.* Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam 1980
- [Bec89] Becker, P.: *Phosphates and Phosphoric Acid. 2nd edition, Fertilizer Science and Technology Series.* Marcel Decker: New York 1989
- [Bec99a] Bechtloff, B.; Nordhoff, S.; Ulrich, J.: Zur Vorhersagbarkeit der transition points von Hydraten in ternären Systemen. *Chemische Technik* 51 (1999) 2, 73-78
- [Bec99b] Bechtloff, B.; Nordhoff, S.; Ulrich, J.: Thermodynamic Principles and Prediction of the Transition Points in Dehydration Processes. In: *Proceedings of 14th ISIC.* Institution of Chemical Engineers: Cambridge, September 12-16, 1999
- [Bec01a] Bechtloff, B.; Jüsten, P.; Ulrich, J.: The kinetics of heterogeneous solid-liquid reaction crystallizations - an overview and examples. *Chemie Ingenieur Technik* 5 (2001) 453-460
- [Bec01b] Bechtloff, B.; Schmiech, P.; Ulrich, J.: Kinetic investigation and simulation of solid/liquid/solid-reactions. *Chemie Ingenieur Technik* 73 (2001) 9, 683
- [Bec01c] Bechtloff, B.; Ulrich, J.: How to change the macrokinetics of heterogeneous reaction crystallization? In: *Jansens, P.; Kramer, H.; Roelands, M. (eds.): Proceedings of 8th BIWIC.* DocVision: Delft 2001, 164-169
- [Bec01d] Bechtloff, B.; Nordhoff, S.; Ulrich, J.: Pseudopolymorphs in industrial use. *Cryst. Res. Technol.* 36 (2001) 12, 1315-1328
- [Ber97] Berry, D. A.; Ng, K. M.: Synthesis of reactive crystallization processes. *AIChE J.* 43 (1997) 7, 1737-1750
- [Ber99] Fa. EG&G Berthold GmbH & Co KG. *Betriebsanleitung Mikrowellen-Meßsystem Micro-Fluid LB 455.* Bad Wildbad 1999

- [Bha80] Bhatia, S. K.; Perlmutter, D. D.: A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control. *AIChE J.* 26 (1980) 3, 379-386
- [Bia95] Bianchet, M. A.; Rigotti, G.; Blesa, M. A.: Surface nucleation and anisotropic growth model for the dehydration of 11-aminoundecanoic acid dihydrate. *Solid State Ionics* 78 (1995) 49-53
- [Bow89] Bowen, J. H.; Khan, A. R.; Mutasher, E. I.: Non-catalytic, gas-solid reactions - a diffuse interface model. *Chem. Eng. Res. Des.* 67 (1989) 58-65
- [Bra71] Brauer, H.: Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen. Verlag Sauerländer: Aarau 1971
- [Bre99] Brendler, L.: Gestaltung eines Deckkristallisators zur Umkristallisation von Kaliumchlorid. In: *Freiberger Forschungshefte A 853* (1999) 60-69
- [Byr82] Byrn, S. R.: *Solid-state chemistry of drugs*. Academic Press: New York 1982
- [Car85] Cardew, P.T.; Davey, R. J.: The kinetics of solvent-mediated phase transformations. *Proc. R. Soc. Lond. A* 398 (1985) 415-428
- [Cha98] Chang, W.-C.; Ng, K. M.: Synthesis of processing system around a crystallizer. *AIChE J.* 44 (1998) 10, 2240-2251
- [Che84] Cheng, V. K.; Coller, B. A. W.; Powell, J. L.: Kinetics and simulation of dissolution of barium sulphate. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 77 (1984) 243-256
- [Chr84] Christofferson, J.; Christofferson, M. R.: Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 77 (1984) 235-242
- [Cor68] Cordell, G. B.: Reaction kinetics of the production of ammonium sulfate from anhydrite. *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.* 7 (1968) 2, 278-285
- [Dim96a] Dimmig, T.; Knoll, C.; Wittig-Köhler, S.: Kalorimetrische Untersuchungen zur Kinetik der Umsetzung von Dithiophosphorsäure-O,O'-estern mit Zinkoxid. *Chem. Ing. Tech.* 68 (1996) 4, 445-450
- [Dim96b] Dimmig, T.; Knoll, C.; Wittig-Köhler, S.: Kalorimetrische Untersuchungen zur Kinetik der Umsetzung von Dithiophosphorsäure-O,O'-estern mit Zinkoxid. *GIT Fachz. Lab.* (1996) 11, 1162-1166
- [Dor84a] Doraiswamy, L. K.; Sharma, M. M.: *Heterogeneous Reactions Analysis. Vol. 1: Gas-Solid and Solid-Solid Reactions*. John Wiley: New York 1984
- [Dor84b] Doraiswamy, L. K.; Sharma, M. M.: *Heterogeneous Reactions Analysis. Vol. 2: Fluid-Fluid-Solid Reactions*. John Wiley: New York 1984
- [Dor91] Dorozhkin, S. V.; Nikolaev, A. L.: Experimental determination of the rates of growth of epitaxial crystals on a dissolving support. *Russian Journal of Physical Chemistry* 65 (1991) 6, 871-873
- [Dor96] Dorozhkin, S. V.: Fundamentals of the wet-process phosphoric acid production. 1. Kinetics and mechanism of the phosphate rock dissolution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 4328-4335

- [Dor97] Dorozhkin, S. V.: Fundamentals of the wet-process phosphoric acid production. 2. Kinetics and mechanism of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ surface crystallization and coating formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 467-473
- [Düm97] Dümpelmann, R.; Keglevic, T.: Verfahren zur Isolierung von 2-Keto-L-Gulonsäure. Europäisches Patent EP805210, 23.4.97, F. Hoffmann La Roche AG
- [EIn90] Elnashaie, S. S.; Al-Fariss, T. F.; Abdel Razik, S. M.; Ibrahim, H.: Investigation of acidulation and coating of saudi phosphate rocks. 1. Batch acidulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 2389-2401
- [Fab93] Fabian, J.; Ulrich, J.: Dissolution, a two step process – presentation of experimental evidence. In: Z. H. Rojkowski (ed.): Proceedings of 12th ISIC. Zaklad Poligraficzny Wlodarski: Warsaw 1993, 4-041-4-046
- [Fab96] Fabian, J.: Untersuchungen zur Auflösungskinetik in der Lösungskristallisation. Dissertation, Universität Bremen 1996
- [Gar99] Garcia, E.; Veessler, S.; Boistelle, R.; Hoff, C.: Crystallization and dissolution of pharmaceutical compounds. In: Proceedings of 14th ISIC. Institution of Chemical Engineers: Cambridge, September 12-16, 1999
- [Gar66] Garrett, D. E.: Overgrowth during industrial crystallization. *Chem. Eng. Progress* 63 (1966) 12, 74-80
- [Gil65] Gilbert, R. L.; Moreno, E. C.: Dissolution of phosphate rock by mixtures of sulfuric and phosphoric acids. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 4 (1965) 4, 368-371
- [Gio77] Gioia, F.; Mura, G.; Viola, A.: Analysis, simulation, and optimization of the hemihydrate process for the production of phosphoric acid from calcareous phosphorites. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16 (1977) 3, 390-399
- [Gla00] Glatzer, H. J.; Doraiswamy, L. K.: Rate enhancements due to autocatalysis and heterogenization in phase transfer catalysis: a comparative study. *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 5149-5160
- [Hag94] Hagenson, L. C.; Naik, S. D.; Doraiswamy, L. K.: Rate enhancement in a solid-liquid reaction using PTC, microphase, ultrasound and combinations thereof. *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 4787-4800
- [Hag98] Hagenson, L. C.; Doraiswamy, L. K.: Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system. *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 131-148
- [Hat97a] Hataka, H.; Oinas, P.; Reunanen, J. Palosaari, S.: Induction time and reaction kinetics in batch precipitation of calcium sulphate. Symposium on Crystallization and Precipitation at Lappeenranta Finland, May 1997
<http://www.lut.fi/~hhatakka/docit/induc.html>

- [Hat97b] Hataka, H.; Oinas, P.; Reunanen, J. Palosaari, S.: The effect of supersaturation on agglomeration. Symposium on Crystallization and Precipitation at Lappeenranta Finland, May 1997
<http://www.lut.fi/~hhatakka/docit/agglo.html>
- [Hen97] Henck, J.-O.; Griesser, U. J.; Burger, A.: Polymorphie von Arzneistoffen. Eine wirtschaftliche Herausforderung? Die Pharmazeutische Industrie 59 (1997) 2, 165-168
- [Hor85] Horvath, A. L.: Handbook of aqueous electrolyte solutions. Physical properties, estimation and correlation methods. Ellis Horwood series in Physical Chemistry: Chichester 1985.
- [Hor96] Horst, C.; Chen, Y.-S.; Kunz, U.; Hoffmann, U.: Design, and modeling and performance of a novel sonochemical reactor for heterogeneous reactions. Chem. Eng. Sci. 51 (1996) 10, 1837-1846
- [Hor99] Horst, C.; Kunz, U.; Rosenplänter, A.; Hoffmann, U.: GROUP III - Novel reactors and processes - activated solid-fluid reactions in ultrasound reactors. Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 2849-2858
- [Ish68] Ishida, M.; Wen, C. Y.: Comparison of kinetic and diffusional models for solid-gas reactions. AIChE J. 14 (1968) 2, 311-317
- [Jov95] Jovanovic, Z. R.: On the applicability of the sharp interface model in modelling the kinetics of the direct nitridation of silicon. J. Mat. Sci. Lett. 14 (1995) 1263-1267
- [Kel98] Kelkar, V. V.; Ng, K. M.: Screening procedure for synthesizing isothermal multiphase reactors. AIChE J. 44 (1998) 7, 1563-1578
- [Kel99] Kelkar, V. V.; Ng, K. M.: Design of reactive crystallization systems incorporation kinetics and mass-transfer effects. AIChE J. 45 (1999) 1, 69-81
- [Kle91] Klein, J. P.: Chemical reaction engineering models and their application to crystallization processes. In: Garside, J.; Davey, R. J.; Jones, A. G. (eds.): Advances in industrial crystallization, Butterworth Heinemann: Oxford 1991, 182-196
- [Kri93] Krishan, S. V.; Sotirchos, S. V.: A variable diffusivity shrinking-core model and its application to the direct sulfation of limestone. Can. J. Chem. Eng. 71 (1993) 734-745
- [Kru93] Kruse, M.: Zur Modellierung der Wachstumskinetik in der Lösungskristallisation. Dissertation Universität Bremen. VDI-Verlag: Düsseldorf 1993
- [Küh01] Kühne, U.: Screening zur Makrokinetik von fest/flüssig-Reaktionskristallisationen. Studienarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Institut für Verfahrenstechnik/TVT, August 2001
- [Lev99] Levenspiel, O.: Chemical reaction engineering. 3rd edition. Wiley: New York 1999

- [Lev72] Levins, D. M.; Glastonbury, J. R.: Particle-liquid hydrodynamics and mass transfer in a stirred vessel. Part II – Mass transfer. *Trans. Instn. Chem. Engrs.* 50 (1972) 132-146
- [Lin79] Lindman, N.; Simonsson, D.: On the application of the shrinking core model to liquid-solid reactions. *Chem. Eng. Sci.* 34 (1979) 31-35
- [Lin95] Linnikov, O. D.: Kinetics and mechanism of surface nucleation in calcium sulfate during its crystallization in heat exchange surface. *Russian J. of Applied Chemistry* 68 (1995) 2, 1023-1028
- [Maa95] Maalmi, M.; Varma, A.; Strieder, W. C.: The sharp interface model: Zero-order reaction with volume change. *Ind. Eng. Chem.* 34 (1995) 1114-1125
- [Man90] Manteghian, M.; Tavare, N. S.; Garside, J.: Production of boric acid through reaction of borax with propionic acid. In: Mersmann, A. (ed.): *Proceedings of the 11th Symposium on Industrial Crystallization*, Garmisch Partenkirchen. VDI Verlag: Düsseldorf 1990
- [Man94] Manth, T.: Experimentelle Bestimmung der Kinetik von Fällungsprozessen. *IVT-Information* 24 (1994) 1, 11-17
- [Mar61] Marangozis, J.; Johnson, A. I.: Mass transfer with and without chemical reaction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 8 (1961) 152-158
- [Mar63] Marangozis, J.; Trass, O.; Johnson, A. I.: Mass transfer in turbulent flow with and without chemical reaction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 10 (1963) 195-202
- [Mar98] Marasli, N.; Hunt, J. D.: The use of measured values of surface energies to test heterogeneous nucleation theory. *J. of Crystal Growth* 191 (1998) 558-562
- [Mat01] Matsuoka, M.; Funakoshi, K.: Brakes and accelerators for high resolution by crystallization of chiral compounds In: Jansens, P.; Kramer, H.; Roelands, M. (eds.): *Proceedings of 8th BIWIC*. DocVision: Delft 2001, 61-68
- [Mer86] Mersmann, A.: *Stoffübertragung*. Springer: Berlin 1986
- [Mul93] Mullin, J. W.: *Crystallization*. 3rd Edition, Butterworth-Heinemann: Oxford 1993
- [Mül98] Müller-Erlwein, E.: *Chemische Reaktionstechnik*. Teubner: Stuttgart 1998
- [Mye93] Myerson, A. S.: *Handbook of industrial crystallization*. Butterworth-Heinemann: Boston 1993
- [Nai97] Naik, S. D.; Doraiswamy, L. K.: Mathematical modeling of solid-liquid phase-transfer catalysis. *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 24, 4533-4546
- [Nai98] Naik, S. D.; Doraiswamy, L. K.: Phase transfer catalysis: Chemistry and engineering. *AIChE J.* 44 (1998) 3, 612-646

- [Nez96] Nezhad, B. Z.; Manteghian, M.; Tavare, N. S.: On the confluence of dissolution, reaction and precipitation: The case of boric acid production. *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 11, 2547-2552
- [Nez99] Nezhad, B. Z.; Garside, J.; Tavare, N. S.: Reactive precipitation of boric acid from borax solution and solid oxalic acid. In: *Proceedings of 14th ISIC*. Institution of Chemical Engineers: Cambridge, September 12-16, 1999
- [Nie64] Nielsen, A.: *Kinetics of precipitation*. Pergamon Press, Oxford 1964
- [Nie80] Nielsen, A. E.: Transport control in crystal growth from solution. *Croatica Chemica Acta* 53 (1980) 2, 255-279
- [Nor99a] Nordhoff, S.: *Zur Pseudopolymorphie unter Lösungsmiteleinfluß*. Dissertation, Universität Bremen. Shaker: Aachen 1999
- [Nor99b] Nordhoff, S.; Wagner, G.; Dümpelmann, R.; Bechtloff, B.; Ulrich, J.: Properties of Pseudopolymorphs in Industrial Use: Sodium-2-keto-L-gulonate Monohydrate as an Example. In: *Proceedings of 14th ISIC*. Institution of Chemical Engineers: Cambridge, September 12-16, 1999
- [Oud98] Ouedraogo, A.; Mulligan, J. C.; Cleland, J. G.: A quasi-steady shrinking core analysis of wood combustion. *Combustion and Flame* 114 (1998) 1-12
- [Par75] Park, J. Y.; Levenspiel, O.: The crackling core model for the reaction of solid particles. *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 1207-1214
- [Par77] Park, J. Y.; Levenspiel, O.: The crackling core model for the multistep reaction of solid particles. *Chem. Eng. Sci.* 32 (1977) 233-234
- [Pri95] Pritzker, M. D.: The role of migration in shrinking-core leaching reactions controlled by pore transport. *Metallurgical and Materials Transactions* 26B (1995) 901-910
- [Pri96] Pritzker, M. D.: Shrinking-core model for systems with facile heterogeneous reactions. *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 14, 3631-3645
- [Ram82] Ramachandran, P. A.; Doraiswamy, L. K.: Modeling of noncatalytic gas-solid reactions. *AIChE J.* 28 (1982) 6, 881-900
- [Ran88] Randolph, A. D.; Larson, M. A.: *Theory of Particulate Processes*. Academic Press: London 1988
- [Reu98] Reuter, W.; Klute, U.; Weber, J.-M.; Rösler, A.: Microwave measurement in sugar manufacture. *Zuckerindustrie* 123 (1998)12, 951-953
- [Rom79] Romankov, Raskovskaja, Frolov: *Stoffübertragungsprozesse der chemischen Technologie (Systeme mit einer festen Phase)*. Akademie-Verlag: Berlin 1979
- [Röm95] CD Römpp. 9. Aufl. Vers. 1.0. Hrsg.: Falbe, J.; Regitz, M., Thieme: Stuttgart 1995

- [Sch91] Scherzberg, H.; Schmitz, R.; Wöhlk, W.: Neues Verfahrens- und Apparatkonzept zur Herstellung von Kaliumsulfat aus Natriumsulfat. *Chemie-Technik* 20 (1991) 6, 41-48
- [Sch94] Scherzberg, H.; Schmitz, R.: Nachfrage steigt. Herstellung von Kaliumsulfat aus Magnesium- oder Natriumsulfat mit Kaliumchlorid in Kreisprozessen. *Chemie-Technik* 23 (1994) 9, 22-26
- [Sch99] Scherzberg, H.; Kahle, K.; Käseberg, K.: Continuous precipitation and reaction crystallization of inorganic substances in agitated crystallizers with an integrated clarification zone. *Chem. Eng. Technol.* 21 (1999) 5, 412-417
- [Schm98] Schmidt, L. D.: *The engineering of chemical reactions*. Oxford University Press: New York 1998
- [Schu98] Schubert, H.: *Keimbildung bei der Kristallisation schwerlöslicher Feststoffe*. Hochschulschrift: München, Techn. Univ., Diss., 1998
- [Sha97] Sharrat, P. N.: *Handbook of batch process design*. Chapman & Hall: London 1997
- [Söh92] Söhnel, O.; Garside, J.: *Precipitation : basic principles and industrial applications*. Butterworth-Heinemann: Oxford 1992
- [Sze70] Szekeley, J.; Evans, J. W.: A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary. *Chem. Eng. Sci.* 25 (1970) 1091-1107
- [Tav87] Tavaré, N. S.: Simulation of Ostwald ripening in a reactive batch crystallizer. *AIChE J.* 33 (1987) 1, 152-156
- [Tav90] Tavaré, N. S.; Garside, J.: Simulation of reactive precipitation in a semi-batch crystallizer. *Trans IChemE* 68 (1990) A 115-122
- [Tav94] Tavaré, N. S.: Mixing, reaction and precipitation: An interplay in continuous crystallizers. *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 5193-5201
- [Tav95a] Tavaré, N. S.: *Industrial crystallization: process simulation analysis and design*. The Plenum chemical engineering series, Plenum Press: New York 1995
- [Tav95b] Tavaré, N. S.: Mixing, reaction, and precipitation: Interaction by exchange with mean micromixing models. *AIChE J.* 41 (1995) 12, 2537-2548
- [Tay83] Taylor, P. R.; Matos, M.; Martins, G. P.: Modelling of noncatalytic fluid-solid reactions: The quasi-steady state assumption. *Metallurgical Transactions* 14B (1983) 49-53
- [Tho94] Thoenes, D.: *Chemical Reactor Development. From Laboratory Synthesis to Industrial Production*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht 1994
- [Uhd97] Uhde, G.; Hoffmann, U.: Noncatalytic gas-solid reactions: Modelling of simultaneous reaction and formation of surface with a nonisothermal crackling core model. *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 6, 1045-1054

- [Vau94] Vauck, W. R. A.; Müller, H. A.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. Dt. Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig 1994
- [Vei99] Veit, M.; Hoffmann, U.: Application of a new reaction-mill for accelerated liquid-solid-reactions between magnesium and organic chlorides.
<http://www.itv.tu-clausthal.de/ICVT/forschung/ECCE-1/215.htm>
- [ven97] Vendel, M.; Rasmuson, A. C.: Mechanisms of initiation of incrustation. *AIChE J.* 43 (1997) 5, 1300-1308
- [Wei93] Weiß, S.; Militzer, K.-E.; Gramlich, K.: Thermische Verfahrenstechnik. Dt. Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig 1993
- [Wu96] Wu, W.; Nancollas, G. H.: Kinetics of heterogeneous nucleation of calcium phosphates on anatase and rutile surfaces. *J. of Colloid and Interface Science* 199 (1998) 206-211
- [Wu98] Wu, W.; Nancollas, G. H.: Interfacial free energies and crystallization in aqueous media. *J. of Colloid and Interface Science* 182 (1996) 365-373
- [Wul99] Wulkow, M.; Gerstlauer, A.; Nieken, U.: Modelling and simulation of crystallization processes using PARSIVAL. In: Proceedings of 14th ISIC. Institution of Chemical Engineers: Cambridge, September 12-16, 1999
- [Wur65] Wurster, D. E.; Taylor, P. W.: Dissolution kinetics of certain crystalline forms of prednisolone. *J. of Pharmaceutical Sciences* 54 (1965) 5, 670-676
- [Yag55] Yagi, S.; Kunii, D.: Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. In: Hottel, H. C. (ed.): Proceedings of 5th Symp. (international) on Combustion, Reinhold: New York 1955, 231-244
- [Yos98] Yoshioka, T.; Okayama, N.; Okuwaki, A.: Kinetics of hydrolysis of PET powder in nitric acid by a modified shrinking-core model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 336-340

11 Anhang

11.1 Tabellen

Tab. A-1: K-Werte für die Umsetzung von Natriumascorbat, bestimmt mit dem SPM-Modell mit der Konzentration des fluiden Reaktanden als Triebkraft

Reaktion 1:1				
T [°C]	k [m·s⁻¹] für Wassergehalt in Methanol [%]			Mittelwert
	0	10	20	
10	5,79E-05	5,67E-05	5,55E-05	5,67E-05
25	7,41E-05	7,50E-05	7,34E-05	7,42E-05
50		8,60E-05	8,46E-05	8,53E-05
Reaktion 2:1				
T [°C]	k [m·s⁻¹] für Wassergehalt in Methanol [%]			Mittelwert
	0	10	20	
10	4,79E-05	3,91E-05	3,83E-05	4,18E-05
25	5,99E-05	5,87E-05	5,74E-05	5,87E-05
50	8,49E-05	8,31E-05	8,01E-05	8,27E-05

Tab. A-2: K-Werte für die Umsetzung von Natriumascorbat, bestimmt mit dem SPM-Modell mit der Löslichkeit als Triebkraft

Reaktion 1:1				
T [°C]	k [m·s⁻¹] für Wassergehalt in Methanol [%]			
	0	10	20	
10	2,79E-04	1,14E-04	4,78E-05	
25	3,08E-04	1,09E-04	5,71E-05	
50		8,35E-05	4,04E-05	
Reaktion 2:1				
T [°C]	k [m·s⁻¹] für Wassergehalt in Methanol [%]			
	0	10	20	
10	4,72E-04	1,61E-04	6,75E-05	
25	5,09E-04	1,74E-04	9,14E-05	
50	5,42E-04	1,87E-04	6,99E-05	

Tab. A-3: Abhängigkeit der Reaktionsdauer und des Stoffüberganges vom Partikeldurchmesser für die Grenzfälle des SPM- und SCM-Modells in Anlehnung an [Lev99]

Modell	Limitierender Schritt	Einfluß des Partikeldurchmessers
SPM	Reaktion	$\tau \sim d_p$
SPM Auflösung und Reaktion	Stoffübergang durch Fluidfilm	[Lev99]:
		Diffusion: $\tau \sim d_p^2, k_L \sim \frac{1}{d_p}$
		Konvektion: $k_L \sim \frac{\sqrt{w}}{\sqrt{d_p}}, \tau \sim \frac{d_p}{k_L}$
		[Vau94]:
		Re<0,5: $w \sim d_p^2$
		0,5<Re<500: $w \sim d_p^a, 0,5 < a < 2$
		Re>500: $w \sim \sqrt{d_p}$
SCM konstante Partikel- größe	Stoffübergang durch Fluidfilm	$\tau \sim d_p$
	Reaktion	$\tau \sim d_p$
	Diffusion durch Produktschicht	$\tau \sim d_p^2$

Tab. A-4: Aus Versuchsdaten ermittelte Arrhenius- Aktivierungsenergien

Stoffsystem		E [kJ·mol ⁻¹]
Calciumcitrat	Auflösung	23,2
	Reaktion (CS 0)	18,1
	Reaktion (CS 100)	14,6
Natriumascorbat aus gemittelten Werten für 0, 10 und 20% Wasser in Methanol	Auflösung	36,5
	Reaktion 1:1	7,5
	Reaktion 2:1	12,8

11.2 Bilder

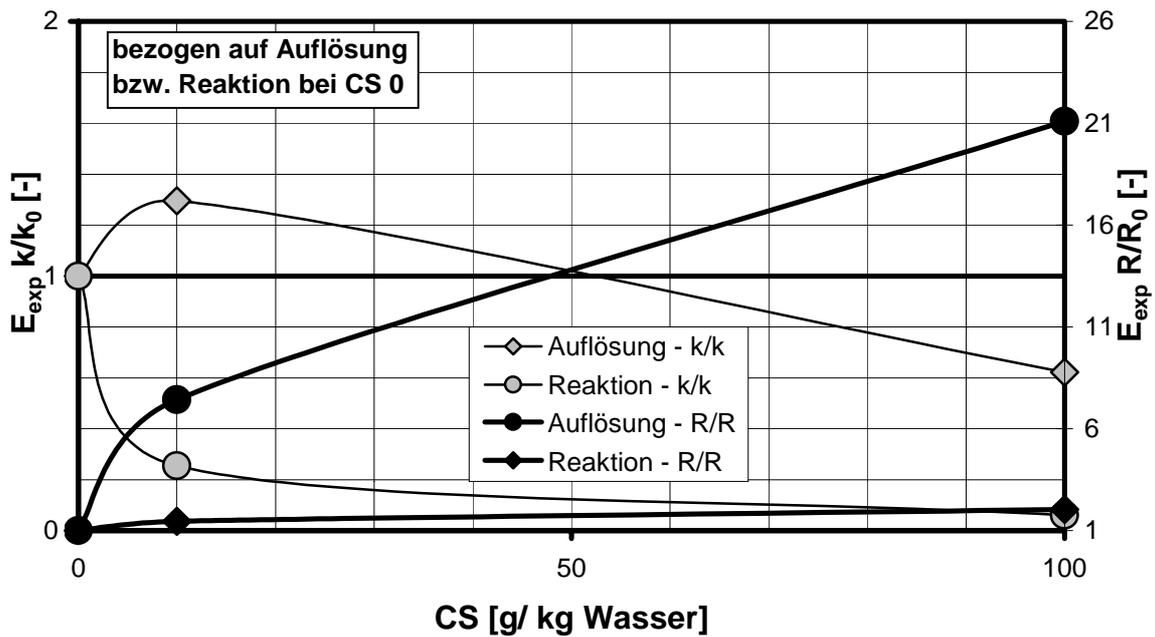


Bild A-1: Verstärkungsfaktoren bei der Auflösung bzw. Umsetzung von Calciumcitrat bei Verwendung der Geschwindigkeitskonstanten bzw. der Massenänderung zur Berechnung von E

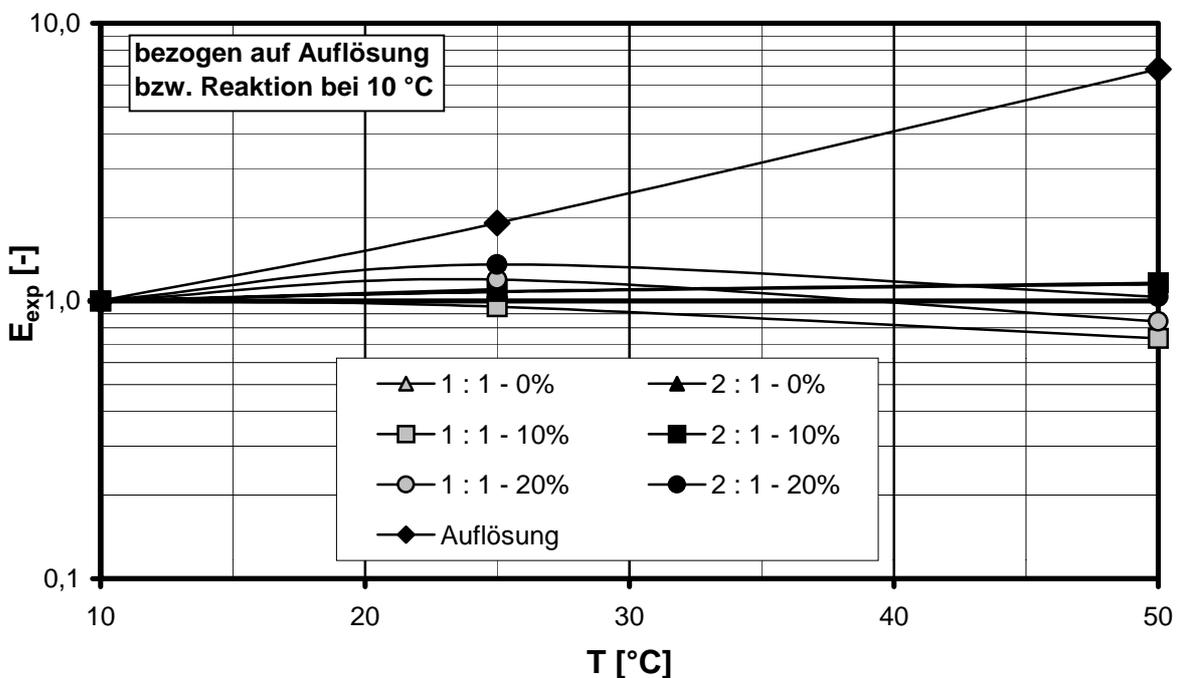


Bild A-2: Verstärkungsfaktoren bei der Umsetzung von Natriumascorbat bei Verwendung der Löslichkeit als Triebkraft

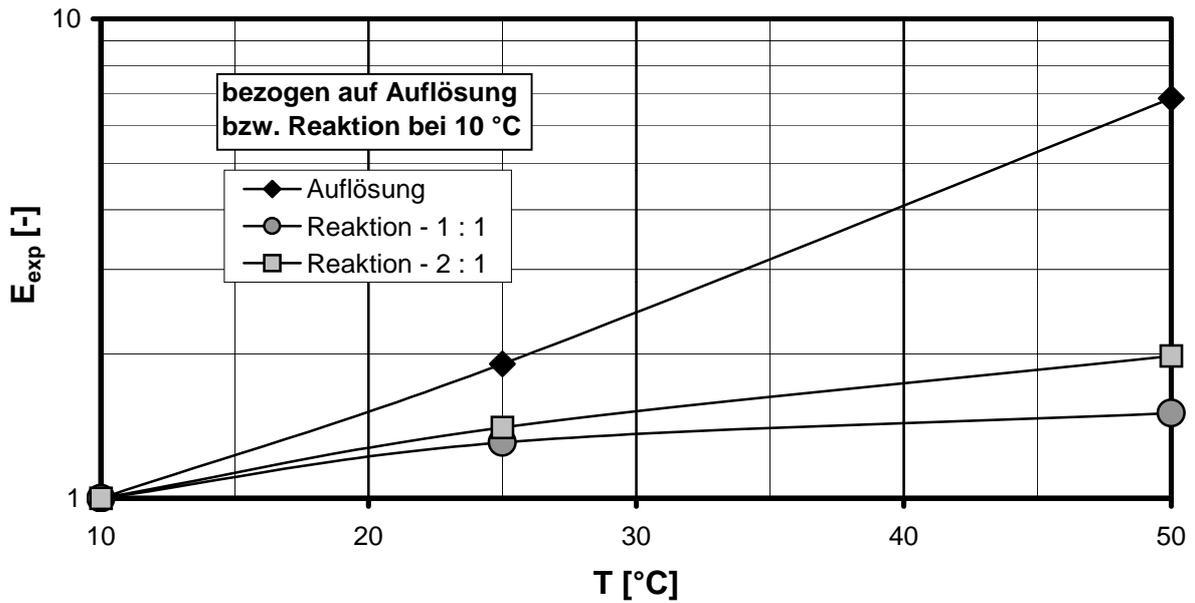


Bild A-3: Verstärkungsfaktoren bei der Umsetzung von Natriumascorbat bei Verwendung der Schwefelsäurekonzentration als Triebkraft, Verwendung gemittelter k-Werte für 0, 10 und 20% Wasser in Methanol

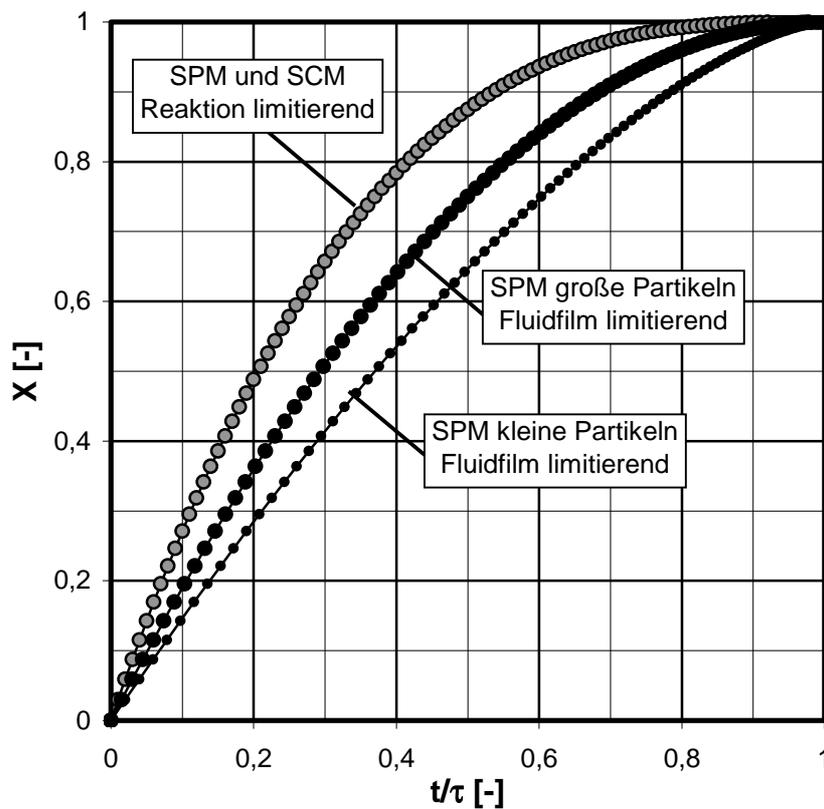


Bild A-4: Normierte Umsatzverläufe für Grenzfälle des SPM-Modells

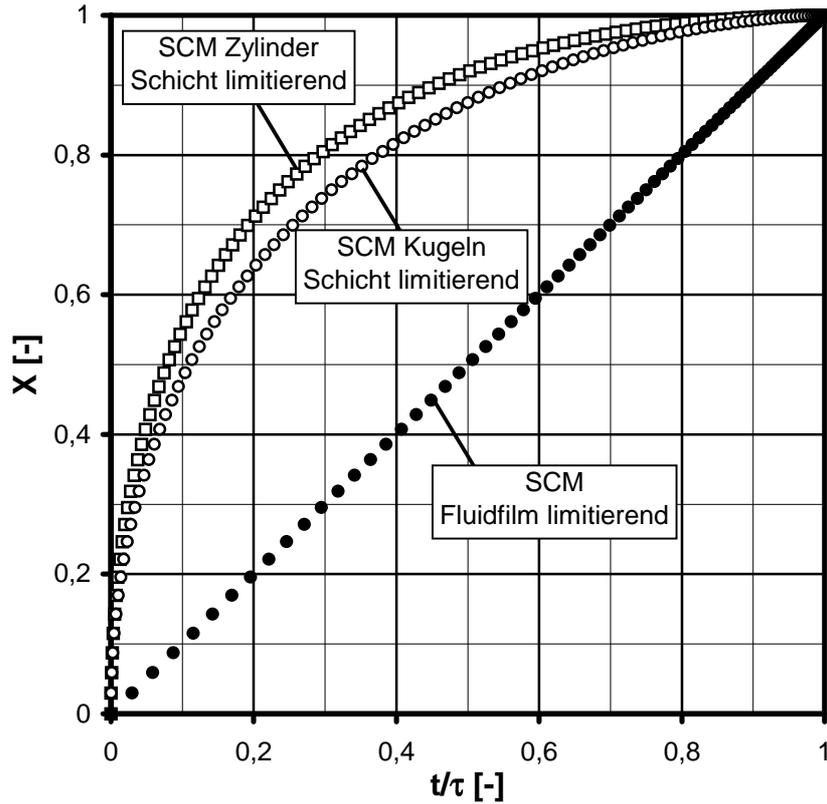


Bild A-5: Normierte Umsatzverläufe für Grenzfälle des SCM-Modells

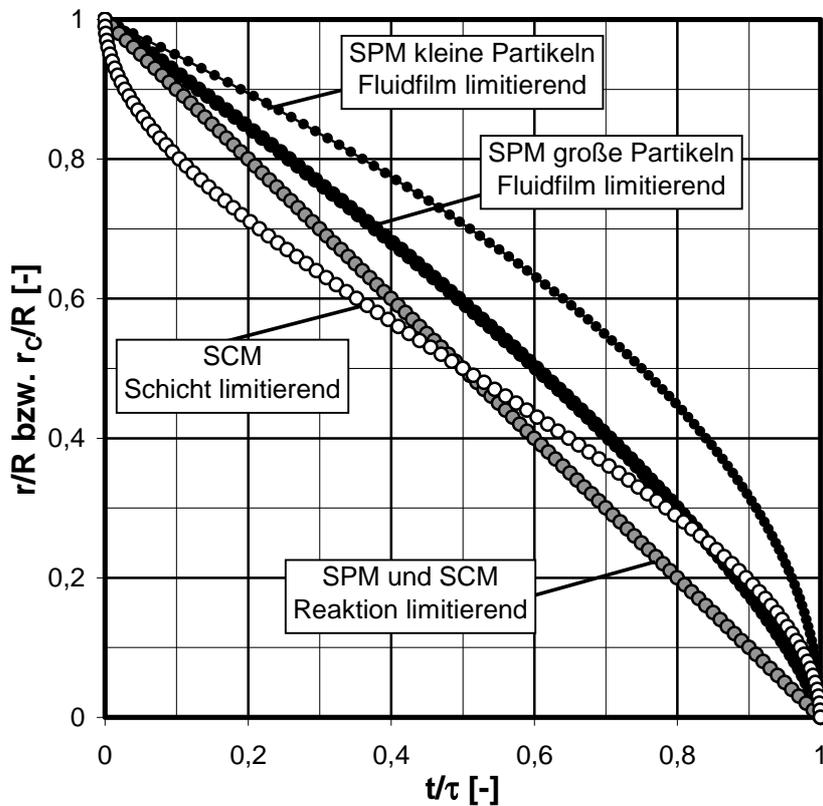


Bild A-6: Normierte Abnahme des Partikelradius bzw. Kernradius (r_c im SCM-Modell) für Grenzfälle des SPM- und SCM-Modells

Lebenslauf

Bernd Bechtloff

geboren am 20.09.1972 in Bremen, verheiratet, ein Kind

1978 – 1991	Schul Ausbildung, Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
10/91 – 09/92	Wehrdienst
10/92 – 10/98	Studium der Produktionstechnik mit dem Schwerpunkt Verfahrenstechnik an der Universität Bremen, Abschluß: Diplom
11/98 – 04/99	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Bremen, Fachbereich Produktionstechnik, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Abteilung Technische Kristallisation
01/99 – 12/01	Stipendiat der Hoffmann La Roche AG
05/99 – 12/01	Doktorand – Stipendiat – an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle (Saale), Fachbereich Ingenieurwissenschaften, Institut für Verfahrenstechnik/TVT
seit 01/02	BASF AG Ludwigshafen, GCT/R Fällung