

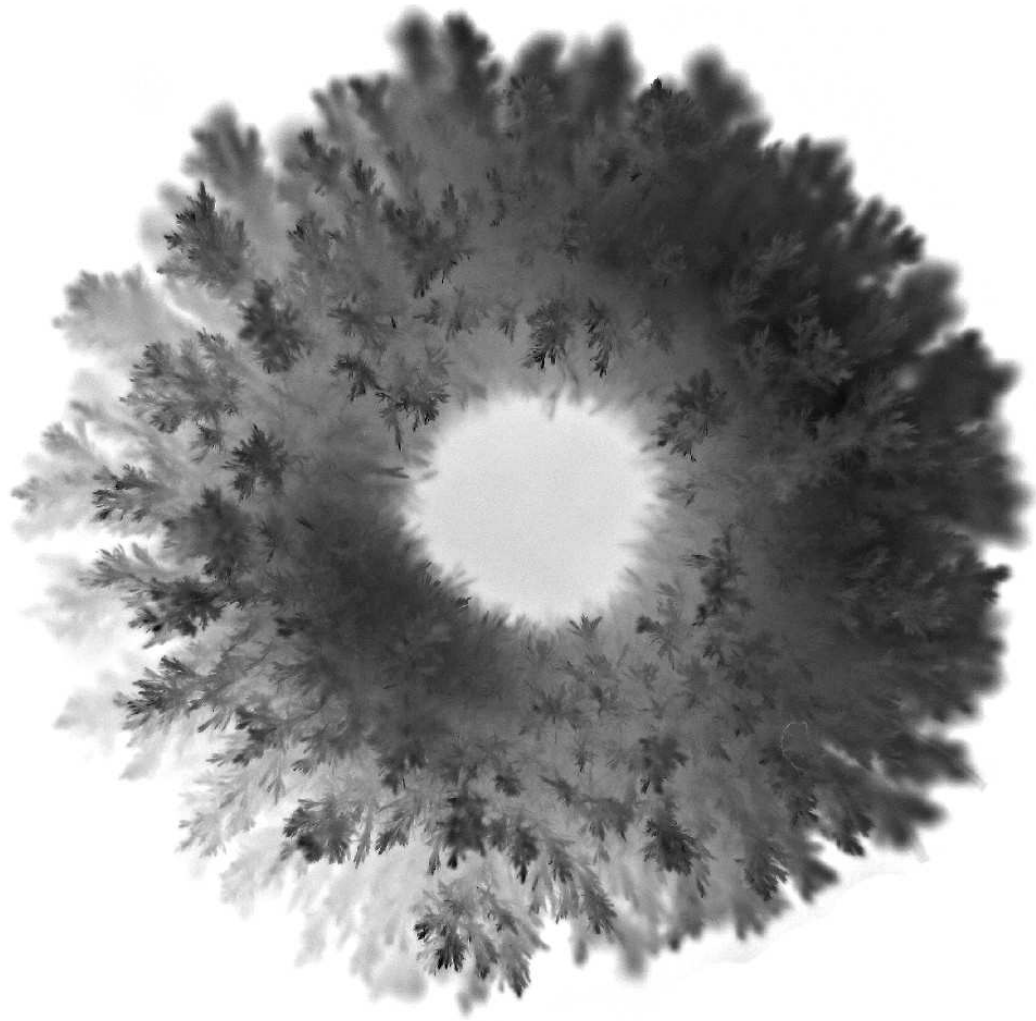
# Dissertation

## ENTWICKLUNG EINES DETERMINISTISCHEN MODELLKERNES ZUR HYBRIDEN MODELLIERUNG KOMPLEXER KRISTALLISATIONSPROZESSE

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der  
Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des  
akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur  
Stephan Jacky Machefer  
aus Chaumont (Frankreich)

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Klaus Schnitzlein  
Prof. Dr.-Ing. Fabian Mauß  
Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 2008



*Meiner Oma Lina  
in Memoriam*

---

## DANKSAGUNG

---

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik des Instituts für Verfahrenstechnik an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus.

Mein besonderer Dank gilt dem Lehrstuhlinhaber Prof. Dr. Klaus Schnitzlein, der mich mit seiner Erfahrung, fachlich wie menschlich, stets unterstützte und zu einem konstruktiven Fortschritt der Arbeit beitrug.

Ausdrücklich danken möchte ich auch den industriellen Kooperationspartnern, der BASF SE, Ludwigshafen sowie der BASF Schwarzheide GmbH, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Herauszuheben ist die Zusammenarbeit mit Dr. Matthias Schopohl, Dr. Thomas Ostrowski, Dr. Bernhard Hoffner und nicht zuletzt Dr. Olaf Otto, ohne den diese Forschungsk Kooperation möglicherweise nie ins Leben gerufen worden wäre.

Dr. Michael Wulkow (Computing in Technology GmbH, Rastede) und Jürgen Wernecke (SensoTech GmbH, Magdeburg) möchte ich für eine vorbildliche Kundenbetreuung, Henry Naskowski (Glastechnische Werkstatt, Berlin) und den Mitarbeitern unserer Fakultätswerkstatt für die stets gelungene Umsetzung meiner konstruktiven Ideen danken.

Für stets kollegiale Atmosphäre am Lehrstuhl sorgten alle Mitarbeiter. Norbert Heinzelmann sei darüber hinaus wegen seiner (EDV-)technischen Mitwirkung hervorgehoben. Entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit haben auch Studenten mit durchweg sehr guten Diplom- und Studienarbeiten im Rahmen ihrer Ausbildung beigetragen: Christian Vogel, Ina von Buchholz, Mahesh M. Huddar, Martin Grasemann, Franz Beggel, Xu Chao und Kai Bönke. Allen ein herzliches Dankeschön!

Prof. Dr. Fabian Mauss danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Für die immerwährende Unterstützung möchte ich aber vor allem meinen Eltern Elfriede und Guy, meiner Schwester Sibylle und meiner Bine von Herzen danken.

*Stephan*

---

# INHALTSVERZEICHNIS

---

<i>Einleitung</i>	1
<i>1. Problemstellung komplexer Kristallisationsprozesse</i>	6
1.1 Theoretische Problematik	7
1.2 Komplex strukturierte Lösungsmittel	9
1.3 Schlüsselproblem Thermodynamik	10
1.4 Limitierter experimenteller Arbeitsbereich	12
<i>2. Deterministisches Kristallisationsmodell</i>	14
2.1 Anwendungsbeispiel Polyolneutralisation	15
2.1.1 Einordnung Polyolneutralisation	15
2.1.2 Prozessbeschreibung	16
2.1.3 Modellannahmen	17
2.2 Theorie	18
2.2.1 Einflussgrößen	18
2.2.2 Bilanzgleichungen	20
2.3 Deterministische Einzelmodelle	27
2.3.1 Zustandsgleichung / Polymer-Segmentierung [53]	28
2.3.2 Vorausberechnung der Viskosität [50]	31
2.3.3 Thermodynamisches Modell [55]	34
2.3.4 Ionischer Diffusionskoeffizient [56]	38
2.3.5 Kinetik homogener Keimbildung [54]	40
2.3.6 Wachstumskinetik am Einzelkristall [49]	45
2.4 Zusammenfassung	49
<i>3. Kristallisationsexperimente zur Modellvalidierung</i>	50
3.1 Schlaufenkristallisator	51
3.1.1 Versuchsaufbau	51
3.1.2 Versuchsplanung	53
3.1.3 Versuchsdurchführung	55
3.2 Kontinuierliche Messung der Übersättigung	57



3.2.1	Wasserkonzentration - modifizierte Schallsonde [52]	58
3.2.2	Salzkonzentration	62
3.3	Ergebnisse und Diskussion	68
3.3.1	Phosphatbildung	68
3.3.2	Übersättigungsverläufe	69
3.3.3	Kristallgrößenverteilung und Kristallform	74
3.4	Zusammenfassung	83
4.	<i>Modellimplementierung und -validierung</i>	85
4.1	Simulator PARSIVAL	86
4.2	Analyse wirkender Partikelprozesse	88
4.2.1	Keimbildung und Wachstum	89
4.2.2	Prozesse kleiner Partikeln	91
4.2.3	Orthokinetische Agglomeration	95
4.2.4	Kristallbruch	97
4.2.5	Sinterung	99
4.3	Systematische Parameterbestimmung	101
4.3.1	Numerische Optimierung	101
4.3.2	Identifikation signifikanter Parameter	103
4.3.3	Parameterbestimmung	105
4.4	Modellvalidierung	113
4.4.1	Parameter-Extrapolation	113
4.4.2	Ergebnisse und Diskussion	117
4.5	Zusammenfassung	122
5.	<i>Modellgestützte Parameterstudie</i>	127
5.1	Neutralisationsexperimente und Modellannahmen	128
5.1.1	Versuchsaufbau und Parameterauswahl	128
5.1.2	Modellannahmen	129
5.2	Wasseranteil	129
5.3	Dosierstrategie	131
5.4	Temperatur	132
5.5	Synergieeffekte	133
	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	135
	<i>Symbolverzeichnis</i>	138
	<i>Tabellenverzeichnis</i>	146
	<i>Abbildungsverzeichnis</i>	147

<i>Anhang</i>	159
<i>A. Phosphate</i> . . . . .	160
<i>B. Kristallisationskinetik</i> . . . . .	161
B.1 Diffusionskoeffizient . . . . .	161
B.2 Keimbildungsexperimente . . . . .	162
B.3 Wachstumsexperimente . . . . .	164
<i>C. Schlaufenkristallisator</i> . . . . .	165
C.1 Versuchsaufbau . . . . .	165
C.2 Fluiddynamisches Regime . . . . .	168
C.3 Modifizierte Schallsonde . . . . .	169
C.4 Versuchsparameter . . . . .	170
C.5 Abdampfversuch . . . . .	172
<i>D. Kristallisationsmodell</i> . . . . .	174
D.1 Galerkin h-p Verfahren . . . . .	174
D.2 Kugelvolumenäquivalentes Wachstum . . . . .	175
D.3 Empirisches Löslichkeitsmodell . . . . .	176
D.4 Empirisches Diffusionskoeffizientenmodell . . . . .	177
D.5 Partikelprozesse - Mechanismen kleiner Partikeln . . . . .	178
D.6 Partikelprozesse - Orthokinetische Agglomeration . . . . .	179
D.7 Partikelprozesse - Kristallbruch . . . . .	180
D.8 Partikelprozesse - Sinterung . . . . .	181
D.9 Plackett-Burman-Faktorplan . . . . .	182
D.10 Parameterbestimmung - 2D-Rastersuche . . . . .	183
D.11 Brucheffizienz - Lösungsmiteleinfluss . . . . .	184
D.12 Empirisches Modell der Grenzflächenenergie . . . . .	185
D.13 Modellvalidierung . . . . .	186
D.14 Modellgestützte Parameterstudie . . . . .	190

---

## EINLEITUNG

---

**K**ristallisationsvorgänge aus Lösungen lassen sich als komplex definieren, wenn sie von chemischen Reaktionen überlagert werden oder in Lösungsmittelgemischen stattfinden. Hierdurch werden die Vorgänge in der flüssigen Phase sehr kompliziert. So können komplex strukturierte flüssige Bestandteile eine Rolle spielen, aber auch die Überlagerung mit Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten. Die einschlägige Fachliteratur zur Kristallisation [59, 64, 66, 69] fokussiert sich hauptsächlich auf die Beschreibung rein wässriger Systeme. Dies betrifft vor allem die Kristallisation von Salzen. Zwar lassen einige Modelle und Theorien prinzipiell auch nichtwässrige Lösungsmittel zu, jedoch mangelt es an experimentellen Daten zur Validierung dieser in der Regel semiempirischen Ansätze.

Im Zuge der Prozessintensivierung existiert in der (chemischen) Industrie heute das Bestreben, „in enger Zusammenarbeit von Wissenschaft und Technik eine radikale Effizienzsteigerung von chemischen/verfahrenstechnischen Prozessen“ zu erreichen [16]. Für bestehende Prozesse bedeutet dies vor allem, laufende Kosten zu minimieren bzw. die Produktausbeute zu maximieren. Da im laufenden Prozessbetrieb die Risikobereitschaft für Parameterstudien in der Regel gering ist, kommt der Entwicklung optimierter Fahrweisen an Prozessmodellen eine immer größere Bedeutung zu. Bei komplexen Problemstellungen bedient man sich meist rein empirischer bzw. datengetriebener Prozessmodelle. Für mathematisch nichtlineare Zusammenhänge ist der Einsatz Künstlicher Neuronaler Netze sehr populär. Mit geringem zeitlichen Aufwand lässt sich ohne tieferen Einblick in die Theorie des Prozesses ein Modell erstellen, vorausgesetzt, es existiert eine quantitativ und qualitativ hinreichende Datengrundlage. So geschehen ist dies unter meiner Mitwirkung in einem Initiativprojekt zur vorliegenden Arbeit am Beispiel eines Aldolkondensationsprozesses. Hierbei war ein Kristallisationsvorgang in einem organisch/wässrigen System mit einem komplizierten chemischen Reaktionsmechanismus gekoppelt. Eine neuartige Datenaufarbeitung und Variablenselektion auf Grundlage der Informations-Entropie erlaubte trotz vieler Variablen und einer minderwertigen Datenbasis eine erfolgreiche Model-

lierung und Optimierung dieses Prozesses [70, 51, 57]<sup>1</sup>. Abb. 0.1 verdeutlicht, dass die vom Modell berechnete, verbesserte Prozessfahrweise tatsächlich zur gewünschten Ausbeutesteigerung im Betrieb führte.

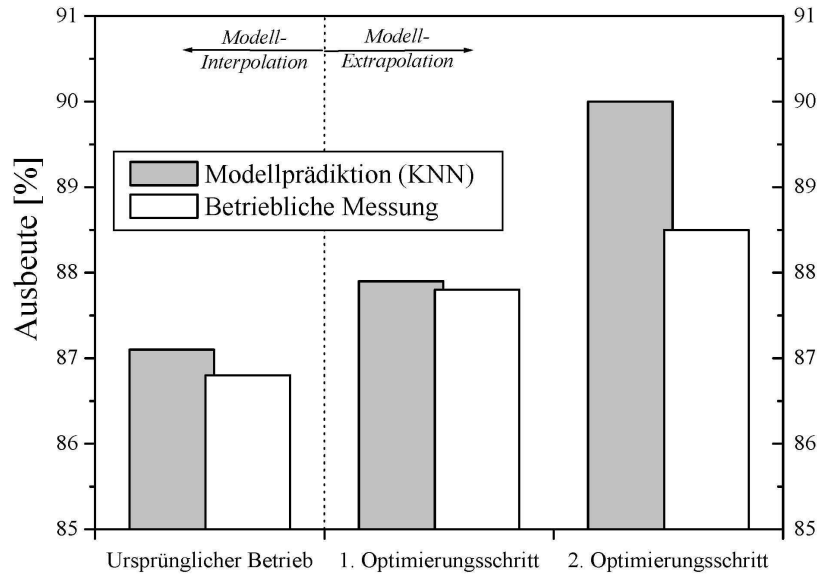


Fig. 0.1: Künstliches Neuronales Netz (KNN): Modellprädizierte sowie tatsächlich realisierte Ausbeutelerhöhung im Aldolkondensationsprozess [57].

Die vom Künstlichen Neuronalen Netz berechneten Ausbeuten als Funktion zweier Prozessvariablen sind in Abb.0.2 dargestellt. Der Aldolkondensationsprozess wird zweistrangig in zwei baugleichen Reaktoren (A und B) unter auch sonst gleichen Prozessbedingungen gefahren. Es wird deutlich, dass trotz identischer Fahrweise unterschiedliche funktionale Zusammenhänge existieren. Es spielen offensichtlich auch Realeffekte eine Rolle, welche deterministisch nicht modellierbar bzw. quantifizierbar gewesen wären, wie z. B. Verschmutzungsvorgänge. Gleichzeitig zeigen die sehr fragwürdigen Modellextrapolationen auch die große Schwäche rein statistischer Modelle auf: Ihr Einsatz beschränkt sich hauptsächlich auf den Prozess und die Bedingungen, für welche eine Datengrundlage gegeben ist (Interpolation). Eine

<sup>1</sup> S. PAPADOKONSTANTAKIS, S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN, A.L. LYGEROS Variable selection and data pre-processing in NN modelling of complex chemical processes *Computers & Chemical Engineering* **2005**, 29, 1647-1659.

S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Relevanz eines informationstheoretischen Preprocessings bei der Prozessmodellierung mit Neuronalen Netzen. *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78(1/2), 56-63.

S. MACHEFER, S. PAPADOKONSTANTAKIS, K. SCHNITZLEIN Prozessmodellierung mit Neuronalen Netzen: Bedeutung des Daten-Preprocessing. *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76(9), 1357.

Extrapolier- oder Übertragbarkeit des Modells ist in der Regel nur sehr begrenzt gegeben.

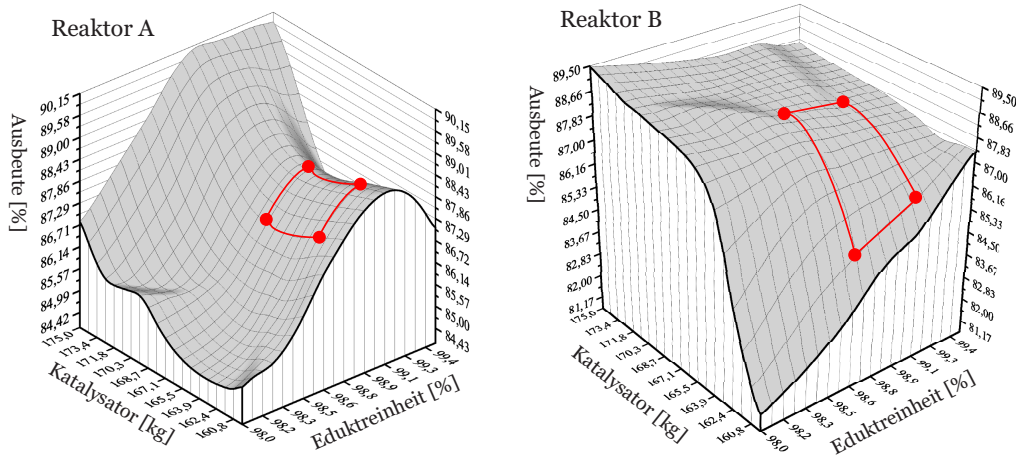


Fig. 0.2: Modellvorhersage mit einem Künstlichen Neuronales Netz für einen Alldolkondensationsprozess. Modellinterpolation und -extrapolation (innerhalb bzw. außerhalb der roten Markierung) [70].

Oftmals besteht jedoch die Erfordernis einer Modellübertragbarkeit innerhalb von Prozessklassen. Dies lässt sich mit Künstlichen Neuronales Netzen oder anderen Modellen ohne deterministischen Hintergrund nicht erreichen. Weiterhin ist meist die deterministische Generierung grundlegenden Prozessverständnisses bei einer Vielzahl potenzieller Einflussgrößen gefragt, um überhaupt Ansatzpunkte für eine Modellierung und Optimierung zu finden. Die Entwicklung eines rigoros deterministischen Prozessmodells wäre für komplexe Kristallisationsprozesse jedoch extrem zeitaufwändig und zum gegenwärtigen Kenntnisstand in vielen Fällen auch prinzipiell unrealistisch. Ein hybrides Modellierungskonzept soll daher langfristig die Vorteile statistischer und deterministischer Modellierung vereinen (Abb. 0.3).

Die Umsetzung eines hybriden Modellierungskonzeptes ist in hohem Maße fallspezifisch. Entsprechend vielfältig sind die Varianten [84, 74]. Beispielsweise kann das statistische Modell als Korrekturfunktion für das deterministische Modell dienen [85]. Andere Ansätze berechnen mit verschiedenen Modellvarianten (deterministisch, statistisch, ggf. heuristisch) die gleiche Zielvariable. Ein „Expertensystem“ wichtet dann die Güte des jeweiligen Modells und berechnet daraus eine entsprechend gemittelte Zielvariable [73, 19]. Bei anderen Herangehensweisen werden deterministisch entweder Konsistenz- bzw. Randbedingungen definiert oder zusätzliche Daten generiert, welche dann in ein übergeordnetes statistisches Modell einfließen [83, 89]. Für chemische Prozesse werden oftmals grundlegende Bilanzgleichungen vorgegeben

und komplexe kinetische oder thermodynamische Zusammenhänge statistisch betrachtet [28, 62]. Ganz gleich welcher Ansatz verfolgt wird, resultiert aus einer hybriden Modellierungsstrategie im Vergleich zu rein statistischen Modellen stets eine bessere Extrapolierbarkeit bei geringerer erforderlicher Datenanzahl. Im Vergleich zu rein deterministischen Modellen können komplexe Zusammenhänge überhaupt erst oder mit deutlich reduziertem Rechenaufwand erfasst werden und machen dadurch u. a. eine modellgestützte Prozessregelung möglich.



Fig. 0.3: Konzept eines hybriden Prozessmodells. Beispielhaft für industrielle Prozesse mit deterministisch beschreibbarer Reaktion, Kristallisation und Mischung.

Am Beispiel der in der Polyurethanchemie bedeutsamen Polyolneutralisation soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, wie ein deterministischer Modellkern eines hybriden Prozessmodells für komplexe Kristallisationsprozesse entwickelt werden kann. Zielstellung ist die Entwicklung eines Modells zur Berechnung der relevanten Prozessgrößen, insbesondere der Kristallgrößenverteilung. Darauf aufbauend sollen sich dann Maßnahmen treffen lassen, mit denen sich die Dauer dieses Batchprozesses verkürzen lässt. Voraussetzung ist hierfür die Kenntnis fundamentaler Teilaspekte der Polyolneutralisation. Dies betrifft insbesondere physikalische Stoffwerte, Phasengleichgewichte sowie Kristallisationskinetik. Relevante Arbeiten hierzu befassen sich meist mit rein wässrigen Systemen, selten mit organischen Lösungsmitteln und fast nie mit dem Einfluss von Polymeren, geschweige denn komplex strukturierten Polyolen. Die theoretische, experimentelle und modellorientierte Untersuchung der grundlegenden Teilaspekte der Polyolneutralisation stellt somit

den wichtigsten Bestandteil dieser Arbeit dar. Weiterhin sollen die daraus entstehenden Einzelmodelle in ein übergeordnetes Kristallisationsmodell implementiert werden, welches die Bilanzgleichungen der flüssigen sowie der festen Phase (Populationsbilanz) berechnet. Experimente in einem Schlaufenkristallisor dienen der Validierung dieses Kristallisationsmodells. Eine modellgestützte Parameterstudie bildet schließlich den Abschluss dieser Arbeit und verdeutlicht, dass sich bereits mit dem deterministischen Modellkern grundlegendes Prozessverständnis und Optimierungsansätze entwickeln lassen. Mit diesem Modellkern und dem vorhandenen Wissen zum effektiven Einsatz Künstlicher Neuronaler Netze [70, 51, 57] wird der Weg geebnet für eine hybride Prozessmodellierung komplexer Kristallisationsprozesse.

---

PROBLEMSTELLUNGEN KOMPLEXER  
KRISTALLISATIONSPROZESSE

---

- 
- 1.1 Theoretische Problematik
  - 1.2 Komplex strukturierte Lösungsmittel
  - 1.3 Schlüsselproblem Thermodynamik
  - 1.4 Limitierter experimenteller Arbeitsbereich
-



*Oftmals sind Kristallisationsprozesse derart komplex, dass die eigentliche Problemstellung erst einmal herausgearbeitet werden muss. Ein Kernproblem ist vielfach unzureichende Phasengleichgewichtsinformation bzw. ein Mangel an Datenmaterial. Insbesondere bei unkonventionellen Lösungsmitteln ist die Kenntnis der Sättigungskurve als Grundvoraussetzung zur Bewertung der Triebkraft von Kristallisationsvorgängen meist nicht gegeben. Neben der theoretischen Herausforderung, wirft gerade die Kristallisation in Lösungsmittelgemischen zusätzliche Probleme praktischer Natur auf, wie z. B. einen limitierten experimentellen Arbeitsbereich.*

### 1.1 Theoretische Problematik

So einfach Kristallisationsprozesse in der Praxis apparativ umgesetzt und gefahren werden<sup>1</sup>, so kompliziert ist die Verflechtung der im Kristallisor ablaufenden Mechanismen. Abb. 1.1 zeigt für den komplexesten anzunehmenden Fall die Wechselwirkungen der einzelnen Aspekte.

Die Thermodynamik ist für die Kristallisation in erster Linie im Sinne des Fest-Flüssig-Gleichgewichtes bzw. der Feststofflöslichkeit von fundamentaler Bedeutung. Über die Löslichkeit wird die Übersättigung<sup>2</sup> und damit die Triebkraft bestimmt, von der direkt oder indirekt alle kristallisationsrelevanten Teilprozesse abhängen. Ein direkter Zusammenhang besteht für Keimbildung, Wachstum und Ostwald-Reifung. Indirekt werden Agglomeration und Bruch entscheidend mitbeeinflusst, da die Übersättigung die Stabilität von Partikelaggregaten durch Sintervorgänge sowie die Morphologie der Einzelkristalle und damit auch deren Bruchempfindlichkeit bestimmt. Bei Lösungsmittelgemischen kann es zudem zur Phasentrennung<sup>3</sup> kommen. Unter Beteiligung dissoziierender Salze kann eine Phasentrennung je nach Salzanteil sogar bei per se homogenen Lösungsmittelgemischen auftreten (Abschn. 1.4). Wird die Übersättigung durch Abdampfen des Lösungsmittels erreicht, ist zudem das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht zu beachten.

---

<sup>1</sup> Im Fall von Batchprozessen erfolgt die Kristallisation meist in einem konventionellen Rührbehälter mit anschließender Filtration.

<sup>2</sup> Differenz zwischen anliegender Konzentration und Sättigungskonzentration der gelösten Spezies

<sup>3</sup> Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht (LLE)

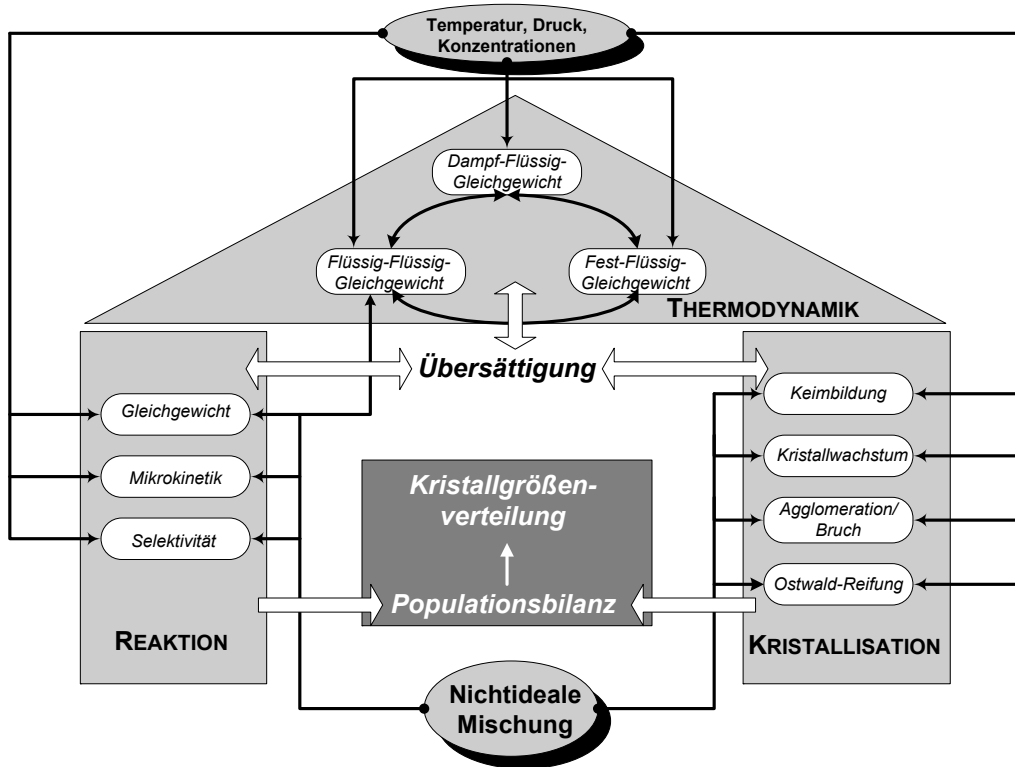


Fig. 1.1: Physikalische Komplexität komplexer Kristallisationsprozesse. Interaktion von thermodynamischem Phasengleichgewicht, Reaktions-, Kristallisationskinetik und Fluidynamik [46].

Bei Fällungsreaktionen wird die Übersättigung und damit die Kristallbildung von einer chemischen Reaktion hervorgerufen. Bei einfachen Reaktionen ist daher hauptsächlich die Frage des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschrittes von großer Bedeutung. Es ist also zu klären, ob Reaktion und Kristallisation zeitlich in derselben Größenordnung ablaufen oder ob ein Teilschritt vergleichsweise schnell abläuft und daher bei der Modellbildung vernachlässigt werden kann. Ungleich schwieriger gestaltet sich der Sachverhalt, wenn die chemische Reaktion reversibel ist und/oder von Folge- sowie Parallelreaktionen begleitet wird. Dies ist z. B. der Fall bei der Aldolkondensation des Initiativprojektes (siehe Einleitung, [70]) oder bei der Polyolneutralisation (Abschn. 2.1). Hierbei müssen dann komplizierte Wechselwirkungen zwischen chemischem und thermodynamischem Gleichgewicht und die Produktverteilung der verschiedenen Kristallsorten beachtet werden.

Bei der Maßstabsübertragung muss zudem der potenziell starke Einfluss der Fluidynamik auf Kristallisation und Reaktion, z. B. in Rührkesseln, beachtet werden [88, 95, 31, 90]. Eine unzureichende Makromischung kann zu Mischungstotzonen oder aber, z. B. in der Nähe von Dosierstellen, zu lokal sehr

unterschiedlichen Zuständen führen. Dies betrifft vor allem Übersättigung und Zusammensetzung bis hin zu lokaler Flüssigphasentrennung. Im Sinne der Mikromischung spielt die Fluidodynamik vor allem hinsichtlich schneller Mechanismen wie Reaktion und Keimbildung eine Rolle. Darüber hinaus bestimmt der Strömungszustand maßgeblich die Kollisionsfrequenz sowie Kollisionsenergie der Kristalle und damit auch deren Agglomeration und Bruch [59].

Abgesehen von diesen Wechselwirkungen stellt der Kristallisationsvorgang an sich schon ein äußerst kompliziertes Phänomen dar. Bildet die Kristallgrößenverteilung das Hauptinteresse, so stellt die Berechnung der hierfür notwendigen Populationsbilanz schon aus mathematischer Sicht eine gewisse Herausforderung dar [75]. Unter den Teilprozessen der Kristallisation lässt sich theoretisch fundiert und einheitlich allein der Keimbildungsvorgang beschreiben [59]. Allerdings sind auch hier nicht alle Einflüsse, wie z. B. die Abhängigkeit der Grenzflächenenergie<sup>4</sup> von der Keimgröße, theoretisch fassbar. Das Kristallwachstum hingegen kann vielfältig erfolgen und ist kompliziert in seiner Beschreibung. Dementsprechend mannigfaltig und vereinfacht sind die meist semi-empirischen Modellvorstellungen und Theorien. Hierbei gilt es systemspezifisch zunächst den herrschenden Wachstumsmechanismus zu identifizieren, um darauf aufbauend ein geeignetes Modell auszuwählen [69]. Weitestgehend empirisch werden jedoch Agglomeration und Bruch modelliert [59]. Allen kristallisationsrelevanten Teilprozessen ist gemein, dass experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Modellparameter unausweichlich sind. Experimentelle Kristallisationsdaten sind meist nur für Standardapplikationen, z. B. Kristallisation aus rein wässrigen Lösungen (Salze), publiziert. Arbeiten zum Einfluss des Lösungsmittels sind immer noch rar. Dies betrifft vor allem komplex strukturierte Lösungsmittel, wie z. B. Polyole.

## 1.2 *Komplex strukturierte Lösungsmittel*

Die Beteiligung eines komplexen Lösungsmittelbestandteils (in einem wässrigen System) stellt, insbesondere als Überschusskomponente, eine zusätzliche Schwierigkeit dar. In Abb. 1.2 ist dies am Beispiel eines Polyols gezeigt, welches bei der Polyolneutralisation (Abschn. 2.1) eine Rolle spielt. Lösungsmittel können heterogen, verzweigt, polydispers sein oder wie beim Polyol ersichtlich alle drei Eigenschaften vereinen. Meist kann dann bei der Bestimmung von Stoffwerten, Phasengleichgewichten oder kinetischen Daten nicht auf bestehendes Datenmaterial zurückgegriffen werden. Zudem beschränken sich etablierte Methoden zur Berechnung physikalischer Stoffwerte

---

<sup>4</sup> Keimbildungsparameter, Abschn. 2.3.5

oder Phasengleichgewichte, insbesondere bei Salz- bzw. Elektrolytlösungen, fast ausschließlich auf rein wässrige Systeme. Es werden allenfalls niedermolekulare organische Zusätze, zumeist im Unterschuss, berücksichtigt. In der Tat stellen komplex strukturierte Stoffe eine generelle Herausforderung an die gegenwärtige Forschung in der Thermodynamik dar [3].

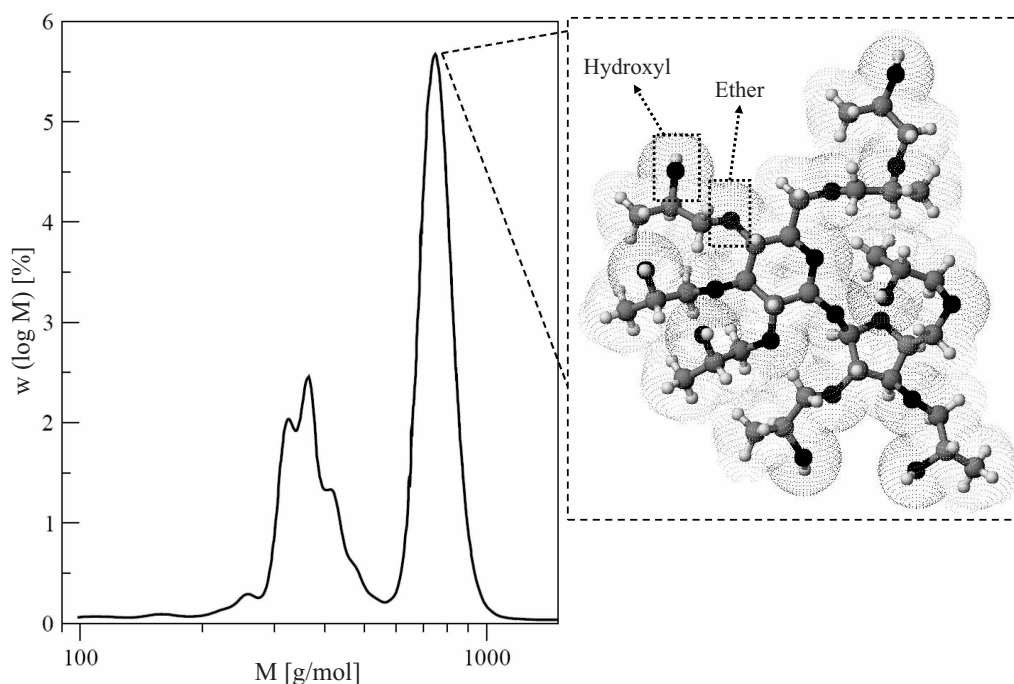


Fig. 1.2: Repräsentative Molmassenverteilung und Struktur eines Polyols.

Die Beteiligung komplex strukturierter Lösungsmittel erfordert also nicht nur die Durchführung zusätzlicher Experimente, sondern oftmals auch die Entwicklung neuartiger oder die Modifikation bestehender Modelle. Diese Aufgabe erwies sich als wichtigster, zugleich aber auch zeitintensivster Bestandteil dieser Arbeit (Abschn. 2.3). Mit dem in dieser Arbeit entwickelten thermodynamischen Modell wird nachfolgend beispielhaft gezeigt, wie wichtig ein für komplexe Lösungsmittel entwickeltes Modell für das Prozessverständnis, die gesamte Modellentwicklung und die Prozessoptimierung ist.

### 1.3 Schlüsselproblem Thermodynamik

Am Beispiel des Polyolneutralisationsprozesses (Abschn. 2.1) wird das typische Problem unzureichender thermodynamischer Informationen erläutert, welches bereits für die Prozessauslegung von entscheidender Relevanz ist. Abb. 1.3 stellt hypothetisch den gewünschten Prozesspfad für die Auslegung von Polyolneutralisationsprozessen dar. Ohne Kenntnis experimenteller Lös-

lichkeiten darf angenommen werden, dass eine einfache Mischungsregel als Berechnungsgrundlage der Sättigungskurve gedient hat. Unter der Annahme, dass sich das Salz nicht im Polyol löst ( $c_p^* = 0$ ), berechnet sich die Gemischlöslichkeit bzw. Sättigungskonzentration  $c^*$ <sup>5</sup> dann aus den Salzlöslichkeiten  $c_w^*$  im reinen Wasser über entsprechende Massenanteile  $w_w$ :

$$c^* = w_w c_w^* \quad (c_p^* \approx 0) \quad (1.1)$$

Entsprechend Abb. 1.3 läge das Salz gemäß dieser Mischungsregel zu Prozessbeginn im Polyol bei ca. 2.5% Wasseranteil und 95°C in einem ungesättigten Zustand vor. Erst im Trocknungsschritt wird durch die Entfernung des Wassers langsam die Sättigung erreicht und darüber hinaus eine kontrollierte Kristallisation bei moderaten Übersättigungen bis zur Zielspezifikation (Prozessende) bewirkt. Vorgehend auf das thermodynamische Modell (Abschn. 2.3.3) lässt sich aber die tatsächliche Sättigungskurve der Polyolneutralisation berechnen. Demzufolge befindet sich die Lösung offensichtlich von Anfang an in einem stark übersättigten Zustand ( $S > 100$ ).

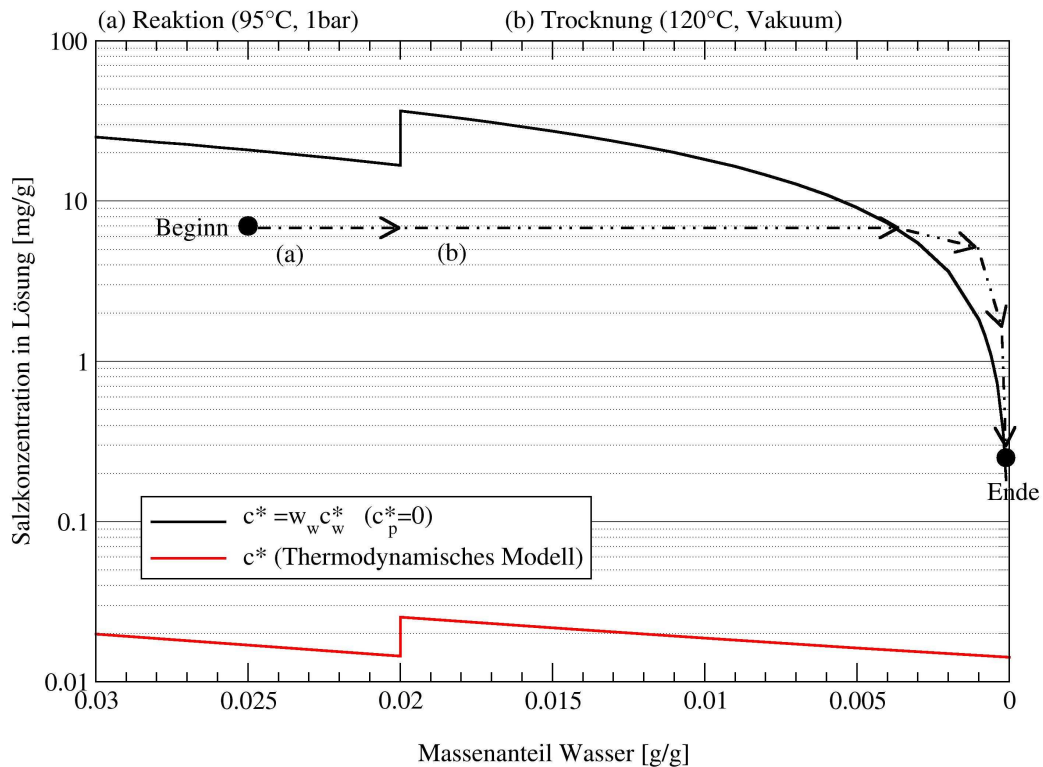


Fig. 1.3: Prozessauslegung der Polyolneutralisation (Pfeile) auf Grundlage einer einfachen Mischungsregel für die Sättigungskurve (schwarze Linie). Zum Vergleich: Die tatsächliche Sättigungskurve (Extrapolation des thermodynamischen Modells, rote Linie).

<sup>5</sup>  $c^*$ :  $\left[ \frac{\text{Masse/Stoffmenge Salz}}{\text{Masse Lösungsmittel}} \right]$  bzw.  $\left[ \frac{\text{Masse/Stoffmenge Salz}}{\text{Volumen Lösungsmittel}} \right]$  wegen  $\rho_p \approx \rho_w$

Als Folge einer derart hohen Triebkraft tritt exzessive Keimbildung auf, weil dieser Teilmechanismus am stärksten von der Übersättigung abhängt. Dies führt zu schwer filtrierbaren, kleinen Kristallen. Auf Grundlage des für komplex strukturierte Lösungsmittel entwickelten thermodynamischen Modells lässt sich damit das Kernproblem des Prozesses identifizieren bevor überhaupt kinetische Aspekte der Kristallisation untersucht werden müssen. Für die Prozessoptimierung heißt dies vor allem, Maßnahmen zur Reduktion der vorherrschenden Übersättigung zu treffen. Weiterhin lässt sich mit diesem Modell die Triebkraft (Übersättigung) berechnen, wodurch quantitative Untersuchungen zur Kristallisationskinetik überhaupt erst möglich werden. Hierbei ist die Extrapolierbarkeit des thermodynamischen Modells von essenzieller Bedeutung, da experimentelle Messungen unter prozessrelevanten Bedingungen auf Grund eines limitierten Arbeitsbereichs oftmals gar nicht möglich sind.

#### 1.4 Limitierter experimenteller Arbeitsbereich

Abermals soll das Beispiel der Polyolneutralisation herangezogen werden, um zu zeigen, welche typisch praktischen Probleme bei der experimentellen Untersuchung komplexer Kristallisationsvorgänge entstehen können. Salze dissoziieren in gelöster Form vollständig oder teilweise in Ionen. Die Wechselwirkung dieser Ionen mit den Molekülen des Lösungsmittelgemisches kann zur Phasentrennung (LLE) führen. Dies ist in Abb. 1.4 für das Salz  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in einem Polyol/Wasser-Gemisch gezeigt.

In einem großen Bereich lassen sich wegen dieser Phasentrennung keine gesättigten bzw. übersättigten Zustände in homogener Mischung einstellen und daher auch keine kristallisationsrelevanten Experimente durchführen. Weitere Limitierungen, wie z. B. extrem geringe Löslichkeiten bei niedrigen Wasseranteilen, hohe Viskositäten sowie die Siedelinie, schränken den experimentell zugänglichen Arbeitsbereich weiter ein. Folglich lassen sich Experimente nur für höhere Wasseranteile und moderate Temperaturen durchführen. Der für den Prozess relevante Bereich bei sehr niedrigen Wasseranteilen und höheren Temperaturen ist damit experimentell unzugänglich. Kernproblem ist somit die Entwicklung von Modellen, die, validiert über Daten im experimentell zugänglichen Arbeitsbereich, Zustände abseits dieses Bereiches zuverlässig extrapolieren können. Diese Anforderung ist alles andere als trivial, da die Sättigungskonzentration innerhalb des experimentell unzugänglichen Bereiches noch um mehr als zwei Größenordnungen variieren kann, wie es z. B. bei der Polyolneutralisation der Fall ist (Abb. 2.7).

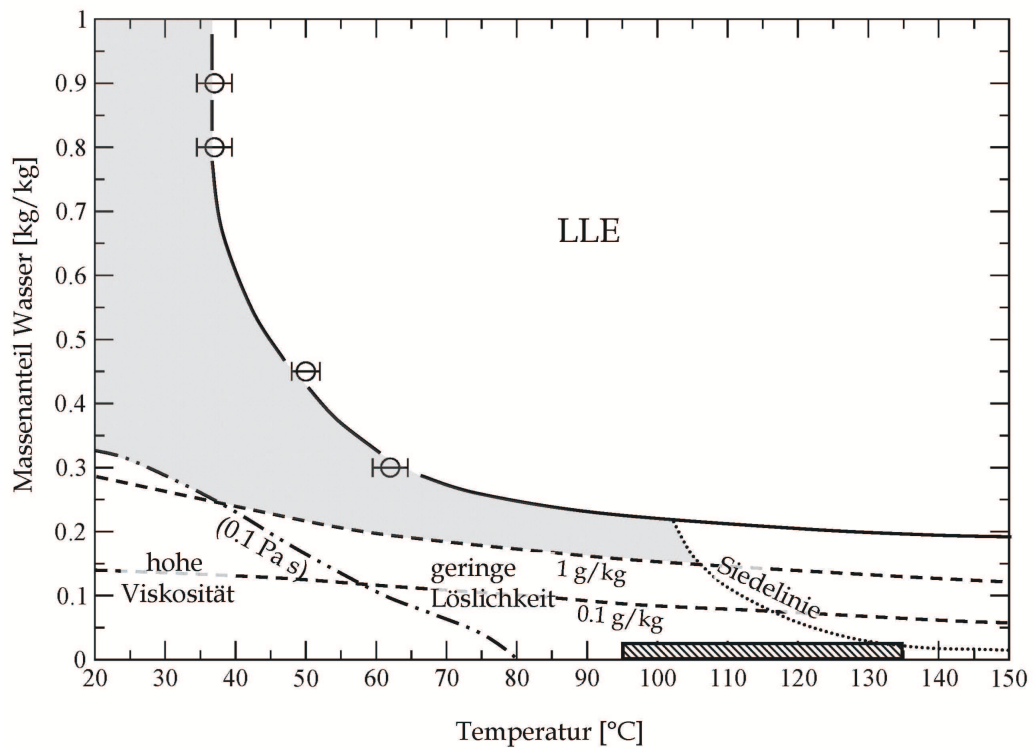


Fig. 1.4: Experimentell zugänglicher Arbeitsbereich (grau hinterlegt) für das System  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ /Polyol/Wasser. Schraffiert dargestellt ist der praktisch relevante Prozessbereich.

---

# DETERMINISTISCHES KRISTALLISATIONSMODELL

---

## **2.1 Anwendungsbeispiel Polyolneutralisation**

2.1.1 Einordnung Polyolneutralisation

2.1.2 Prozessbeschreibung

2.1.3 Modellannahmen

## **2.2 Theorie**

2.2.1 Einflussgrößen

2.2.2 Bilanzgleichungen

2.2.2.1 Disperse Phase, Populationsbilanz

2.2.2.2 Kontinuierliche Phase

2.2.2.3 Numerisches Lösungsverfahren

## **2.3 Deterministische Einzelmodelle**

2.3.1 Zustandsgleichung / Polymer-Segmentierung [53]

2.3.2 Vorausberechnung der Viskosität [50]

2.3.3 Thermodynamisches Modell [55]

2.3.4 Ionischer Diffusionskoeffizient [56]

2.3.5 Kinetik homogener Keimbildung [54]

2.3.6 Wachstumskinetik am Einzelkristall [49]

## **2.4 Zusammenfassung**

---



*Auf der Suche nach einem geeigneten Beispielsystem fällt die Wahl auf die Prozessklasse der Polyolneutralisation. Die im ersten Kapitel vorgestellten typischen Probleme komplexer Kristallisationsprozesse vereinen sich in diesem Anwendungsbeispiel. Hinzu kommt, auch das ist nicht untypisch, ein mangelhafter Forschungsstand, obwohl derartige Prozesse zum Standard in der chemischen Industrie zählen und seit langem betrieben werden. Ausgangspunkt des deterministischen Kristallisationsmodells sind die Bilanzgleichungen zur Berechnung von instationären Kristallisationsprozessen. Anschließend werden in diesem Kapitel Modelle zur Berechnung von wichtigen Stoffwerten, der Thermodynamik sowie der Kristallisationskinetik vorgestellt, welche im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und veröffentlicht wurden.*

## 2.1 Polyolneutralisation als Anwendungsbeispiel

### 2.1.1 Einordnung der Polyolneutralisation

Schuhsohlen, Ski, Inline-Skater, Fensterrahmen, Autositze, Kühlschränke, Kabelummantelungen, Folien, Lacke, Stoßdämpfer, Sportböden, Autositze - in diesen und in vielen anderen Gegenständen unseres Alltags findet man die sinnbildlich, teils auch in ihrer Materialeigenschaft wohl flexibelsten Produkte der Kunststoff-Industrie: Polyurethane. Hergestellt werden Polyurethane als Produkt der Reaktion von Isocyanaten mit Polyolen. Durch Variation der Ausgangsprodukte, Verarbeitungsverfahren oder Verbund verschiedener Polyurethane lassen sich Produkte mit maßgeschneiderten mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften erzeugen [45]. Die Umsetzbarkeit verschiedener Rezepturen erfordert eine Prozessführung in Batch-Fahrweise. Dies ist der Hauptgrund für den einzigen Nachteil dieses Kunststoffes: hohe Produktionskosten.

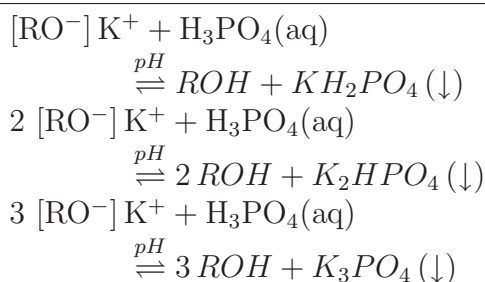
In der Prozesskette zur Herstellung von Polyurethanen bildet die Herstellung der Polyole i. d. R. den zeitlichen Haupt-Engpass. Polyole entstehen durch alkalisch katalysierte Polyaddition von Alkoxiden an nukleophile funktionelle Gruppen, wie sie z. B. in Alkoholen, Zuckern oder Aminen vorzufinden sind. Die Polyolneutralisation, d. h. die anschließende Entfernung der Alkali-Ionen des homogenen Katalysators, meist Kalium-Hydroxid, ist zur Gewährleistung der späteren Produkteigenschaften zwingend notwendig, stellt aber das größte Problem dar. Die Polyolneutralisation erfolgt meist durch saure Fällung der Alkali-Ionen in Form eines im Polyol schwerlöslichen Salzes. Die anschließende Filtration des Salzes ist auf Grund der typischerweise kleinen Kristalle und unabhängig vom Filtrationsverfahren mit sehr hohem Aufwand verbunden.

Alternative Neutralisationsverfahren, wie z. B. die Verwendung von Ionentauschern, erwiesen sich in der Praxis meist als unwirtschaftlich. Bezeichnend ist auch die Tatsache, dass die (nach meiner Kenntnis) einzige Forschergruppe, die sich bislang überhaupt mit der Polyolneutralisation beschäftigt hat, sich nach zahlreichen Forschungsarbeiten zum optimalen Einsatz von Ionentauschern [12, 13, 14, 15] letztlich doch mit der Verbesserung der (klassischen) Polyolneutralisation durch Fällung befasste [11]. Dies ist zugleich die einzige Arbeit, welche sich überhaupt mit diesem Thema befasst. Sie stellt im Wesentlichen eine Parameterstudie dar, bei der der Einfluss verschiedener Prozessvariablen auf die Filtrationszeit untersucht wird. Die physikalischen, thermodynamischen und kinetischen Mechanismen bei der Polyolneutralisation durch Fällung (im Folgenden nur als Polyolneutralisation bezeichnet) bleiben also unbekannt. Dabei ist es bei Prozessklassen, wie sie Polyurethane und auch die Polyole darstellen, besonders wichtig, von einer rein empirischen Betrachtungsweise des Gesamtprozesses als Blackbox abzuweichen, um stattdessen den Zusammenhängen deterministisch auf den Grund zu gehen. Nur auf diese Weise lässt sich übertragbares Prozesswissen bzw. ein Prozessmodell generieren.

Die Polyolneutralisation ist somit ein typischer Vertreter für Klassen komplexer Kristallisationsprozesse und dient dieser Arbeit daher als ideales Anwendungsbeispiel, für das es einen deterministischen Modellkern zu entwickeln gilt.

### 2.1.2 Prozessbeschreibung

Bei der Polyolneutralisation handelt es sich um einen Reinigungsschritt, bei dem Katalysator-Restbestandteile, d. h. im Rohpolyol gebundene Kalium-Ionen, ausgefällt werden sollen. Im Rohpolyol liegt das zu entfernende ( $K^+$ )-Ion gepaart mit alkalischen Polyolat-Gruppen  $[RO^-]$  vor. Die Polyolneutralisation des Kalium-Polyolats  $[RO^-] K^+$  mittels Phosphorsäure lässt sich formal als Parallelreaktion beschreiben, bei der verschiedene Kaliumphosphate gebildet bzw. ausgefällt werden können:



Die Anteiligkeit der gebildeten Salze wird primär durch den pH-Wert bestimmt (Abb. 2.1). Hinsichtlich der Ausfällung bzw. Kristallisation ist zu beachten, dass sich die Phosphate deutlich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden (Tab. A.1). Herauszuheben sind die Löslichkeiten der relevantesten Phosphate  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) sowie  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (DKP), welche sich um rund eine Größenordnung unterscheiden.

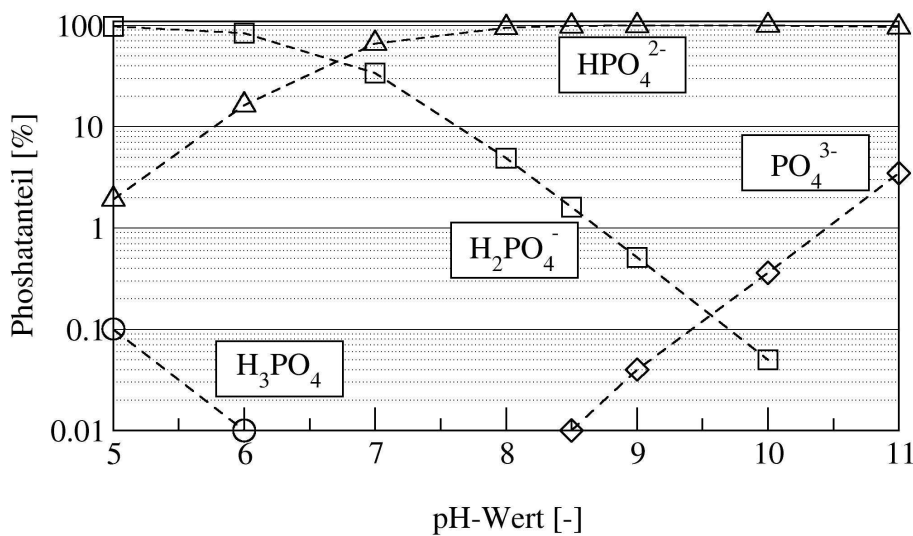


Fig. 2.1: Anteiligkeit gebildeter Phosphate als Funktion des pH-Wertes.

Durchgeführt wird die Polyolneutralisation in aller Regel als Semibatch-Prozess in gerührten Behältern, bei welchem die Säure in verdünnter Form zudosiert wird. Zur Erhöhung der Löslichkeit ist es zudem üblich, Wasser beizumischen. Der gesamte Wasseranteil beträgt jedoch meist nicht mehr als 3%. Der Prozess lässt sich in verschiedene Phasen einteilen [11]:

- (1) **Reaktion:** Dosierung Säure/Wasser  $\Rightarrow$  Phosphatbildung (gelöst)
- (2) **Kristallisation:** Bildung fester Phosphate auf Grund der geringen Löslichkeit im Polyol
- (3) **Trocknung/Kristallisation:** Abdampfen des Wasseranteils, dadurch Übersättigungspromotion und weitere Phosphatausfällung

### 2.1.3 Modellannahmen

Unter der Annahme, dass die Neutralisationsreaktion sehr schnell abläuft, genügt es, sich auf den anschließenden Kristallisationsschritt zu fokussieren. Zur weiteren Modellvereinfachung ist es zweckmäßig, lediglich das KDP in Betracht zu ziehen, zumal DKP auf Grund seiner Hygroskopie erhebliche experimentelle Probleme aufwirft [47]. Die im Rahmen dieser Arbeit

durchgeführten Untersuchungen bewegen sich daher fast ausschließlich im niedrigen pH-Bereich (pH 4...7). Diese Arbeit fokussiert sich folglich auf die Kristallisation von KDP in Polyol/Wasser-Gemischen. Bei der Wahl eines Polyols fiel die Wahl auf ein Polyether-Polyol, welches mit Wasser (bei niedrigen Salzanteilen) vollständig mischbar ist, damit im Modell nur eine flüssige Phase betrachtet werden muss. Bei hohen Salzanteilen tritt jedoch auch für dieses Testsystem (Abb. 1.4) eine Entmischung auf, so dass die bereits angesprochene Notwendigkeit der Modellextrapolation im Fokus des Gesamtmodells sowie der Teilmodelle steht. Auch aus theoretischer Sicht stellt das Testsystem trotz der relativ drastischen, jedoch notwendigen Vereinfachungen noch eine große Herausforderung dar, wie die komplexe theoretische Verknüpfung der Einflussgrößen zeigt.

## 2.2 Theorie

### 2.2.1 Einflussgrößen

Die Entwicklung eines deterministischen Kristallisationsmodells für das System KDP/Wasser/Polyol erfordert die Findung extrapolierbarer Teilmodelle mit der Erfordernis einer systematischen Vorgehensweise zur (experimentellen) Bestimmung der jeweiligen Modellparameter. In Abb. 2.2 ist diese Systematik dargestellt. Komplexestes Teilproblem stellt die Bilanzierung der Kristallpopulation dar, welche durch mehrere überlagerte Mechanismen beeinflusst wird (Keimbildung, Wachstum, Ostwald-Reifung, Agglomeration, Bruch). Die Lösung dieser Populationsbilanz erfolgt mit dem Simulator PAR-SIVAL (Abschn 4.1).

Wichtigste Triebkraft der kristallisationsrelevanten Mechanismen ist die vorherrschende Übersättigung, welche als relative Größe definiert wird:

$$S = \frac{c}{c^*} \quad \text{bzw.} \quad \sigma = S - 1 \quad (2.1)$$

Dementsprechend nimmt die deterministische Modellierung der Sättigungskonzentration ( $c^*$ ) mit einem geeigneten thermodynamischen Modell eine zentrale Rolle ein. Die Parameter des entsprechenden Modells (Abschn. 2.3.3) werden systematisch aus verschiedenen Experimenten bestimmt. Polymer-spezifische Modelle unterteilen das Polymer meist in Segmente, welche im Wesentlichen als unabhängige Bestandteile der Lösung betrachtet werden. Segmente können mit anderen Komponenten, beispielsweise niedermolekularen Spezies, oder auch untereinander wechselwirken. Die Verknüpfung der Segmente innerhalb des Polymers findet i. d. R. allein bei kombinatorischen Aspekten zur Berechnung der Gemischentropie Berücksichtigung. Wichtiger Teilaspekt des thermodynamischen Modells ist also die Definition der Segmente in Typ und Anzahl ( $t$ ) für das komplex strukturierte Polyol. Dies

geschieht mit Hilfe einer geeigneten Zustandsgleichung (Abschn. 2.3.1) auf Basis von Dichte und Schallgeschwindigkeitsdaten.

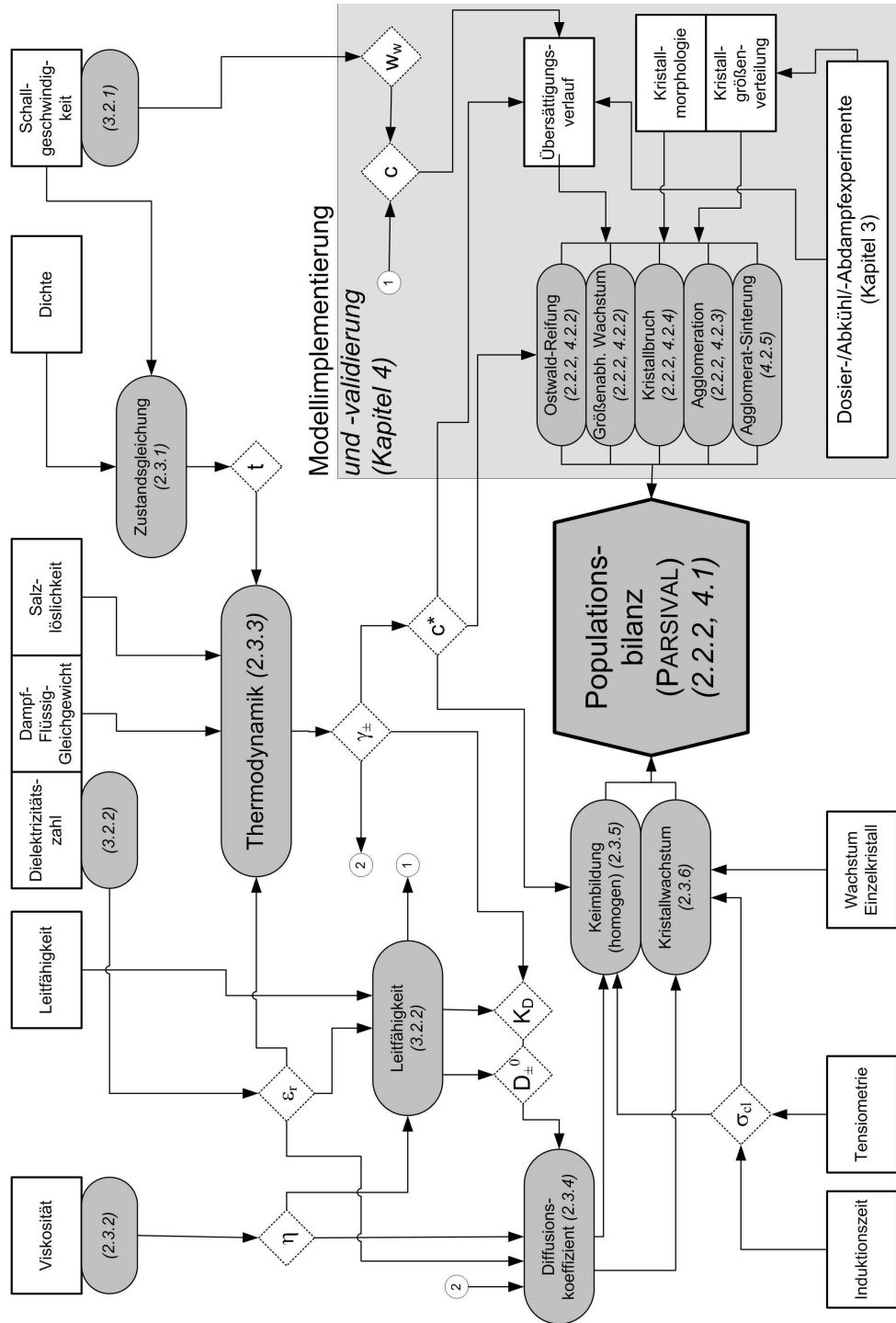


Fig. 2.2: Bestandteile des deterministischen Kristallisationsmodells. Rechtecke - Experimente; Kreise - Teilmodelle; Rauten - Schlüsselgrößen.

Zur Modellierung von Keimbildungskinetik (Abschn. 2.3.5) und Kristallwachstumskinetik (2.3.6) ist zudem ein Diffusionsmodell (Abschn. 2.3.4) erforderlich, das seinerseits auf verschiedene experimentell/theoretisch zu ermittelnde Eingangsgrößen angewiesen ist. In diesem Zusammenhang dient ein geeignetes Leitfähigkeitsmodell der Berechnung der Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung ( $D_{\pm}^0$ ) sowie des Dissoziations-Gleichgewichtes ( $K_D$ ). Zudem lässt sich aus dem Leitfähigkeitsmodell die KDP-Konzentration ( $c$ ) berechnen.

Der Einsatz einer modifizierten Schallsonde erlaubt eine inline-Bestimmung des Wasseranteils ( $w_w$ ) und damit in Kombination mit Leitfähigkeitsmodell und thermodynamischem Modell auch die kontinuierliche Messung der Übersättigung (Abschn. 3.2). Diese Möglichkeit wird im Rahmen von Semi-batch-Kristallisationsexperimenten in einem Schlaufenkristallisor (Kapitel 3) dazu genutzt, charakteristische Übersättigungsverläufe für verschiedene Betriebsbedingungen zu ermitteln. Aus diesen Verläufen werden zusammen mit den experimentellen Kristallgrößenverteilungen und der Kristallmorphologie Parameter aus der Populationsbilanz des Gesamtmodells systematisch bestimmt (Kapitel 4). Dies betrifft die Parameterbestimmung physikalisch komplizierter Phänomene wie z. B. Agglomeration und Kristallbruch.

### 2.2.2 Bilanzgleichungen

In diesem Abschnitt werden die Massenbilanzgleichungen der dispersen sowie kontinuierlichen Phase für die Batchkristallisation aus Lösungen zusammengestellt. Diese Bilanz bildet das Grundgerüst eines Kristallisationsmodells und ist in modularer Form im kommerziellen Simulator PARSIVAL implementiert (Abschn. 4.1).

#### 2.2.2.1 Disperse Phase, Populationsbilanz

Wenn die Größenverteilung der dispersen Feststoffphase von entscheidender Bedeutung ist, muss eine rigorose Bilanzierung der Partikel- bzw. Kristallpopulation erfolgen. Für instationäre Problemstellungen stellt sich demnach die Frage, wie viele Kristalle einer Größe  $x$  zu einem bestimmten Zeitpunkt vorzufinden sind. Berechnungsgrundlage ist die instationäre Populationsbilanz [59, 93, 30]:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial (n \langle x, t \rangle V \langle t \rangle)}{\partial t} &= V \langle t \rangle \frac{\partial n \langle x, t \rangle}{\partial t} + n \langle x, t \rangle \frac{\partial V \langle t \rangle}{\partial t} & (2.2) \\
 &= V \langle t \rangle \left( \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial x}{\partial t} n \langle x, t \rangle \right)}_{(1)} + \underbrace{B \langle t \rangle q_{0,B} \langle x \rangle}_{(2)} + \underbrace{\dot{Q}^+ \langle x, t \rangle}_{(3)} - \underbrace{\dot{Q}^- \langle x, t \rangle}_{(4)} \right) \\
 &= \sum_i \text{PARSIVAL-Modul (i)}
 \end{aligned}$$

Der instationäre Term (linke Seite der Gleichung) beschreibt die zeitliche Änderung der Kristallpopulation  $n$  [Anzahldichte/Volumen] von Kristallen mit Durchmesser  $x$ . Berücksichtigt wird hierbei auch die Änderung des Gesamtvolumens durch instationäre Prozesse (z. B. Dosierung, Abdampfung). Die rechte Seite der Gleichung fasst alle Partikelprozesse zusammen, die zur Evolution der Kristallpopulation beitragen. Diese Partikelprozesse werden vom Simulator PARSIVAL in modularer Form zur Verfügung gestellt und sind nachfolgend erläutert [30].

- (1) *Kristallwachstum* -

Term (1) beschreibt die Anzahländerung auf Grund des Kristallwachstums ( $\partial x / \partial t$ ) aus  $dx$  heraus oder in dieses Größenintervall hinein. Hierbei wird das Phänomen größenabhängigen Wachstums [93] in einen größenunabhängigen Teil (lineares Wachstum  $G$ ) und eine Filterfunktion  $f_G$  aufgespalten [59]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial x}{\partial t} n \langle x, t \rangle \right) = G \langle t \rangle \left( \frac{\partial (f_G \langle x, t \rangle n \langle x, t \rangle)}{\partial x} \right) \quad (2.3)$$

- (2) *Keimbildung*<sup>1</sup> -

Die Entstehung von neuen Kristallen durch Keimbildung wird in Term (2) ausgedrückt. Hierbei wird nicht von einer Punktquelle ausgegangen, sondern von einer Keimgrößenverteilung. Dies wird durch die normierte Anzahldichte  $q_{0,B}$  ausgedrückt. Eine Abhängigkeit der Bildungsrate von der Keimgröße, wie sie in der Realität zu erwarten ist [87, 39], wird auf Grund der physikalischen Komplexität vernachlässigt.

---

<sup>1</sup> Die Keimbildung wird i. d. R. zu den Quellen gezählt, wird hier auf Grund ihrer großen Bedeutung jedoch separat aufgeführt.

- (3) Quellen -

Kristalle einer bestimmten Größe  $x$  können auch durch Agglomeration kleinerer (3a) oder Bruch größerer Kristalle (3b) entstehen:

$$\dot{Q}^+ \langle x, t \rangle = \underbrace{\dot{Q}_{agg}^+ \langle x, t \rangle}_{(3a)} + \underbrace{\dot{Q}_{br}^+ \langle x, t \rangle}_{(3b)} \quad (2.4)$$

- (4) Senken -

Ist ein Kristall der Größe  $x$  selbst in ein Bruch- oder Agglomerationsereignis involviert, dann reduziert sich die Anzahldichte an der Stelle  $x$  entsprechend ((4a) und (4b)). Gleiches gilt für Kristalle, die durch Ostwald-Reifung gänzlich aus der Population verschwinden (4c):

$$\dot{Q}^- \langle x, t \rangle = \underbrace{\dot{Q}_{agg}^- \langle x, t \rangle}_{(4a)} + \underbrace{\dot{Q}_{br}^- \langle x, t \rangle}_{(4b)} + \underbrace{\dot{Q}_{ost}^- \langle x, t \rangle}_{(4c)} \quad (2.5)$$

- (3a,4a) Agglomeration -

Ein Agglomerationsereignis wird zumeist modelliert als binärer Zusammenschluss kleinerer Partikeln ( $x', x'' < x$ ) zu einem Agglomerat der Größe  $x$ . Da bei diesem Zusammenschluss die Masse erhalten bleibt, muss gelten[30]:

$$x'' = \left[ x^3 - (x')^3 \right]^{1/3} \quad (2.6)$$

Für den Quellterm (3a) ergibt sich dann:

$$\dot{Q}_{agg}^+ \langle x, t \rangle = k_{agg} \langle t \rangle \frac{x^2}{2} \int_0^x \frac{\beta_{agg} \langle x', x'' \rangle n \langle x', t \rangle n \langle x'', t \rangle}{(x'')^2} dx' \quad (2.7)$$

mit der Agglomerationskonstanten  $k_{agg}^2$  und dem Agglomerationskernel  $\beta_{agg}$ . Die Agglomerationskonstante beschreibt (größenunabhängig), in welcher Frequenz stabile Agglomerate gebildet werden. Sie hängt damit primär von den physikalischen Eigenschaften des Feststoffs (Form, Anziehungskräfte etc.) sowie der Lösung (Übersättigung, Fluidodynamik etc.) ab. Im Agglomerationskernel kommt zum Ausdruck, welche Kristallgrößenpaarungen ( $x', x''$ ) je nach Agglomerationsmechanismus bevorzugt zu Agglomeraten führen. Weiterhin hängt die Agglomeratbildung davon ab, wie viele Kristalle beider Größen jeweils in der Population vorhanden sind ( $n \langle x'' \rangle, n \langle x' \rangle$ ). Das Integral in Gl. 2.7 beschreibt somit die Gesamtheit aller möglichen Paarungen ( $x', x'' \in \{0, x\}$ )

---

<sup>2</sup> Einheit hängt von  $\beta_{agg}$  ab:  $[m^3/[\beta_{agg}]s]$



mit jeweils unterschiedlicher Häufigkeit. Analog ergibt sich für den Fall, dass Kristall  $x$  durch Zusammenschluss mit einem anderen Kristall  $x'$  aus der Verteilung verschwindet ( $x' \in \{0, \infty\}$ ):

$$\dot{Q}_{agg}^- \langle x, t \rangle = k_{agg} \langle t \rangle n \langle x, t \rangle \int_0^\infty \beta_{agg} \langle x', x \rangle n \langle x', t \rangle dx' \quad (2.8)$$

- (3b,4b) Kristallbruch -

Bildet sich ein Kristall der Größe  $x$  als Bruchstück eines größeren Kristalls ( $x' \in \{x, \infty\}$ ), dann wird dies im Quellterm wie folgt berücksichtigt[93]:

$$\dot{Q}_{br}^+ \langle x, t \rangle = k_{br} \langle t \rangle \int_x^\infty b \langle x' \rangle \beta_{br} \langle x', x \rangle n \langle x', t \rangle dx' \quad (2.9)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $b$ , mit welcher der Ausgangskristall bricht, hängt primär von seiner Größe ab.  $k_{br}^3$  beschreibt die Bruchfrequenz. Der Bruchmechanismus ist im Bruchkernel  $\beta_{br}$  implementiert. Gleichung 2.9 beschreibt hierbei Bruchereignisse, an denen ausschließlich der Ausgangskristall beteiligt ist. Dies ist vor allem der Fall bei Einwirkungen des Rührorgans, der Scherströmung oder bei Kollision des Kristalls mit Wandungen oder Einbauten. Kristall-Kristall-Kollisionen werden hingegen wegen der geringen Feststoff-Konzentrationen sowie moderaten Partikelgeschwindigkeiten vernachlässigt. Die kinetische Bruchkonstante  $k_{br}$  hängt von Eigenschaften der Kristalle (Härte, Form etc.) sowie der Lösung (insbesondere Fluidodynamik) ab. Für den Fall, dass ein Kristall der Größe  $x$  selbst bricht, ergibt sich als Senke:

$$\dot{Q}_{br}^- \langle x, t \rangle = k_{br} \langle t \rangle b \langle x \rangle n \langle x, t \rangle \quad (2.10)$$

- (4c) Ostwald-Reifung -

Es ist bekannt, dass kleine Kristalle ( $< 1 \mu\text{m}$ ) eine erhöhte Löslichkeit aufweisen. Quantitativ lässt sich das Phänomen einer partikelradienabhängigen Löslichkeit ( $c^\#$ ) auf Grundlage der *Gibbs-Thompson*-Gleichung beschreiben [66]:

$$c^\# \langle r \rangle = c^* \exp \left\{ \frac{2k_a \sigma_{cl} M_c}{\rho_c x RT} \right\} \quad (2.11)$$

Demzufolge heißt das für den Kristallisationsprozess, dass kleine Kristalle eine geringere Triebkraft für Wachstum aufweisen. Je nach vorherrschender Übersättigung und je nach Grenzflächenenergie zwischen dem Kristall und der Lösung ( $\sigma_{cl}$ ), kann es bei sehr kleinen Kristallen mit kritischem Radius

---

<sup>3</sup> Einheit hängt von  $\beta_{br}$  und  $b$  ab:  $[1/\text{m} [\beta_{br}] [\text{b}] \text{s}]$

auch zu einer Umkehr der Triebkraft kommen, d. h. zu lokal ungesättigten Zuständen. Dieser Umstand führt sukzessiv zur Auflösung kleiner Kristalle zu Gunsten größerer und wird gemeinhin als *Ostwald-Reifung* bezeichnet. Modelliert wird der Vorgang dementsprechend als Kristallsenke nach folgender, allgemeiner Form:

$$\dot{Q}_{ost}^- \langle x, t \rangle = k_{ost} \langle t \rangle f_{ost} \langle x, t \rangle n \langle x, t \rangle \quad (2.12)$$

mit dem kinetischen Faktor  $k_{ost}$ <sup>4</sup> und der Filterfunktion  $f_{ost}$ .

Für manche Partikelprozesse kann ein Bezug auf das Partikelvolumen bzw. die Partikelmasse sinnvoll sein (Abschn. 4.2.4). In diesen Fällen erfolgt eine Transformation zwischen Längen- und Volumenkoordinaten in PARSIVAL programmintern über den volumenbezogenen Formfaktor  $k_v$  [30]:

$$V \langle x \rangle = k_v x^3 \quad (2.13)$$

### 2.2.2.2 Kontinuierliche Phase

Die Bilanzgleichungen der flüssigen Phase für das Modellsystem lassen sich unter Berücksichtigung von Dosiervorgängen (wässrige Salzlösung) sowie des Abdampfens des Wassers wie folgt formulieren:

- *Polyolanteil (Index p)* -

$$m_l \langle t \rangle w_p \langle t \rangle = \underbrace{m_{l,0} w_{p,0}}_{\text{Vorlage}} \quad (2.14)$$

- *Wasseranteil (Index w)* -

$$m_l \langle t \rangle w_w \langle t \rangle = \underbrace{m_{l,0} w_{w,0}}_{\text{Vorlage}} + \underbrace{\rho_{dos} w_{w,dos} \int_0^t \dot{V}_{dos} \langle t \rangle dt}_{\text{Dosierung}} - \underbrace{\rho_w \int_0^t \dot{V}_{w,vap} \langle t \rangle dt}_{\text{Verdampfung}} \quad (2.15)$$

- *Gelöster Salzanteil (Index s)* -

$$m_l \langle t \rangle w_s \langle t \rangle = \underbrace{m_{l,0} w_{s,0}}_{\text{Vorlage}} + \underbrace{\rho_{dos} w_{s,dos} \int_0^t \dot{V}_{dos} \langle t \rangle dt}_{\text{Dosierung}} - \underbrace{k_v \rho_c V \langle t \rangle \int_0^\infty x^3 n \langle x, t \rangle dx}_{\text{Kristallisation}} \quad (2.16)$$

---

<sup>4</sup> [1/s]

Mit der Bedingung

$$w_p + w_w + w_s = 1 \quad (2.17)$$

sind alle Bilanzgleichungen der flüssigen Phase eindeutig bestimmt. Die Gesamtmasse ergibt sich dann durch Summation aller flüssigen und festen Bestandteile.

### 2.2.2.3 Numerisches Lösungsverfahren

Die Lösung der oben aufgestellten Bilanzgleichungen kann bis auf wenige Spezialfälle in aller Regel nur mit numerischen Verfahren erfolgen. Die Populationsbilanz selber stellt mathematisch eine partielle Integral-Differentialgleichung dar. Darüber hinaus laufen Mechanismen stark unterschiedlicher Zeitabhängigkeit bzw. Geschwindigkeit parallel ab (z. B. Keimbildung und Wachstum). Bekannt ist zudem lediglich der Zustand zum Zeitpunkt  $t_0$ . Man spricht deshalb auch von einem steifen Anfangswertproblem [63].

Im Folgenden soll das vom Simulator PARSIVAL (Abschn. 4.1) verwendete Verfahren erläutert werden, mit dem die instationären Bilanzgleichungen vergleichsweise schnell gelöst werden können [94]. Die Bilanzvariablen seien im Vektor  $\mathbf{u}$ , die zeitlichen Abhängigkeiten im Vektor  $\mathbf{F}$  zusammengefasst:

$$\mathbf{u}\langle t \rangle = \begin{pmatrix} n \langle x, t \rangle \\ m_w \langle t \rangle \\ m_p \langle t \rangle \\ m_s \langle t \rangle \end{pmatrix} \quad \mathbf{F}\langle \mathbf{u}, t \rangle = \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \begin{pmatrix} \partial n / \partial t = f_n \langle x, t \rangle \\ dm_w / dt = f_w \langle t \rangle \\ dm_p / dt = f_p \langle t \rangle \\ \partial m_s / dt = f_s \langle t \rangle \end{pmatrix}$$

- Zeitdomäne -

Das numerische Lösungsverfahren erfordert zunächst die Diskretisierung der Zeitebene. Die implizite Formulierung von *Euler*:

$$\mathbf{u}\langle t_i + \tau \rangle = \mathbf{u}\langle t_i \rangle + \tau \cdot \mathbf{F}\langle \mathbf{u}\langle t_i + \tau \rangle, t_i + \tau \rangle \quad (2.18)$$

bietet insbesondere bei großen Zeitschritten eine höhere Stabilität als die entsprechende explizite Variante:

$$\mathbf{u}\langle t_i + \tau \rangle = \mathbf{u}\langle t_i \rangle + \tau \cdot \mathbf{F}\langle \mathbf{u}, t_i \rangle \quad (2.19)$$

Das implizite Verfahren erfordert jedoch die Lösung eines nichtlinearen Gleichungssystems und damit einen höheren Rechenaufwand (hohe Iterationszahl, Multiplizitäten etc.). Einen Kompromiss bietet das *linear-implizite Euler-Verfahren* [18], bei dem  $\mathbf{F}$  in Gl. 2.18 über eine *Taylor-Reihe* am Entwicklungspunkt  $t_i$  linearisiert wird (Abbruch nach dem linearen Glied):

$$\mathbf{F}\langle \mathbf{u}, t_i + \tau \rangle = \mathbf{F}\langle \mathbf{u}, t_i \rangle + \underbrace{\frac{d\mathbf{F}}{d\mathbf{u}}}_{\mathbf{J}_F} (\mathbf{u}\langle t_i + \tau \rangle - \mathbf{u}\langle t_i \rangle) \quad (2.20)$$

Einsetzen von Gl. 2.20 in Gl. 2.18 ergibt nach Umformung schließlich:

$$\mathbf{u} \langle t_i + \tau \rangle = \mathbf{u} \langle t_i \rangle + \frac{\tau \cdot \mathbf{F} \langle \mathbf{u}, t_i \rangle}{(\mathbf{E} - \tau \cdot \mathbf{J}_F)} \quad (2.21)$$

mit Einheitsmatrix  $\mathbf{E}$  und Jacobi-Matrix  $\mathbf{J}_F$ :

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{J}_F = \begin{pmatrix} \partial f_n / \partial n & \partial f_n / \partial m_w & \partial f_n / \partial m_p & \partial f_n / \partial m_s \\ \partial f_w / \partial n & \partial f_w / \partial m_w & \partial f_w / \partial m_p & \partial f_w / \partial m_s \\ \partial f_p / \partial n & \partial f_p / \partial m_w & \partial f_p / \partial m_p & \partial f_p / \partial m_s \\ \partial f_s / \partial n & \partial f_s / \partial m_w & \partial f_s / \partial m_p & \partial f_s / \partial m_s \end{pmatrix}$$

Das linear-implizite Verfahren (Gl. 2.21) bietet annähernd die Stabilität eines impliziten Verfahrens bei deutlich reduziertem Rechenaufwand, da lediglich der Zustand zum Ausgangszeitpunkt  $t_i$  (explizit) berechnet wird. Die Schrittweite  $\tau$  wird für jedes  $t_i$  über eine Fehlerschätzung erhöht oder reduziert [94].

- Partikelgrößendomäne -

Für jeden Zeitschritt ( $t_i$ ) verbleibt die Lösung der Bilanzgleichungen in Abhängigkeit der Kristallgröße. Hierfür wird die  $x$ -Domäne diskretisiert und jedes Größenintervall (Index  $l$ , Breite  $h$ ) durch eine Polynomfunktion der Ordnung  $p_l$  approximiert:

$$\mathbf{u}_l \langle x \rangle = \sum_{k=0}^{p_l} \mathbf{c}_{k,l} \mathbf{P}_{k,l} \quad (2.22)$$

Zwecks einfacher Bestimmbarkeit der Polynomkoeffizienten  $\mathbf{c}$  wird auf ein orthogonales Polynom (*Legendre-Reihe*) zurückgegriffen [94]. Das Gesamtschema zur Beschreibung der  $x$ -Domäne setzt sich zusammen aus  $m$  Intervallen unterschiedlicher Breite ( $h$ ) und unterschiedlicher Approximationsordnung (Anzahl der Polynome  $p$  im Intervall  $l$ ):

$$\Delta_i = \{(h, p)_1, \dots, (h, p)_l, \dots, (h, p)_m\}_i \quad (2.23)$$

Das Startschema eines jeden Zeitschrittes wird auf Basis des optimalen Schemas des vorangehenden Zeitschrittes ( $\Delta_{i-1}^{\text{opt}}$ ) nach heuristischen Regeln berechnet. Die Bestimmung der Polynom-Koeffizienten erfolgt mit einem sogenannten *mehrstufig adaptiven Galerkin-(h-p)-Verfahren*. Die Mehrstufigkeit besteht hierbei in der Optimierung des Intervallschemas für jeden Zeitschritt hinsichtlich minimal erforderlichem Rechenaufwand zur Einhaltung einer vorgegebenen Fehlertoleranz. Die gesamte numerische Methodik ist in Abb. D.1 schematisch und in stark vereinfachter Form dargestellt.

### 2.3 Deterministische Einzelmodelle

Zur Entkopplung der vielen Einflussgrößen sollten möglichst viele Einzelaspekte *a priori*, d. h. unabhängig von der Kristallisation der gesamten Kristallpopulation, bestimmt werden. Die im Folgenden vorgestellten Einzelmodelle wurden für das Modellsystem  $KH_2PO_4$ /Polyol/Wasser, unter besonderer Berücksichtigung der strukturellen Eigenschaften des Polyols, entwickelt und fließen in die oben aufgestellten Bilanzgleichungen ein. Da alle diesbezüglichen Arbeiten bereits veröffentlicht wurden, erfolgt die Darstellung im Rahmen dieser Arbeit in zusammengefasster Form. Für nähere Informationen sowie Referenzen und Symbolverzeichnisse sei daher auf die Publikationen verwiesen [53, 50, 55, 56, 49, 54].

### 2.3.1 Bestimmung der Segmentzahl für komplexe Polymere aus einer Zustandsgleichung mittels Schallgeschwindigkeitsdaten<sup>[53]</sup><sup>5</sup>

Die Zahl der Polymer-Segmente (SZ) stellt eine fundamentale Größe in vielen Modellen zur Berechnung physikalischer und thermodynamischer Eigenschaften von Polymeren dar. In einfach strukturierten Polymeren lässt sich die SZ direkt aus der chemischen Struktur, i. d. R. aus der Anzahl identischer monomerer Untereinheiten, bestimmen. Diese Vorgehensweise scheidet aus bei komplexen, d. h. polydispersen, heterogenen und/oder verzweigten Polymeren. Oftmals dient die SZ zur Beschreibung von Polymer/Lösungsmittel-Gemischen. In diesen Fällen behilft man sich, indem man die Segmentzahl aus dem Verhältnis physikalischer Stoffwerte (z. B. molekularer Volumina) der beteiligten Spezies bestimmt und die SZ des Lösungsmittels gleich eins setzt. Die SZ als Reinstoffeigenschaft in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zu bestimmen, ist nicht konsistent und daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neuartige Methode zur Bestimmung der SZ komplexer Polymere am Beispiel des Polyols entwickelt.

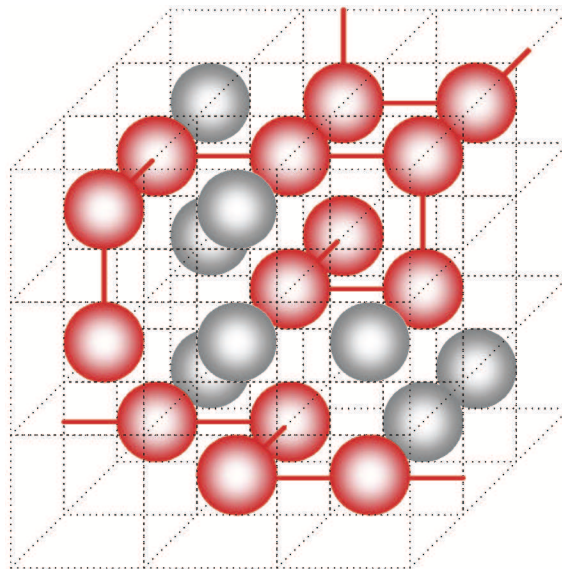


Fig. 2.3: Struktur eines Polymer/Lösungsmittel-Gemisches im Sinne der Simplified Hole Theory. Hier als Beispiel: Leerzellen sowie besetzte Zellen (Polymersegmente, kleine Lösungsmittelmoleküle).

Aus geeigneten Zustandsgleichungen für Polymere lässt sich die Segmentzahl als Modellparameter berechnen. Die *Simplified Hole Theory* (SHT) wurde hierbei auf Grund ihres einfachen mathematischen Ausdrucks und ihrer Bewährtheit ausgewählt. In dieser Modellvorstellung wird eine (reine)

<sup>5</sup> S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Simple determination of segment numbers for complex polymer-solvent systems. *Chemical Engineering & Technology* **2007**, 30(2), 193-201.

Flüssigkeit als Gemisch aus besetzten Zellen (Segmente) und unbesetzten (leeren) Zellen interpretiert (Abb. 2.3). Bei der Besetzung der Zellen findet dabei die Segmentverknüpfung Berücksichtigung. Die Zustandsgleichung ist typischer Weise in Form reduzierter Zustandsgrößen ( $p_r, v_r, T_r$ ) definiert:

$$\frac{p_r v_r}{T_r} = \frac{(y v_r)^{1/3}}{(y v_r)^{1/3} - 0.9165y} + \frac{2y}{T_r (y v_r)^2} \left[ \frac{1.1394}{(y v_r)^2} - 1.5317 \right] \quad (2.24)$$

Die Bezugsgrößen ( $p', v', T'$ ) sowie der Anteil vakanter Zellen ( $y$ ) definieren sich hierbei aus segmentspezifischen Parametern (charakteristische Energie  $\hat{\epsilon}$ , Volumen  $\hat{v}$ , Segmentzahl  $t$ ):

$$p_r = \frac{p}{p'} \quad v_r = \frac{v}{v'} \quad T_r = \frac{T}{T'} \quad (2.25)$$

$$p' = \frac{qz\hat{\epsilon}}{t\hat{v}} \quad v' = \frac{t\hat{v}}{M} \quad T' = \frac{qz\hat{\epsilon}}{cR} \quad (2.26)$$

$$y = 1 - \exp \left\{ -\frac{c}{2tT_r} \right\} \quad (2.27)$$

Die segmentspezifischen Parameter müssen in diesem semi-empirischen Modell aus experimentellen Daten bestimmt werden. Standardmäßig werden hierfür pVT-Daten verwendet, mit dem Nachteil, hohe Drücke anwenden zu müssen, um für Flüssigkeiten einen messbaren Effekt auf das spezifische Volumen zu erzielen. Als neuartige Alternative wurde im Rahmen dieser Arbeit deswegen die Schallgeschwindigkeit (isobar) als Messgrundlage eingeführt, da hier der Zusammenhang zwischen Druck und Volumen physikalisch impliziert ist. In Kombination mit isobaren Dichtemessungen lassen sich in eindeutiger Weise die Parameter der Zustandsgleichung bei Normaldruck bestimmen (Abb. 2.4).

Die auf diese Weise bestimmte Segmentzahl für das Polyol ist 9.57 und stellt eine strukturell realistische Größenordnung dar. Die SHT lässt sich auch für niedermolekulare Lösungsmittel anwenden, bislang mit einer Ausnahme: Wasser. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die SHT auch für Wasser angewendet werden kann, wenn beachtet wird, dass Wasser polymorph, im Sinne wasserstoffverbrückter Fernordnungen unterschiedlicher Dichte, aufgebaut ist. Weiterhin konnte die Richtigkeit der auf diese Weise ermittelten SZ für Polyol und Wasser mittels theoretischer und experimenteller Validierungskriterien gestützt werden. So weist beispielsweise eine auf diesen Segmentverhältnissen basierende lineare Mischungsregel für Gemischviskositäten eine gute Deckung mit experimentellen Daten auf (Abb. 2.5).

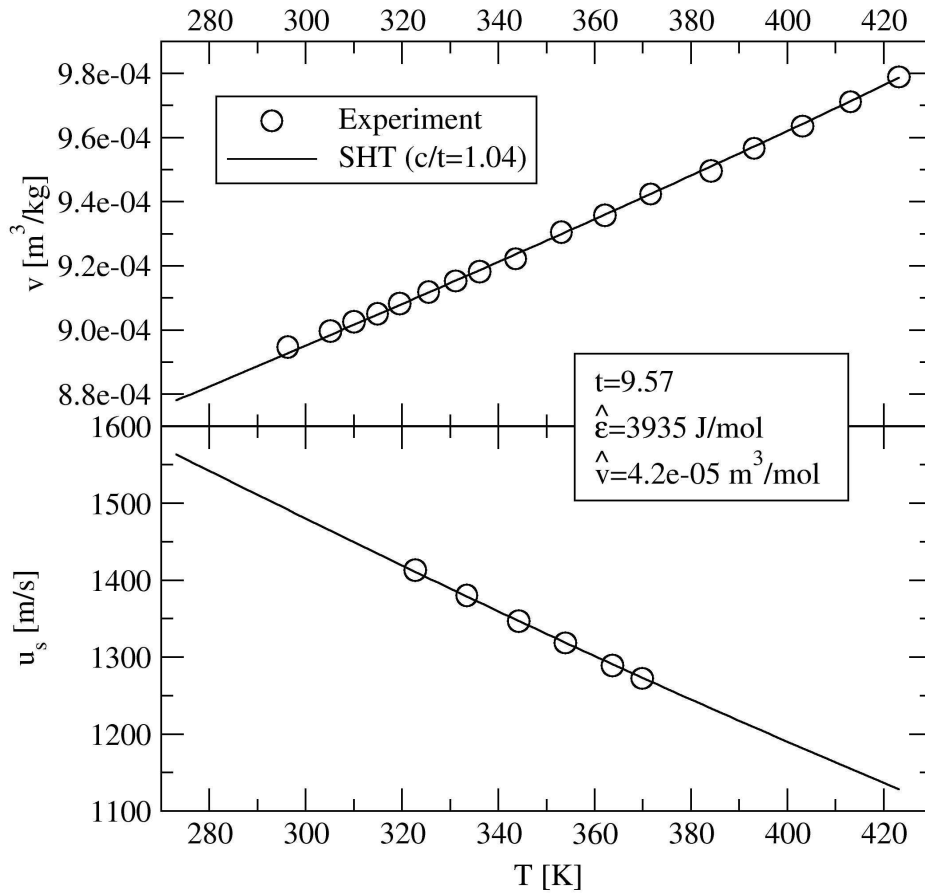


Fig. 2.4: Bestimmung der segmentspezifischen Parameter der SHT-Zustandsgleichung für das Polyol mittels simultaner Modellanpassung an isobare Dichte- und Schallgeschwindigkeitsdaten.



2.3.2 Vorausberechnung der Viskosität für Polyol/Lösungsmittelgemische mittels oberflächenbasierter Mischungsregeln [50]<sup>6</sup>

Aus der Modellanschauung von *Eyring* für den viskosen Fluss von newtonischen Flüssigkeiten lässt sich für Gemische mit Polymerbeteiligung eine lineare Mischungsregel auf Segmentbasis ableiten:

$$\ln \bar{\eta} = \sum_i^N \xi_i \ln \eta_i \quad (2.28)$$

mit dem Segment-Molenbruch:

$$\xi_i = \frac{x_i t_i}{\sum_j^N x_j t_j} = \frac{x_i}{\sum_j^N x_j \frac{t_j}{t_i}} \quad (2.29)$$

Die explizite Ermittlung der individuellen Segmentzahlen ( $t_j, t_i$ ) wurde in Abschn. 2.3.1 vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass Gl. 2.28 unter Verwendung dieser Segmentzahlen gut funktioniert (Gemisch p/w in Abb. 2.5). Für ganze Produktklassen, wie sie z. B. Polyole darstellen, drängt sich jedoch die Frage auf, ob sich die benötigten Segmentverhältnisse ( $t_j/t_i$ ) auch ohne Kenntnis der absoluten Werte der Segmentzahl und damit auch ohne experimentellen Aufwand bestimmen lassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode gefunden, mit der dies für komplexe Polyol/Wasser-Gemische ermöglicht wird.

Bislang wird zur Abschätzung von ( $t_j/t_i$ ) für komplexe Polymere meist das Verhältnis der entsprechenden spezifischen oder molekularen Volumina verwendet<sup>7</sup>. Allerdings macht es in Anbetracht der Viskosität als Reibungsphänomen auf molekularer Ebene mehr Sinn, den Beitrag einer Komponente zur Gemischviskosität über den entsprechenden Beitrag an Reibungsfläche zu definieren. Dementsprechend sollte ( $t_j/t_i$ ) besser durch das entsprechende Verhältnis molekularer Oberflächen ( $s_j/s_i$ ) darstellbar sein. Leider sind diese molekularen Informationen in der Regel nicht bekannt und experimentell schwer zugänglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch gezeigt, dass sich an Stelle molekularer Oberflächen auch *Van der Waals (VdW)*-Oberflächen (Index \*) aus Beiträgen funktioneller Gruppen (Index k) der jeweiligen Gemischkomponente (Index i) verwenden lassen. Für polydisperse Polymere mit  $Q_i$  Unterkomponenten (Index j) und L verschiedenen funktionellen Gruppen

---

<sup>6</sup> S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Ideal mixing rules for the viscosity of complex polymer-solvent mixtures: Assessment of segment-fraction approximations. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, 7293-7300.

<sup>7</sup> Bei ähnlicher Dichte entspricht dies annähernd dem Molmassenverhältnis.

gilt dann:

$$s_i^* = \sum_j^{Q_i} x_{ij} \left( \sum_k^L \nu_{ijk} \Delta s_k^* \right) \quad (2.30)$$

mit dem stöchiometrischen Gruppenkoeffizienten  $\nu_{ijk}$  und dem VdW-Oberflächen-Gruppenbeitrag  $\Delta s_k^*$ .

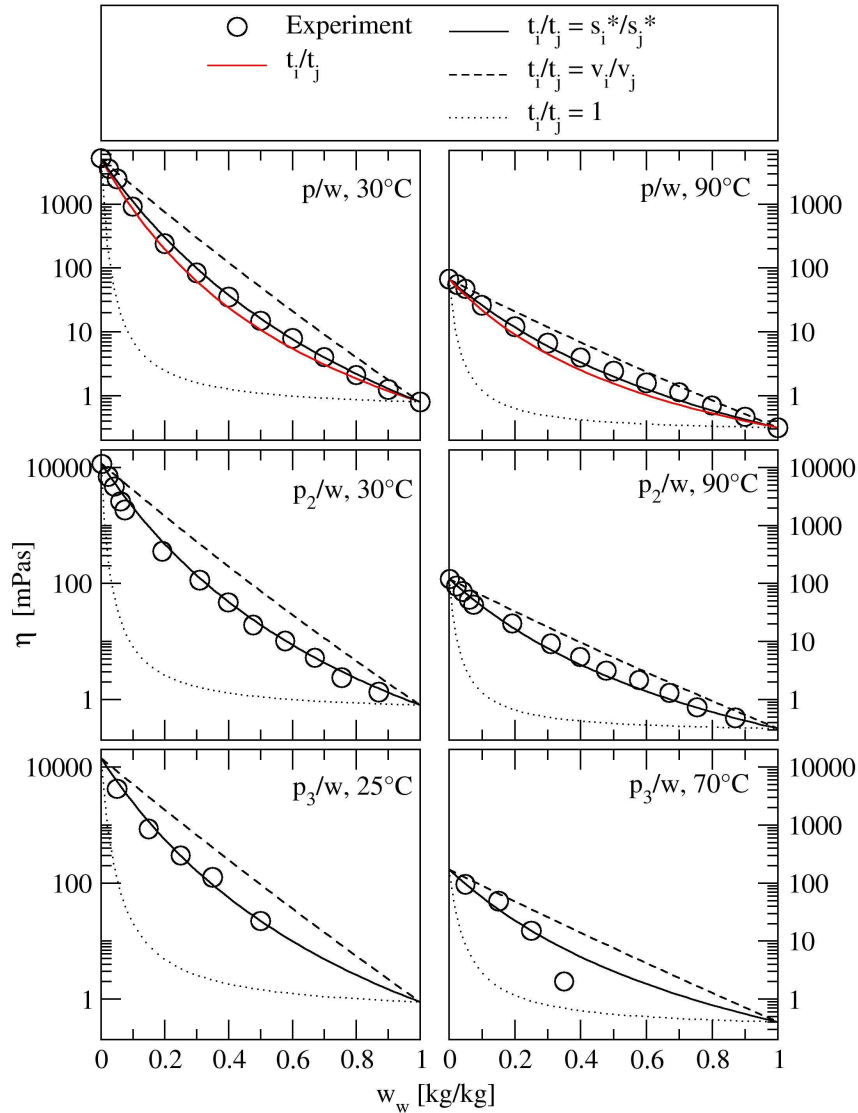


Fig. 2.5: Gemischviskositäten verschiedener Polyol/Wasser-Gemische (Polyole  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$ ). Anwendung von Gleichung 2.28 auf Basis unterschiedlicher Bestimmungsmethoden für das Segmentverhältnis. Rot: Explizit bestimmte Segmentzahlen (SHT); Schwarz/durchgezogen: Verhältnis VdW-Oberflächen; Schwarz/gestrichelt: Verhältnis spezifische Volumina; Schwarz/gepunktet: Keine Segmentierung.

Mit dieser Vorgehensweise lassen sich Gemischviskositäten unterschiedlichster Polyole mit Wasser in guter Annäherung vorausberechnen. Dies zeigt Abb. 2.5 für drei Testsysteme bei unterschiedlichen Temperaturen. Die starken Abweichungen für  $(t_j/t_i = 1)$  machen deutlich, dass eine Segmentierung bei Polymerbeteiligung absolut notwendig ist. Zudem beschreibt die Verwendung des vorausberechneten Verhältnisses der VdW-Oberflächen die Messverläufe wesentlich besser als die sonst übliche Verwendung von Verhältnissen spezifischer Volumina.

Auf Grund der vielen Hydroxyl-Gruppen im Polyol sind energetische Wechselwirkungen zwischen Polyolen denen zwischen Wassermolekülen ähnlich. Bei Verwendung anderer, z. B. wenig polarer organischer Lösungsmittel, sollten nichtlineare Gemischeffekte berücksichtigt werden. In diesen Fällen muss Gl. 2.28 entsprechend erweitert werden.

2.3.3 Thermodynamisches Modell - Salzlöslichkeit [55]<sup>8</sup>

Das thermodynamische Phasengleichgewicht spielt im Sinne der Löslichkeit des KDP als Funktion von Polyol/Wasser-Zusammensetzung und Temperatur eine fundamentale Rolle. Praktisch alle kristallisationskinetischen Vorgänge sind direkt (Keimbildung, Wachstum, Ostwald-Reifung) oder indirekt (Agglomeration, Bruch) von der Löslichkeit abhängig. Wie Abb. 2.6 zeigt, überschätzt die bisher in der Praxis angewendete Berechnungsmethode (lineare Mischungsregel) die tatsächlich vorherrschenden Löslichkeiten mit zunehmendem Polyolanteil immer deutlicher. Für ein zielführendes Kristallisationsmodell im vorliegenden System ist ein rigoros thermodynamisches Modell auf Grundlage experimenteller Daten daher wichtig.

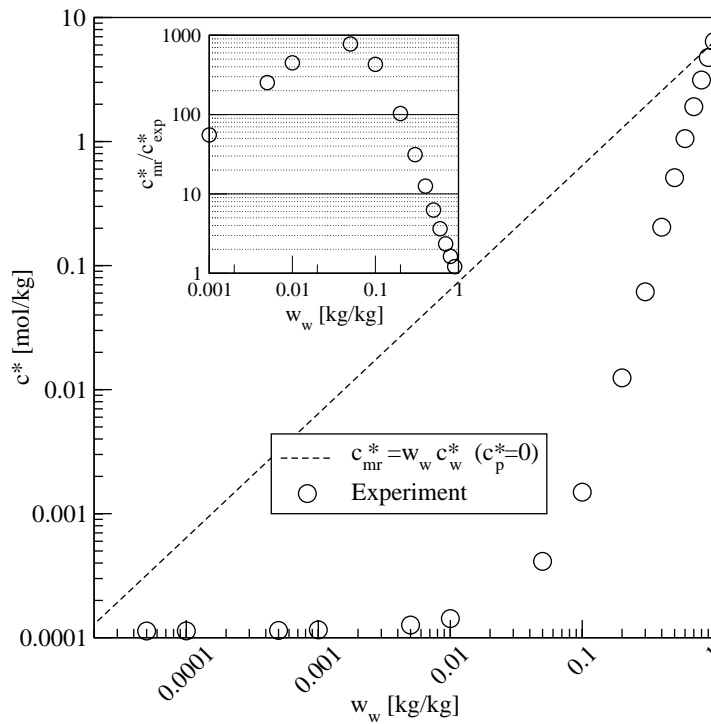


Fig. 2.6: KDP-Löslichkeit in Abhängigkeit von der Polyol/Wasser-Zusammensetzung (95°C). Punkte: Experimentelle Werte (hypothetische, d. h. modellberechnete Werte im LLE-Gebiet, sind hier mit dargestellt). Linie: Lineare Mischungsregel.

Das Phasengleichgewicht elektrolytischer Lösungen wird zumeist mit dem Aktivitätskoeffizientenkonzept beschrieben. Zur Berechnung der Löslichkeit bzw. des Fest-Flüssig-Gleichgewichtes wird hierbei vorausgesetzt, dass für

<sup>8</sup> S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Modelling the mean ionic activity coefficient of inorganic salts in complex polymer/water mixtures. Application of the Segment-eNRTL model *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 231-242.

das chemische Potenzial des Elektrolyten (Index  $\pm$ ) in fester und gelöster Form im Gleichgewicht gilt:

$$\mu_{\pm,solid} = \mu_{\pm,liquid} \quad (2.31)$$

Mit der rein wässrigen Lösung als bekanntem Referenzzustand (Index w) lässt sich aus Gl. 2.31 eine einfache Modellgleichung für die Sättigungskonzentration bzw. Löslichkeit in Polyol/Wasser-Gemischen (Index pw) ableiten:

$$c_{\pm,pw}^* = \frac{\gamma_{\pm,w}}{\gamma_{\pm,pw}} c_{\pm,w}^* \quad (2.32)$$

Der für Anionen und Kationen gemittelte Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\pm}$ , setzt sich additiv aus mehreren Beiträgen zusammen:

$$\ln \gamma_{\pm,pw} = \ln \gamma_{\pm,pw}^{lr} + \ln \gamma_{\pm,pw}^{sr} + \ln \gamma_{\pm,pw}^c \quad (2.33)$$

Dementsprechend können Wechselwirkungen langer Reichweite (Elektrostatik, Index lr), kurzer Reichweite (VdW-Kräfte, H-Brücken etc., Index sr) und kombinatorische Effekte (Mischungsentropie, Index c) mit jeweils geeigneten Modellen beschrieben werden. Hierbei kommt das *Segment-eNRTL* Modell zum Einsatz, in welchem wiederum die Segmentzahl eine zentrale Rolle spielt. Dieses Modell erlaubt zudem die Definition verschiedenartiger Segmenttypen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Applikation des Segment-eNRTL Modells unter Verwendung unterschiedlicher Segmentierungsstrategien untersucht. Je nach Segmentierungsvariante für das Polyol müssen unterschiedlich viele Parameter für dieses semi-empirische Modell bestimmt werden. Tab. 2.1 stellt die je nach Modellvariante anfallende Parameterzahl sowie deren Bestimmungsmethode gegenüber.

Parameter	Modellvariante			Parameterbestimmung / Datengrundlage
	$t_p = 1$	$t_p$	$t_{p1}, t_{p2}$	
Segmentzahl	0	1	2	Zustandsgl. (SHT) / Schallgeschw.- und Dichtedaten <sup>1</sup> (Abschn. 2.3.1)
Polyol/Wasser- Wechselwirkungen	2	2	6	Segment-eNRTL / Siedekurven
Wasser/Ion- Wechselwirkungen	3	3	3	Segment-eNRTL / Löslichkeit und Dampfdruckdepression in Wasser
Polyol/Ion- Wechselwirkungen	3	3	6	Segment-eNRTL / Löslichkeit in Polyol/Wasser-Gemischen
<i>Summe:</i>	8	9	17	

<sup>1</sup>:  $t_{p1} + t_{p2} \equiv t_p$ . Anteiligkeit  $t_{p1}, t_{p2}$  aus Struktur des Polyols.

Tab. 2.1: Anzahl der zu bestimmenden Parameter für die drei getesteten Segmentierungsvarianten des Segment-eNRTL Modells.

Die Parameter werden systematisch auf Basis unterschiedlicher Datengrundlagen mittels Regression bestimmt. Als gesamte Segmentzahl des Polyols wird hierbei der explizit ermittelte Wert festgelegt ( $t_p = 9.57$ , Abschn. 2.3.1). Bei zwei Segmenttypen wird diese Gesamtzahl aus der Struktur des Polyols auf hydrophile und hydrophobe Segmente aufgeteilt ( $t_{p1}$ ,  $t_{p2}$ ). Zur Beurteilung der Modellvarianten werden die experimentellen Löslichkeitsdaten aufgeteilt. Messpunkte innerhalb des leicht zugänglichen Arbeitsbereiches ( $w_p = 0 \dots 0.8$ ,  $T = 20 \dots 90^\circ\text{C}$ , siehe Abb. 1.4) werden zur Parameterbestimmung gemäß Tab. 2.1 verwendet. Experimentell aufwändig zu bestimmende Messpunkte im Bereich niedriger Wasseranteile ( $w_p = 0.84 \dots 0.998$ ,  $T = 60 \dots 95^\circ\text{C}$ ) werden ausschließlich zur Validierung verwendet. Im Validierungsbereich ändert sich die Löslichkeit noch um fast zwei Größenordnungen, während es im Bereich der Modellanpassung drei Größenordnungen sind. Die Validierung ist somit sehr aussagekräftig.

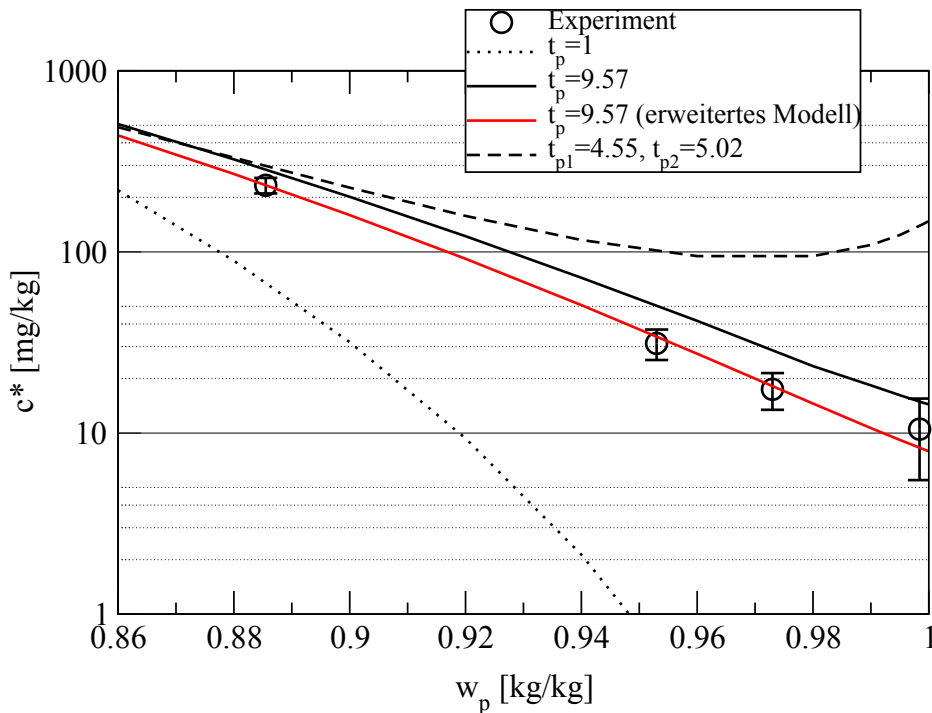


Fig. 2.7: Isotherme Validierung ( $95^\circ\text{C}$ ) des Segment-eNRTL Modells. Punkte: Experimentelle Daten; Linien: Modellextapolationen.

In Abbildung 2.7 sind die Ergebnisse der Modellvalidierung dargestellt. Die von den drei Modellvarianten extrapolierten Verläufe zeigen, dass einerseits auch hier eine Segmentierung des Polyols essenziell ist. Andererseits wird deutlich, dass die Einführung vieler zusätzlicher Parameter im Falle zweier Segmenttypen (Tab. 2.1) trotz eventueller physikalischer Plausibilität nicht in Kauf genommen werden sollte. Denn obwohl die Modellinterpolation besser

ist, erweist sich diese Modellvariante als unzuverlässig bei der Extrapolation.

Insgesamt beschreibt die Modellvariante des Segment-eNRTL Modells mit nur einem Segmenttyp die Löslichkeit in Abhängigkeit von Polyolanteil und Temperatur bereits sehr gut. Eine erweiterte Variante führt sogar zu noch besseren Ergebnissen. Diese empirische Erweiterung besteht in der Einführung von zwei weiteren Parametern zur besseren Beschreibung der zunehmenden Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten bei höheren Polyolanteilen (Abb. 2.8).

Neben der Berechnung der Löslichkeiten bietet die hier vorgestellte thermodynamische Modellbildung den Vorteil, dass die gleichzeitig abfallenden Aktivitätskoeffizienten auch noch in anderen Zusammenhängen zur Beschreibung von Realeffekten in Elektrolytlösungen eingesetzt werden können:

- Berechnung von Aktivitäten [49]
- Leitfähigkeitsmodell (Abschn. 3.2.2.1)
- Konzentrationsabhängigkeit ionischer Diffusionskoeffizienten (Abschn. 2.3.4, Abb. B.1)
- Dissoziationsgrad (Gl. 3.2)

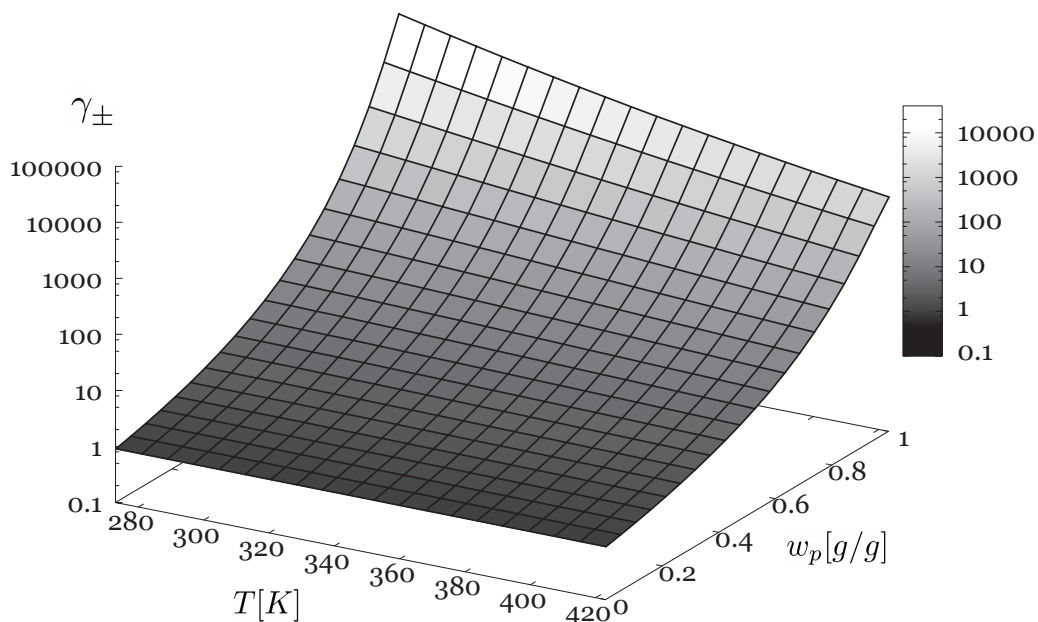


Fig. 2.8: Abhängigkeit des mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten (Segment-eNRTL Modell) von Polyol/Wasser-Zusammensetzung und Temperatur (Referenzzustand ist die rein wässrige Lösung).

2.3.4 Vorausberechnung des mittleren ionischen Diffusionskoeffizienten  
[56]<sup>9</sup>

Der mittlere ionische Diffusionskoeffizient für 1-1 Elektrolyte<sup>10</sup> lässt sich in allgemeiner Form wie folgt beschreiben:

$$D_{\pm} \langle c \rangle = [\alpha \langle c \rangle (D_{\pm}^0 + \Delta_+ \langle c \rangle + \Delta_- \langle c \rangle) + 2(1 - \alpha \langle c \rangle) D_m^0] \cdot \left( 1 + c \frac{d \ln \gamma_{\pm} \langle c \rangle}{dc} \right) \quad (2.34)$$

Ausgehend vom Zustand unendlicher Verdünnung (Index 0) werden hierbei konzentrationsabhängige Effekte berücksichtigt. Neben der Elektrophorese der beiden Ionensorten ( $\Delta_+$ ,  $\Delta_-$ ) werden auch Assoziationseffekte (Dissoziationsgrad  $\alpha$ , assoziierter Diffusionskoeffizient  $D_m^0$ ) sowie thermodynamische Realeffekte der Mischung ( $\gamma_{\pm}$ ) berücksichtigt.

Einen weitaus größeren Einfluss als die Elektrolytkonzentration übt jedoch im vorliegenden Falle das Lösungsmittel aus. Zwar spielen Zusammensetzung und Temperatur auch bei allen konzentrationsabhängigen Effekten eine Rolle, am meisten wird jedoch  $D_{\pm}^0$  (bzw.  $D_m^0$ ) beeinflusst. Dementsprechend bildet die Kenntnis von  $D_{\pm}^0$  die Voraussetzung zur Modellierung der Diffusionskoeffizienten. Lassen sich Ionen nach den Gesetzmäßigkeiten für kleine Partikeln nach *Stokes* beschreiben, dann muss gelten:

$$D_{\pm}^0 \propto \frac{1}{\eta} \iff \ln D_{\pm}^0 = \textit{konst.} - \ln \eta \quad (2.35)$$

Folglich müsste die Abhängigkeit vom Lösungsmittelgemisch in Analogie zur Viskosität (Gl. 2.28) mit einer Mischungsregel auf Basis von VdW-Oberflächen beschreibbar sein:

$$\ln D_{\pm}^0 = \sum_i^N \xi_i \ln D_{\pm}^0 \quad \text{mit} \quad \frac{t_j}{t_i} = \frac{s_j^*}{s_i^*} \quad (2.36)$$

Die Richtigkeit dieser Hypothese wurde im Rahmen dieser Arbeit mit unabhängigen Messdaten bestätigt. Wie Abb. 2.9 zeigt, lässt sich die Zusammensetzungsabhängigkeit von  $\ln D_{\pm}^0$  sehr gut mit Gl. 2.36 darstellen. Es konnte zudem gezeigt werden, dass der Einfluss der Elektrolytkonzentration gerade bei hohen Polyolanteilen bzw. geringen Löslichkeiten von untergeordneter Relevanz ist (Abb. B.1). Durch die Erfahrungen mit den Gemischviskositäten (Abschn. 2.3.2) ist außerdem zu erwarten, dass auch der ionische

<sup>9</sup> S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Surface specific mixing rule for ionic diffusion coefficients at infinite dilution in polymer/water mixtures. *Chemical Engineering & Technology* **2008**, 31, 1066-1071.

<sup>10</sup> Dissoziation in ein Anion und ein Kation



Diffusionskoeffizient anderer Polyol/Wasser-Gemische mit Gl. 2.36 beschrieben werden kann.

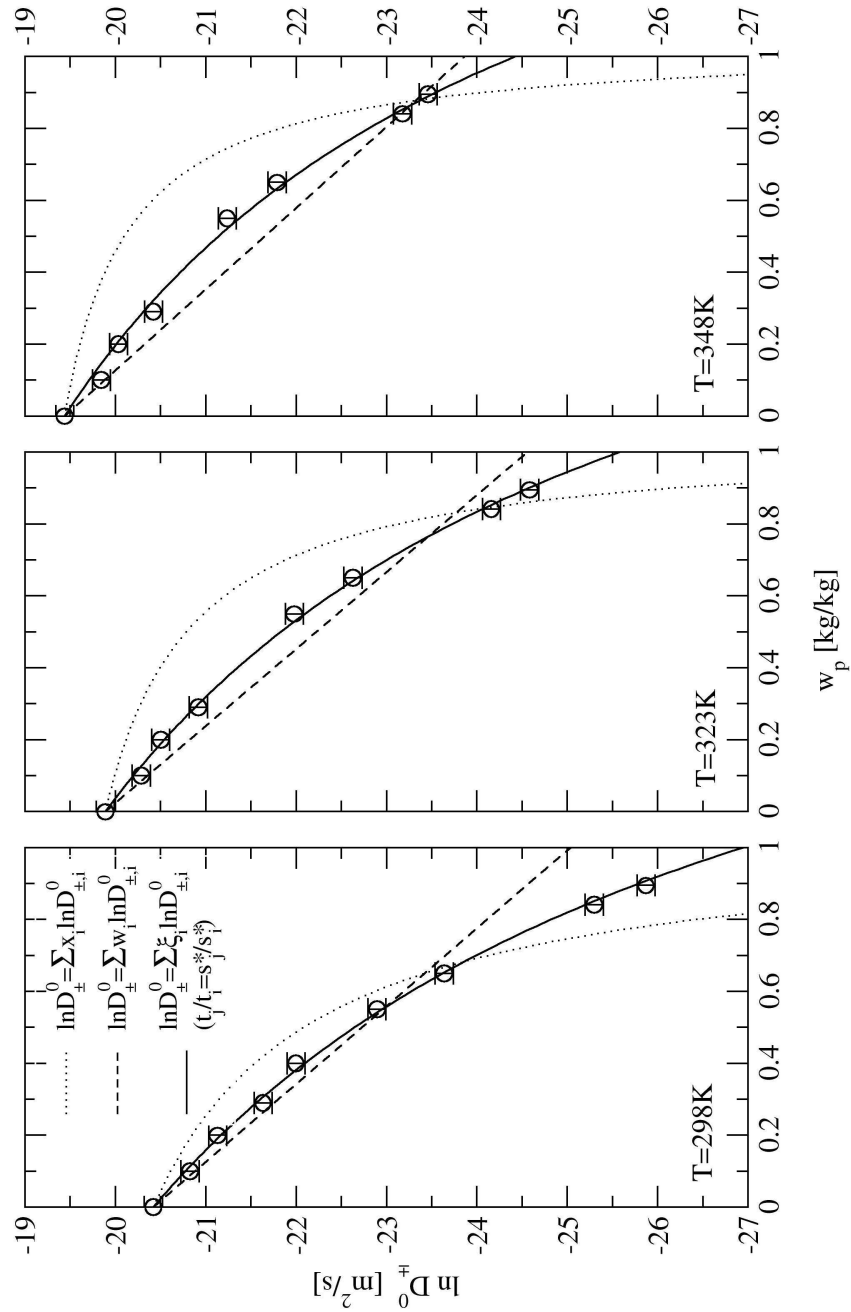


Fig. 2.9: Experimentell ermittelte Daten für den mittleren ionischen Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung. Vergleich mit verschiedenen Mischungsregeln (Linien):  $w_i$ , Masse (gestrichelt);  $x_i$ , Stoffmenge (gepunktet);  $\xi_i$ , VdW-Oberfläche, Gl. 2.36 (durchgezogen).

2.3.5 Homogene Keimbildungskinetik / Bestimmung der Grenzflächenenergie [54]<sup>11</sup>

Aus der klassischen Keimbildungstheorie lässt sich für 1-1 Elektrolyte unter Annahme sphärischer Keime folgender Ausdruck für die Keimbildungsrate ableiten:

$$B = B_0 \exp \left\{ -\frac{4\pi\sigma_{cl}^3 v^2}{3(kT)^3 \ln^2 S} \right\} \quad (2.37)$$

Der exponentielle Ausdruck hat seinen Ursprung in der Annahme, dass die Keimgrößenverteilung aus zufälligen Kollisionen thermisch bewegter Moleküle bzw. Keimembryonen resultiert und energetisch dadurch mit der Boltzmannverteilung beschreibbar ist. Der Vorfaktor beschreibt, in welcher Frequenz Keime ausreichender Größe gebildet werden, die dann exergon<sup>12</sup> zu makroskopischen Kristallen heranwachsen. Weil dieser prä-exponentielle Faktor physikalisch schwer zu beschreiben ist, finden sich verschiedene konkurrierende Modellgleichungen, die in Tab. 2.2 zusammengefasst sind. Unterschiede bestehen primär in der Abhängigkeit von Grenzflächenenergie ( $\sigma_{cl}$ ) und Übersättigung.

Gleichung	Größenordnung <sup>a</sup> [1/m <sup>3</sup> s]	Quelle
$B_0 \approx 10^{30}$ (2.37a)	$1 \times 10^{30}$	[67, 64, 66]
$B_0 = 3/2 D_{\pm} (c^* N_A)^{7/3} \sqrt{\frac{\sigma_{cl}}{kT} \frac{M_c}{\rho_c N_A}} S^{7/3}$ (2.37b)	$6 \times 10^{31}$	[59]
$B_0 = 4\pi D_{\pm} (c^*)^2 \left(\frac{\sigma_{cl}}{kT}\right)^2 \frac{M_c^2}{\rho_c^2 x_m} S^2$ (2.37c)	$1 \times 10^{33}$	[17]
$B_0 = 2/3\pi D_{\pm} (c^*)^2 \left(\frac{\sigma_{cl}}{kT}\right)^2 \frac{M_c^2}{\rho_c^2 x_m} S^2$ (2.37d)	$2 \times 10^{32}$	[9]
$B_0 = 2 \frac{D_{\pm}}{x_m^5}$ (2.37e)	$2 \times 10^{36}$	[67]

<sup>a</sup>: für  $w_p = 0.55$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$  und  $S = 1.5$

Tab. 2.2: Übersicht verschiedener Berechnungsgleichungen für den prä-exponentiellen Faktor der klassischen Keimbildungstheorie.

<sup>11</sup> S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Experimental study on the effect of polyol admixtures on the interfacial surface tension of potassium dihydrogen phosphate in aqueous solutions. Induction time experiments versus drop shape analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, im Druck.

<sup>12</sup> exergon: (Spontanes) Keimwachstum unter Abnahme der freien Gibbs-Energie

Auf Grund seiner enormen Sensitivität (Gl. 2.37) gilt es,  $\sigma_{cl}$  so genau wie möglich zu bestimmen. Dies erfolgt üblicherweise mittels Induktionszeitversuchen. Diese Experimente gestalten sich jedoch auf Grund der bekanntermaßen schlechten Reproduzierbarkeit als äußerst problematisch [91]. Die Mittelwertbildung aus vielen Wiederholungsmessungen ist also notwendig. Zu diesem Zweck wurde eine Keimbildungskammer entwickelt, in welcher Induktionszeitmessungen in zehn gerührten Kolben parallel durchgeführt werden können (Abb. 2.10, B.2.2 und B.2.1)), was diverse Vorteile gegenüber statischen Systemen bietet [10].

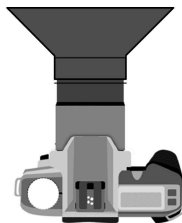
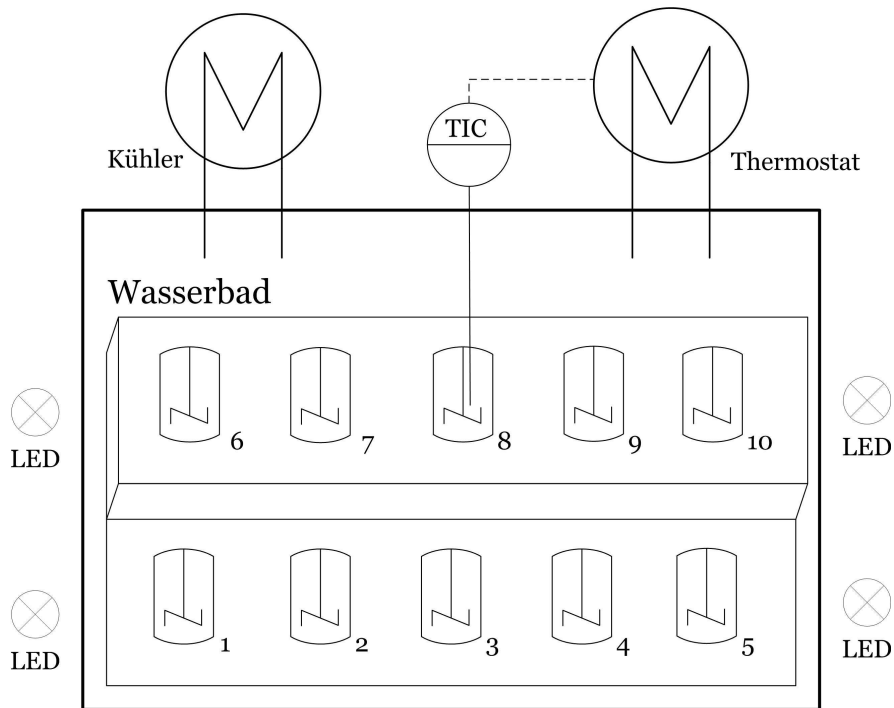


Fig. 2.10: Temperierte Keimbildungskammer zur Durchführung von Induktionszeitversuchen in zehn gerührten Kolben. Visuelle Erfassung der Keimbildung mittels Serienphotographie.

Die Ergebnisse in Abb. 2.11, bei denen  $\sigma_{cl}$  aus der Geradensteigung berechnet wird, verdeutlichen die stark schwankenden Induktionszeiten. Folglich sind auch die Werte für  $\sigma_{cl}$  mit einer erheblichen Unsicherheit belastet. Dies spiegelt sich auch in stark schwankenden Werten publizierter Daten wider. Für das System KDP/Wasser werden in verschiedensten Quellen Zahlenwerte zwischen  $0.006 \text{ N/m}$  und  $0.030 \text{ N/m}$  angegeben.

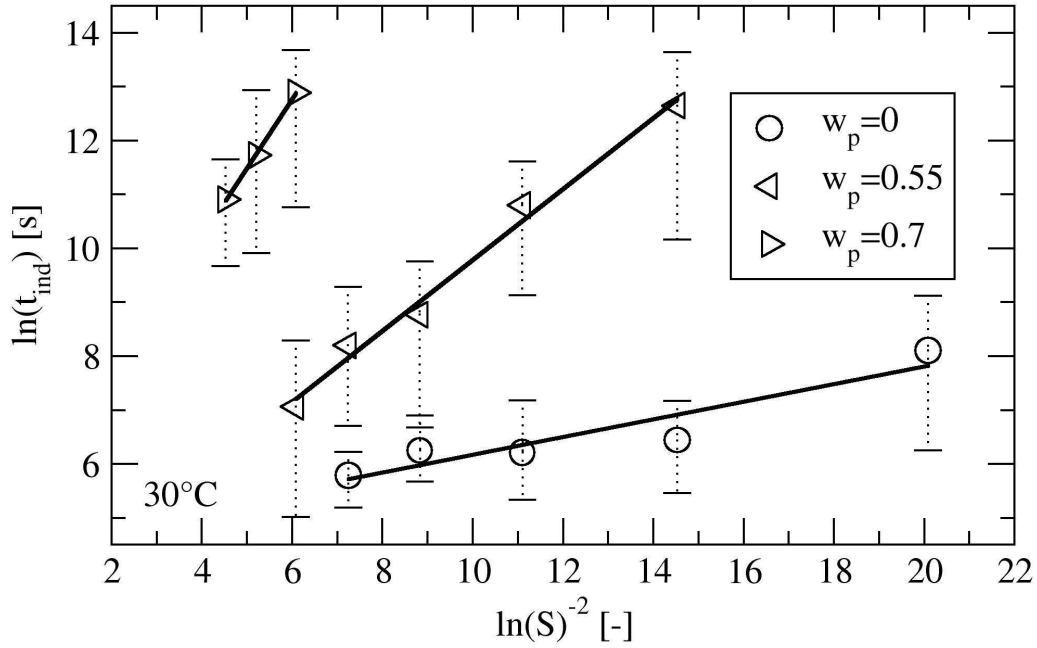


Fig. 2.11: Linearisierte Auftragung der Induktionszeit als Funktion der Übersättigung: Grenzflächenenergie aus Geradensteigung.

Auf Grund des hohen Aufwands und der schlechten Reproduzierbarkeit von Induktionszeitversuchen wurde mit Hilfe der Tensiometrie eine alternative Methode untersucht. Hierbei berechnet sich  $\sigma_{cl}$  aus dem Kontaktwinkel  $\theta$  einer gesättigten Lösung auf dem Kristall (Abb. 2.12) über die Gleichung von Young:

$$\sigma_{cl} = \sigma_{cg} - \cos \theta \cdot \sigma_{lg} \quad (2.38)$$

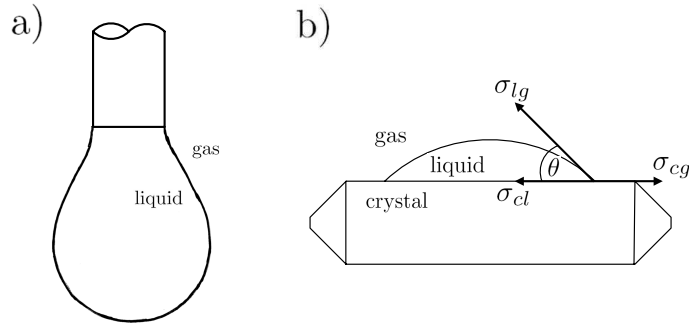


Fig. 2.12: Tensiometrie: Bildanalyse eines hängenden Tropfens (a) zur Bestimmung der Oberflächenspannung  $\sigma_{lg}$ . Kontaktwinkelmessung auf einem Kristall (b).

Vorab werden die Oberflächenspannung der Lösung  $\sigma_{lg}$  (über Bildanalyse eines hängenden Tropfens, Abb. 2.12) sowie Oberflächenenergie des KDP-Kristalls  $\sigma_{cg}$  bestimmt. Für letzteres erfolgen Kontaktwinkelmessungen verschiedener Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität auf dem Kristall, aus denen  $\sigma_{cg}$  systematisch berechnet wird. Wegen sehr kleiner Kontaktwinkel sowie einer limitierten Auswahl an geeigneten Lösungsmitteln unterliegt diese Größe jedoch einem gewissen Fehler. Dementsprechend schwankt der auf Basis von Gl. 2.38 berechnete Wert für  $\sigma_{cl}$  in dem in Abb. 2.13 eingezeichneten Bereich. Mit aufgeführt sind in dieser Abbildung Werte, wie sie sich aus den Induktionszeitversuchen im gerührten System sowie im statischen System berechnen. Zudem ist zum Vergleich eine Vorausberechnungsmethode dargestellt, in welcher  $\sigma_{cl}$  ausschließlich von der Löslichkeit abhängt. Der empirische Anpassungsfaktor ( $K = 0.414$ ) wurde für eine Vielzahl von Salzen in allerdings ausschließlich wässrigen Systemen ermittelt [58]:

$$\sigma_{cl} = K \left( \frac{\rho_c N_A}{M_c} \right)^{2/3} \ln \left( \frac{\rho_c}{M_c c^*} \right) kT \quad (2.39)$$

Wie sich zeigt (Abb. 2.13), weicht diese Gleichung erheblich von den experimentellen Werten ab. Ein Grund hierfür ist die Nicht-Berücksichtigung der oberflächenaktiven Eigenschaften des Polyols. Die Ergebnisse der Induktionszeitmessungen und der Tensiometrie liegen in der gleichen Größenordnung. In Anbetracht der Sensitivität der Keimbildungskinetik bzgl.  $\sigma_{cl}$  ist die Variationsbreite dennoch erheblich.

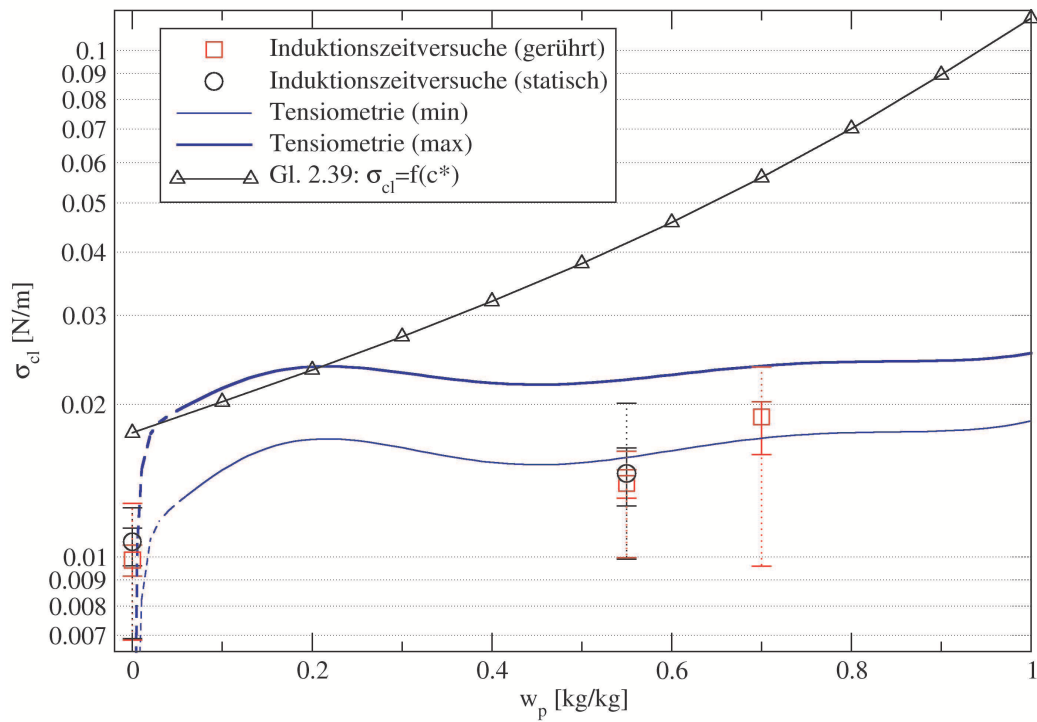


Fig. 2.13: Experimentelle Methoden zur Ermittlung der Grenzflächenenergie für das System KDP/Polyol/Wasser bei 30°C. Vergleich mit vorausberechneten Werten (Gl. 2.39). Durchgezogene Fehlerbalken: Standardabweichung; Gepunktete Fehlerbalken: Maximalabweichung.

2.3.6 Untersuchung zweidimensionalen Wachstums am Einzelkristall<sup>[49]<sup>13</sup></sup>

Die Untersuchung des Kristallwachstums erfolgt für das vorliegende Modellsystem am Einzelkristall. Im Vergleich zu experimentellen Methoden, welche die Kristallpopulation als Ganzes einschließen, ist diese Methode unverfälscht bzgl. überlagerter Kristallisationsmechanismen (Agglomeration, Bruch etc.) oder Analysemethoden (Partikelgrößenanalyse). Zudem kann am Einzelkristall das Wachstum in alle Raumrichtungen separat quantifiziert werden.

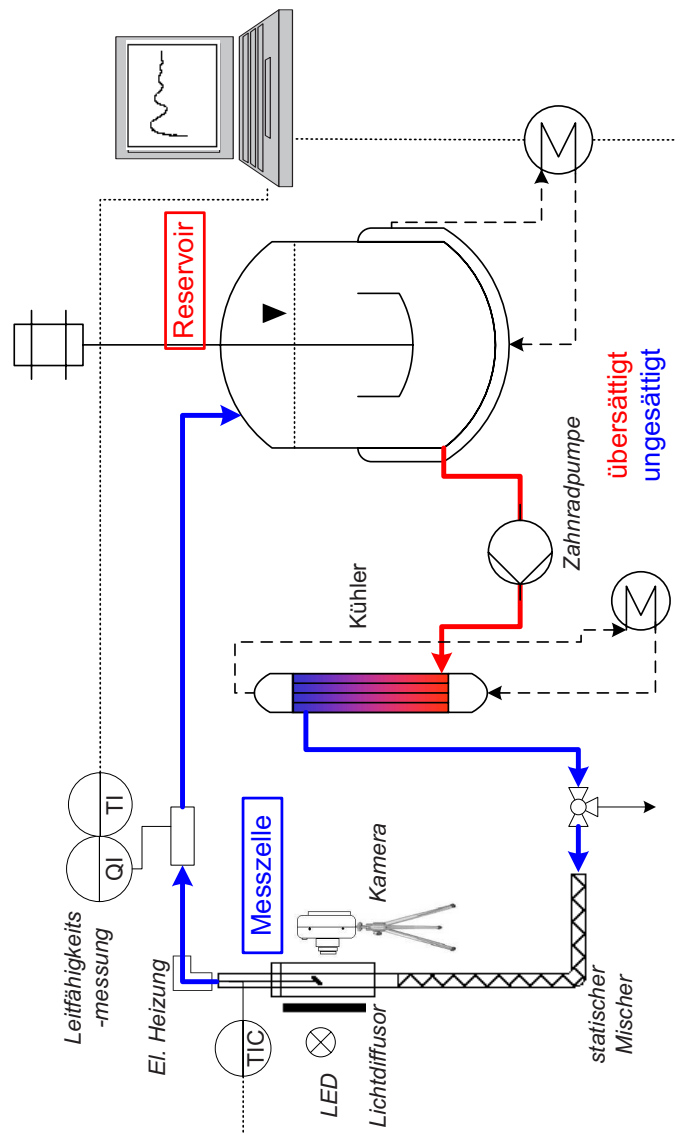


Fig. 2.14: Wachstumskinetik am Einzelkristall: Experimenteller Aufbau.

<sup>13</sup> S. MACHEFER, M.M. HUDDAR, K. SCHNITZLEIN Effect of polymer admixtures on the growth habit of ionic crystals. Study on crystal growth kinetics of potassium dihydrogen phosphate in polyol/water mixtures. *Journal of Crystal Growth* **2008**, im Druck.

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 2.14 als Fließbild dargestellt. Der Ausgangskristall (Abb. 2.15) ist horizontal in einem Glasrohr eingehängt und wird von übersättigter Lösung umströmt. In einem Reservoir (1.5 Liter) gehen potenziell gebildete Keime wieder in Lösung. Am Verlauf der Leitfähigkeit können unerwünschte Keimbildungsereignisse frühzeitig erkannt werden. Der Rohrabschnitt, in welchem sich der Kristall befindet, ist in einen transparenten Schaukasten mit planen Oberflächen integriert (Abb. B.3). Indem das Volumen zwischen Außenrohr und Schaukasten mit einem geeigneten Dielektrikum (Wasser) befüllt wird, kann der optisch verzerrenden Rohrkrümmung entgegengewirkt werden. Auf diese Weise lässt sich das Kristallwachstum optimal mittels Digitalkamera/Makrolinse in Serienaufnahmen untersuchen.

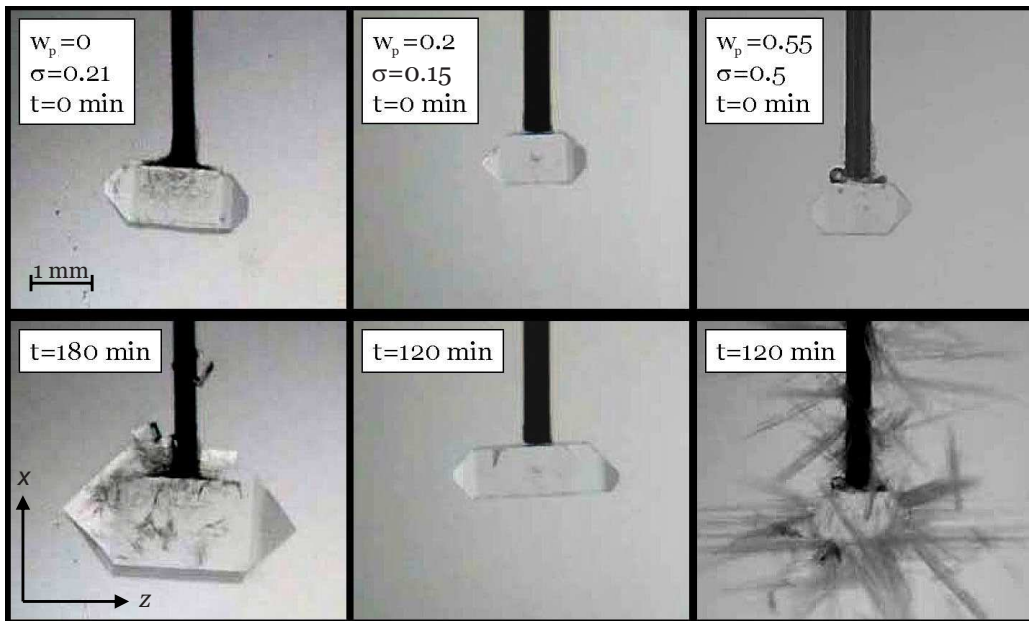


Fig. 2.15: Momentaufnahmen zu Beginn (oben) und am Ende (unten) eines Kristallwachstumsversuches bei unterschiedlichen Polyolanteilen ( $w_p$ ) (und Übersättigungen ( $\sigma$ )) [41].

In Abb. 2.15 sind Momentaufnahmen des Kristalls zu Beginn und am Ende eines Wachstumsexperiments dargestellt. Mit zunehmendem Polyolgehalt wächst der Kristall nur noch in die Länge (pyramidale Seiten,  $(101)$ ). Bei hohen Polyolanteilen ( $w_p = 0.55$ ) wächst der Ausgangskristall bis zu einer bestimmten Übersättigung praktisch gar nicht (Wachstumstotzone). Bei höheren Übersättigungen kann festgestellt werden, dass der in reinem Wasser gewachsene Ausgangskristall eher als Oberfläche für nadelförmig wachsende heterogene Keime dient.



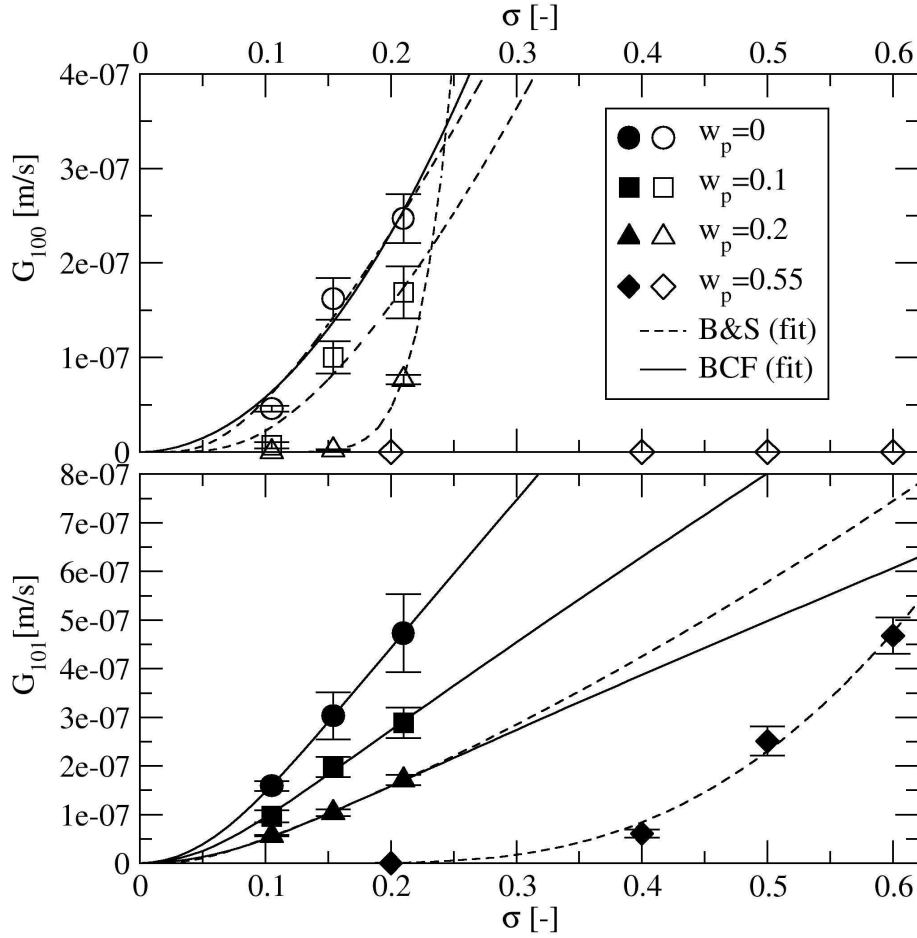


Fig. 2.16: Lineare Wachstumsgeschwindigkeit des KDP-Kristalls als Funktion der Übersättigung für verschiedene Polyol/Wasser-Zusammensetzungen ( $w_p$ ) bei 25°C. Oben: Prismatische Seite (100). Unten: Pyramidale Seite (101). Dargestellt sind die für  $w_p$  jeweils besten Modelle (BCF oder B&S Modell).

Quantitativ sind diese Beobachtungen in Abb. 2.16 für die lineare Wachstumsgeschwindigkeit der pyramidalen (101) und der prismatischen (100) Seiten dargestellt. Je nach Polyolanteil lassen sich die gemessenen Werte mit dem Modell von *Burton, Cabrera und Frank* (BCF)

$$G_{BCF} = 2k_2\sigma^2 \tanh\left(\frac{k_1}{k_2} \frac{1}{\sigma}\right) \quad (2.40)$$

oder dem *Birth and Spread* Modell (B&S) darstellen:

$$G_{BS} = 2k_e(\sigma + 1)^{7/6} \sigma^{2/3} [\ln(\sigma + 1)]^{1/6} \exp\left(-\frac{K_e}{\ln(\sigma + 1)}\right) \quad (2.41)$$

Beim BCF-Modell findet das Wachstum auf einer rauen Kristalloberfläche an Fehlstellen statt, während beim B&S-Modell heterogene Keime auf glatten

Oberflächen aktive Zentren des Wachstums bereitstellen. Mit steigendem Polyolanteil folgen die Messwerte zunehmend dem B&S-Modell mit einer ausgeprägten Wachstumstotzone. Diese Totzone ist für das Wachstum der Prismen noch stärker ausgeprägt und führt letztlich zu nadelförmigen Kristallen. Erklärt wird das unterschiedliche Wachstum in Anwesenheit organischer Lösungsmittel mit unterschiedlichen molekularen Oberflächenstrukturen der prismatischen bzw. pyramidalen Seiten. Folglich herrscht eine unterschiedliche Affinität zum organischen Bestandteil. Eine bevorzugte Blockierung aktiver Zentren der prismatischen Seite durch das Polyol in Form von Wasserstoff-Brücken könnte somit eine Erklärung für die experimentellen Beobachtungen sein. Allerdings wurde im Rahmen dieser Arbeit für die pyramidalen Seiten im Vergleich zu einer theoretischen Betrachtung eher eine Wachstumspromotion durch das Polyol festgestellt. Wahrscheinlich spielen also noch andere Effekte eine Rolle. So muss die Grenzflächenaktivität des Polyols sowie die Rolle des Polyols bei der Dissoziation und Adsorption des Salzes mit in Betracht gezogen werden.

## 2.4 Zusammenfassung

Die Klasse der Polyolneutralisationsprozesse stellt einen typischen Vertreter komplexer Kristallisationsprobleme dar und vereint die im ersten Kapitel diskutierten Problemstellungen. Der Prozess wird als Semibatch betrieben. Für das Modellsystem  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ /Polyol/Wasser wurden entsprechende Bilanzgleichungen für die feste Phase (Populationsbilanz) sowie die flüssige Phase zusammengestellt. Diese werden im Simulator PARSIVAL verwendet. In diese Bilanzgleichungen fließen Einzelmodelle zur Berechnung von Stoffwerten, der Thermodynamik sowie der Kristallisationskinetik ein. Es wurden diesbezüglich extrapolierfähige Einzelmodelle auf Grundlage unabhängiger Messdaten entwickelt. Hierbei wurde die spezielle Rolle des komplex strukturierten Polyols berücksichtigt.

- *Viskositätsmodell* mit einer linearen Mischungsregel auf Basis von Van der Waals-Oberflächenanteilen [50]
- Explizite Bestimmung der *Polyol-Segmentzahl* mit einer Zustandsgleichung auf Basis von Dichte und Schallgeschwindigkeitsdaten [53]
- *Thermodynamisches Modell* auf Grundlage des semi-empirischen Segment-eNRTL Modells unter Verwendung der Segment-Zahl des Polyols [55]
- *Diffusionskoeffizientenmodell* bei unendlicher Verdünnung, ebenfalls auf Grundlage einer Van der Waals-oberflächenbasierten Mischungsregel [56]
- Experimentelle *Bestimmung der Grenzflächenenergie* als Schlüsselparameter des Keimbildungsmodells mittels Induktionszeitversuchen und Tensiometrie [54]
- Experimentelle Bestimmung und Modellierung des Polyol-Einflusses auf *Morphologie und Wachstumskinetik* von Einzelkristallen [49]

Nicht alle Mechanismen der Kristallisation lassen sich a priori ermitteln. So müssen komplizierte Partikelprozesse wie Ostwald-Reifung, größenabhängiges Wachstum sowie vor allem Agglomeration und Bruch aus repräsentativen Kristallisationsexperimenten mit Analyse der Kristallpopulation bestimmt werden. Diese Kristallisationsversuche werden im folgenden Kapitel vorgestellt. Die Parameterbestimmung aus diesen Experimenten für besagte Partikelprozesse erfolgt dann im vierten Kapitel. Dort werden die Kristallisationsversuche mit dem deterministischen Gesamtmodell der Kristallisation verglichen.

---

# KRISTALLISATIONSEXPERIMENTE ZUR MODELLVALIDIERUNG

---

---

## **3.1 Schlaufenkristallisator**

3.1.1 Versuchsaufbau

3.1.2 Versuchsplanung

3.1.3 Versuchsdurchführung

## **3.2 Kontinuierliche Messung der Übersättigung**

3.2.1 Wasserkonzentration - modifizierte Schallsonde [52]

3.2.2 Salzkonzentration

3.2.2.1 Leitfähigkeitsmodell

3.2.2.2 Empirische Korrektur

## **3.3 Ergebnisse und Diskussion**

3.3.1 Phosphatbildung

3.3.2 Übersättigungsverläufe

3.3.3 Kristallgrößenverteilung und Kristallform

## **3.4 Zusammenfassung**

---

In diesem Kapitel soll das Entstehen einer Kristallpopulation unter verschiedenen Bedingungen in Batchexperimenten in einem Schlaufenkristallisator untersucht werden. Im Rahmen der Validierung des deterministischen Gesamtmodells soll auf diese Weise der bislang unbekannte Einfluss komplizierter Phänomene wie Kristallbruch und Agglomeration erfasst werden. Als Versuchsparameter dienen Polyolanteil ( $w_p = 0.55 \dots 0.95$ ), Übersättigung ( $S = 1.1 \dots 3.0$ ) und Temperatur ( $T = 30 \dots 105^\circ\text{C}$ ). Zielgrößen der Experimente sind Kristallgrößenverteilungen sowie der zeitliche Verlauf der Übersättigung.

## 3.1 Schlaufenkristallisator

### 3.1.1 Versuchsaufbau

Je nach Löslichkeit bzw. Salzkonzentration ist ein recht großes Probenvolumen erforderlich (50 ... 400 ml), um eine analysierbare Kristallmasse zu erhalten. Deswegen wurde ein ummantelter Zehn-Liter-Glasbehälter als Kristallisationsgefäß gewählt, in welchem sich über seitliche Stützen auch verschiedene Sonden<sup>1</sup> unterbringen lassen. Um lokale Effekte zu minimieren, wurde der Behälter durch entsprechende Einbauten als Schlaufenkristallisator konstruiert (Abb. 3.1 und Abb. C.1.1). Durch ein Tauchrohr mit vier Strombrechern lässt sich ein rein axiales Strömungsprofil realisieren. Mit Hilfe eines hyperbolischen Bodenkegels wird der Ausbildung der typischen Totzone unterhalb der Rührer entgegengewirkt. Im Tauchrohr rotieren Schrägblattrührer (100 mm Durchmesser) auf drei Ebenen. In qualitativen und quantitativen Tracerversuchen konnte die gute Vermischung in diesem Schlaufenreaktor nachgewiesen werden [52, 5]. Abb. 3.2 zeigt die Sprungantwort des Schlaufenreaktors im Vergleich zum selben Reaktor ohne Einbauten (zwei Turbinenrührer).

Im Fließbild (Abb. 3.3) sowie auf den Photos der Versuchsanlage (Abb. C.1.2) ist die Peripherie des Schlaufenreaktors abgebildet. Die temperierte Probenahme erfolgt über eine Anschütz-Thiele-Vorlage. Weiterhin zirkuliert die Flüssigkeit durch den Reaktordeckel in einem temperierten Bypass<sup>2</sup> (Abb. 3.1), in welchem sich eine Durchfluss-Messzelle zur Unterbringung hochauflösender Messsonden befindet<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup> Schallsonde *SensoTech Liquisonic 30* ( $T = 0 \dots 150^\circ\text{C}$ ); Leitfähigkeitsmesszelle *WTW Tetracon 325* ( $\sigma = 1 \dots 2000000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $T = 0 \dots 100^\circ\text{C}$ ); pH-Sonde *Schott Steamline 81 120pHT* (Gel-Elektrolyt,  $\text{pH} = 0 \dots 14$ ,  $T = 0 \dots 135^\circ\text{C}$ )

<sup>2</sup> Bypass-Beheizung: Thermostat *Lauda E200* (2.3 kW) mit Wasser als Wärmeträger

<sup>3</sup> Leitfähigkeitsmesszellen *WTW LR 325/01* ( $\sigma = 0.001 \dots 200 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $T = 0 \dots 100^\circ\text{C}$ ) oder *WTW LR 325/001* ( $\sigma = 0.0001 \dots 30 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $T = 0 \dots 100^\circ\text{C}$ )

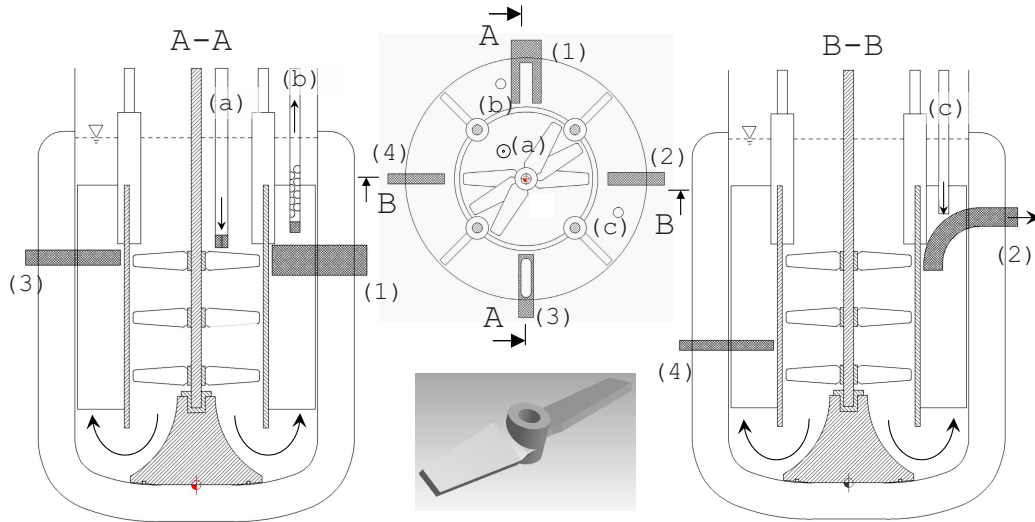


Fig. 3.1: Konstruktionszeichnung des Schlaufenreaktors mit angedeuteten Sonden und Zu-/Abführungen. (1) Schallsonde, (2) Probenahme, (3) Leitfähigkeitsmesszelle/pH-Sonde, (4) Pt100, (a) Dosierung, (b) Abzug Bypass, (c) Rücklauf Bypass.

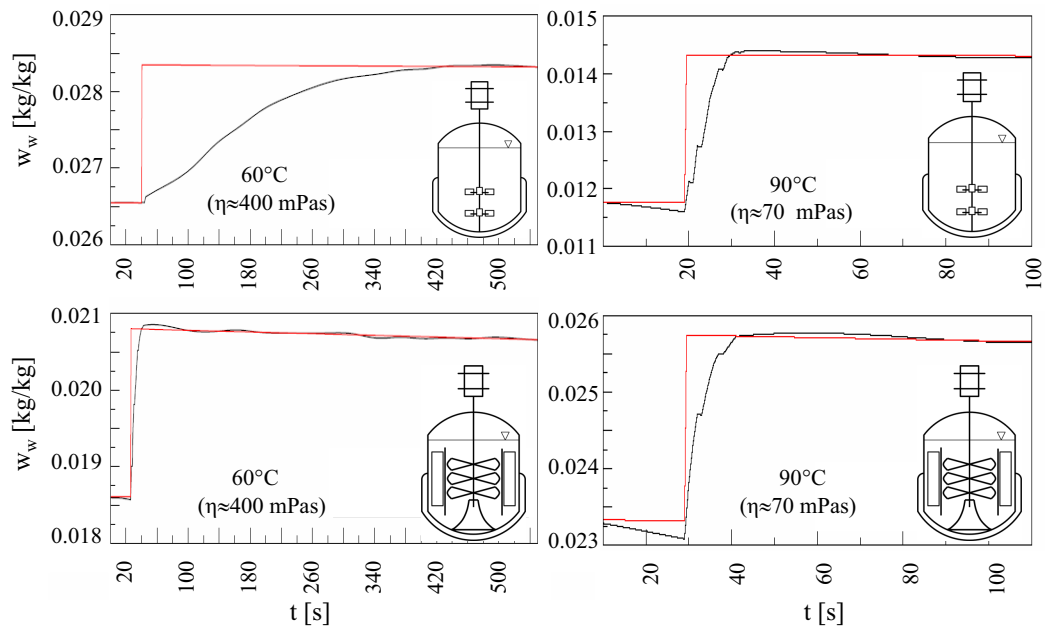


Fig. 3.2: Sprungantwort des Reaktors auf einen Tracerimpuls (Wasser-Tracer, Detektion mit Schallsonde) bei unterschiedlicher Viskosität des Mediums (Polyol). Oben: Ohne Einbauten. Unten: Schlaufenbetrieb [5].

Der Reaktor wird mantelseitig mit Silikonöl temperiert<sup>4</sup> und kann wahlweise mit getrockneter Luft überströmt oder im Vakuum betrieben werden<sup>5</sup>. Die Dosierung erfolgt mittels Tauchrohr in unmittelbarer Nähe des obersten Rührers. Größere Mengen bzw. Ströme werden mittels Schlauchpumpe dosiert. Bei sehr kleinen Dosierraten kommt eine Perfusorpumpe zum Einsatz. Die Erfassung der Dosiermenge erfolgt über Wägung der Dosier-Vorratsgefäße. Für den Abdampfversuch kann der Wasser-Austrag über eine Kondensatorbilanz ermittelt werden [6]. Hierfür erfolgt eine Wägung des Kondensates sowie eine Messung des Spülgas-Volumenstromes und dessen Luftfeuchte. Alle relevanten Messgrößen werden von einem Steuerrechner registriert und ihr zeitlicher Verlauf graphisch ausgegeben.

#### 3.1.2 Versuchsplanung

Zur Erzeugung einer Übersättigung bieten sich drei Möglichkeiten an:

- **Abkühlen** einer ungesättigten Lösung, die Starttemperatur hängt hierbei von der Zielspezifikation ( $T$ ,  $S$ ) ab
- **Abdampfen** des Wasseranteils einer untersättigten Lösung, der anfängliche Wasseranteil hängt von der Zielspezifikation ( $w_p$ ,  $S$ ) ab
- **Dosieren** (isotherm) einer konzentrierten wässrigen Salzlösung bis zur Zielspezifikation ( $w_p$ ,  $S$ )

Allen Methoden ist gemein, dass die Versuchsparameter  $w_p$  und  $T$  nicht vollständig konstant gehalten werden können. Auf Grund der extrem geringen Löslichkeit bei höheren Polyolanteilen ist die Dosiermenge (an wässriger Lösung) bei den Dosierversuchen jedoch gering,  $w_p$  daher nahezu konstant. Die bei den Abkühl- und Abdampfexperimenten anzulegenden Temperatur- bzw. Abdampfprofile sind im Vergleich dazu wesentlich ausgeprägter. Weiterhin lassen sich Abdampf- und Abkühlversuche kaum vollständig außerhalb des LLE-Gebietes durchführen.

Insgesamt bieten sich also Dosierversuche wegen annähernd konstanter Versuchsparameter am besten zur Parameterstudie an. Zudem lassen sich diese Versuche vollständig im Bereich homogener Mischung durchführen. Auf Grund der experimentellen Restriktionen (Abschn. 1.4) ist ein klassischer orthogonaler Versuchsplan nicht sinnvoll. Daher wurden die Faktorkombinationen gleichmäßig im experimentell zugänglichen Arbeitsbereich angeordnet (Abb. 3.4). Neben den Dosierversuchen wurden noch jeweils ein Abkühlversuch sowie ein Abdampfversuch durchgeführt (Ausgangspunkte im LLE-Bereich).

---

<sup>4</sup> Thermostat *Lauda P5* (3.6 kW)

<sup>5</sup> Rührerantrieb über Magnetkupplung, Probenahmeverrichtung vakuumtauglich

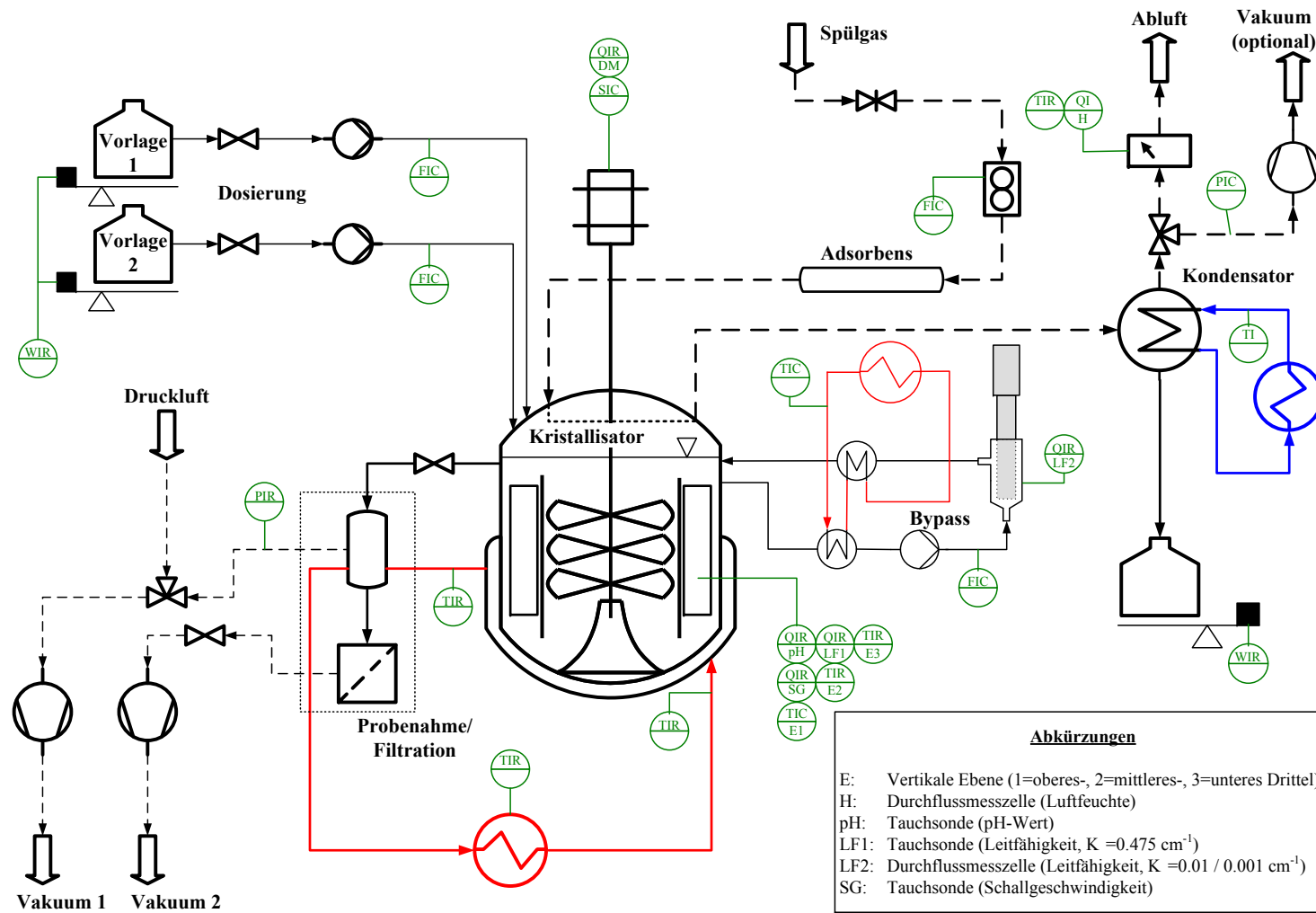


Fig. 3.3: Fließbild der Anlagenperipherie des Schlaufenkristallisators für die Durchführung der Kristallisationsexperimente (Dosier-, Abkühl- und Abdampfversuche).



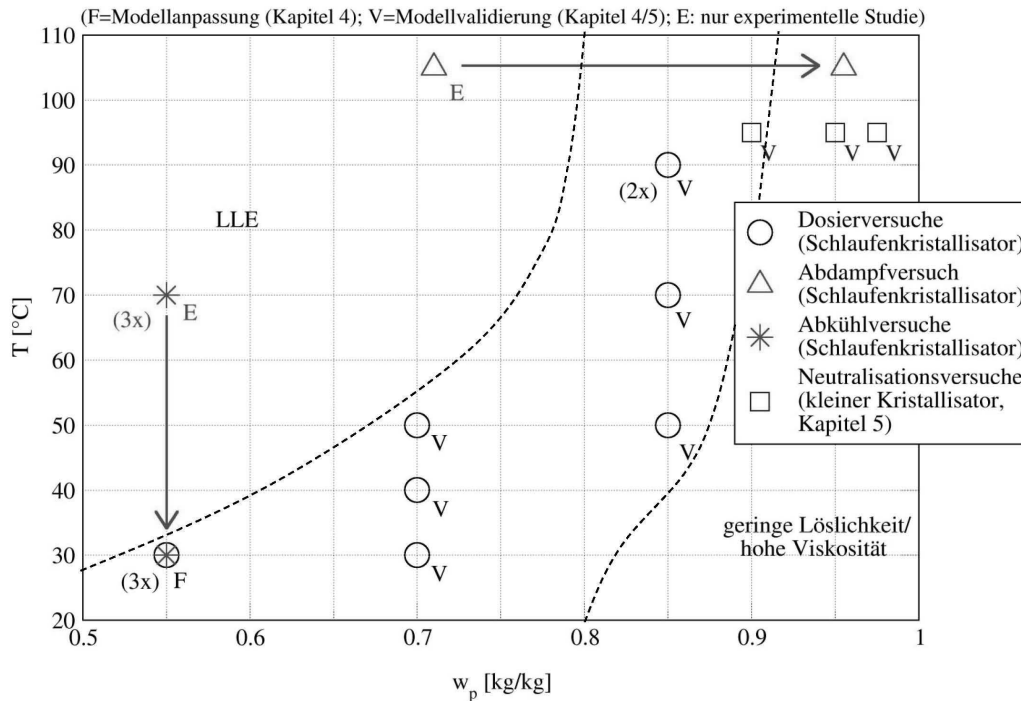


Fig. 3.4: Versuchsplan bzgl. Polyolanteil ( $w_p$ ) und Temperatur ( $T$ ) für die Kristallisationsexperimente dieser Arbeit. Verwendung der experimentellen Daten zur Modellanpassung (F), Modellvalidierung (V) oder nur zur experimentellen Studie (E)

### 3.1.3 Versuchsdurchführung

In Tab. C.4 und C.4.1 sind die Versuchsparameter sowie Stoffdaten und Probenahmezeitpunkte der durchgeführten Versuche (Abb. 3.4) zusammengefasst.

Die Probenahme sowie die anschließende Filtration<sup>6</sup> erfolgte mit der Maßgabe minimaler Wärmeverluste zur Vermeidung einer Übersättigung nach der Probenahme. Hierzu wird einerseits das Probenahmegefäß in einem Ofen auf 10K oberhalb der Prozesstemperatur vorgewärmt. Andererseits wird der Siebschlitz-*Büchner*-Trichter (150 ml, integrierter Pt100 Temperatursensor) während der Filtration mit einer Heißluft-Pistole beheizt. Weiterhin wurde bei der Wahl des Filters einer geringstmöglichen Filtrationszeit Priorität eingeräumt, um den Fehler nachträglicher Kristallisationsvorgänge zu minimieren. Auf Grund der teils hohen Viskosität der Suspension musste ein schnelles Filterpapier<sup>7</sup> verwendet werden. Ein Teil der feinsten Kristalle geht dadurch vor dem Filterkuchenaufbau verloren. Auf Grund des recht

<sup>6</sup> Vakuumfiltration mit Drehschieberpumpe

<sup>7</sup> *Whatman* 41, 20-25  $\mu\text{m}$  Retention

hohen Probenahmevermolumens (140 ml) und dem volumenbezogenen Schwerpunkt der Kristalle im Größenbereich 20...200  $\mu\text{m}$  wurde dieser Nachteil zu Gunsten geringer Filtrationszeiten in Kauf genommen. Der Filterkuchen wurde mit Isopropanol gewaschen, im Exsikkator/Trockenschrank getrocknet, anschließend unter Zugabe von Silicagel-Perlen verschlossen und bis zur Partikelgrößenanalyse/Mikroskopie gelagert.

In allen Versuchen werden Temperatur, Druck, Waagensignal, Schallgeschwindigkeit, Rührerdrehzahl, Drehmoment am Rührwerk sowie Leitfähigkeit und pH-Wert über entsprechende Schnittstellen am Computer registriert und grafisch ausgegeben. Bei einigen Versuchen lässt sich die Leitfähigkeit mit einer hochaufgelösten Durchflussmesszelle ( $K_\sigma = 0.1 \text{ } ^1/\text{cm}$ ) im Bypass messen. In der Mehrzahl der Versuche wurde jedoch auf Grund von Verstopfungsproblemen<sup>8</sup> am siebummantelten<sup>9</sup> Abzugsrohr (Abb. 3.1) auf eine gröbere Tauchsonde ( $K_\sigma = 0.475 \text{ } ^1/\text{cm}$ ) zurückgegriffen. Diese wurde dann an Stelle der pH-Sonde seitlich im Kristallisator untergebracht.

#### - Dosierversuche -

Dosiert wird eine konzentrierte wässrige KDP-Lösung ( $c_{\text{dos}} = 1.5 \text{ mol/l}$ ) über eine Solldauer von 150 min. Maßgebend für den Abbruch der Dosierung ist jedoch die gesamte dosierte Menge (Wägung des Vorlagebehälters). Die zu erwartende metastabile Zone bestimmt die Dosiermenge der jeweiligen Dosierversuche. Da die zu dosierende Menge gering gehalten werden soll, wird ein Teil des Salzes (annähernd Sättigungsbedingungen) vorab im Reaktor gelöst. Auf diese Weise wird die Veränderung des Wasseranteils im Reaktor während der Dosierphase minimiert. Je nach erforderlichem Dosierstrom wird die Lösung mit einer Schlauchpumpe oder einer Perfusorpumpe über jeweils angepasste Tauchrohre in unmittelbarer Rührernähe dosiert. Um Rückvermischungseffekte zu vermeiden, hat die Austrittsöffnung der Dosierrohre einen kleinen Durchmesser (ca. 0.5 mm).

Für  $w_p = 0.55$  und  $T = 30^\circ\text{C}$  wurden Wiederholungsmessungen durchgeführt, da für diese Bedingungen ein direkter Vergleich mit den Keimbildungs- und Wachstumsexperimenten möglich ist (Abschn. 2.3.5 und 2.3.6). In einigen Versuchen wurde massive Sedimentation beobachtet, was eine Anpassung der Rührgeschwindigkeit erforderte. Bei besonders großen Partikeln ließ sich Sedimentation auch durch deutlich gesteigerte Drehzahlen nicht verhindern ( $w_p = 0.85$ ,  $T = 90^\circ\text{C}$ ). Die Dosierversuche lassen sich in vier Phasen unterteilen, nach welchen jeweils eine Probenahme zur Analyse der Kristallgrößenverteilung und Kristallform erfolgt:

<sup>8</sup> Bei Versuchen mit höherem Polyolanteil erhöhen Klemmkörner den Druckverlust an der Absaugung und die Zirkulation im Bypass (Zahnradpumpe) kommt zum Erliegen.

<sup>9</sup> Maschenweite: 100  $\mu\text{m}$

- (t<sub>1</sub>) *Dosierung /Keimbildung*: Dosierung der wässrigen Salzlösung bis zum Eintreten der Keimbildung <sup>10</sup>
- (t<sub>2</sub>) *Dosierung /Wachstum*: Dosierung bis zur Zielspezifikation
- (t<sub>3</sub>) *Nachrühren*: Nachrühren bis zur Konstanz der gelösten Salzkonzentration (kein Wachstum mehr)
- (t<sub>4</sub>) *Intensivrühren*: Nachrühren bei erhöhter Rührerdrehzahl zur Untersuchung des Kristallbruchs

- *Abkühlversuche* -

Als direkter Vergleich zum Dosier-Reproduzierbarkeitsversuch wurde für dieselben Zielbedingungen ein Abkühlversuch unternommen. Ausgehend von 70°C (LLE-Bereich) wird die Lösung mit vorgegebenem Temperaturprofil auf 30°C abgekühlt. Es erfolgen drei Probenahmen jeweils nach Keimbildung (t<sub>1</sub>), Erreichen der Zieltemperatur (t<sub>2</sub>) sowie nach der Intensivrührphase (t<sub>4</sub>).

- *Abdampfversuche* -

Ausgehend von einer Lösung mit  $w_p = 0.71$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$  und  $c = 0.05 \text{ mol/l}$  wird der Wasseranteil kontinuierlich bis  $w_p = 0.96$  abgedampft. Hierbei wird die Lösung wegen der Temperatur-Begrenzung der Leitfähigkeits-Sonde auf nicht mehr als 105°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur gehalten. Die Lösung durchläuft dabei Siedebedingungen bis  $w_p = 0.87$ . Der Kristallisationsinhalt wird mit entfeuchteter Luft überströmt ( $1 \text{ m}^3/\text{h}$ , relative Luftfeuchte unterhalb 20%). Bei diesen Bedingungen bildet sich kein Kondensat unter dem Behälterdeckel. Die feuchte Luft durchströmt einen Kondensator<sup>11</sup> und das Kondensat wird volumetrisch erfasst. Die Schallsonde wird in einer modifizierten Variante zur Messung des Wasseranteils eingesetzt (Abschn. 3.2). Eine Probenahme erfolgt nach eingetretener Keimbildung bei festgelegten Wasseranteilen (t<sub>1</sub>-t<sub>5</sub> bei  $w_p = 0.8, 0.85, 0.9, 0.93$  und  $0.96$ ). Die Intensivrührphase entfällt.

### 3.2 Kontinuierliche Messung der Übersättigung

Aus dem Verlauf der Übersättigung lassen sich wichtige Informationen über den Kristallisationsprozess ableiten. Metastabile Zone, Wachstumstotzone und Übersättigungsgradienten geben ergänzend zur Partikelgrößenverteilung

---

<sup>10</sup> Probenahme 5-40 min nach Keimbildung (je nach Erkennbarkeit)

<sup>11</sup> Doppelschlangen-*Dimrothkühler* mit ca.  $1500 \text{ cm}^2$  Kühlfläche, Kühlung mit Glykol/-Wasser-Gemisch bei 5°C mittels Kryostat (1kW)

wichtige Anhaltspunkte zur Charakterisierung des Prozessverlaufes. Während die Partikelgrößenverteilung zuverlässig nur ex situ (Probenahme) bestimmbar ist, sollte die Messung der Übersättigung in zeitlich hoher Auflösung erfolgen, um schnelle Teilmechanismen wie die Keimbildung zu erfassen. Darüber hinaus wäre eine zeitlich kontinuierliche Messung der Übersättigung Voraussetzung für eine effiziente Regelstrategie. Mit dem thermodynamischen Modell zur Berechnung der Löslichkeit (Abschn. 2.3.3) ist hierfür eine wichtige Voraussetzung geschaffen worden. Allerdings setzt dies die online-Messung des Wassergehaltes und der Salzkonzentration (sowie der Temperatur) voraus. Dies erfolgt mit einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten modifizierten Schallsonde zur inline<sup>12</sup>-Messung des Wasseranteils unter Anwesenheit disperser Gasphasen. Details zu dieser Messmethode wurden bereits veröffentlicht [52] und werden nachfolgend nur knapp erläutert. Unveröffentlicht ist hingegen eine Weiterentwicklung dieser modifizierten Schallsonde für Systeme mit sowohl disperser Gas- als auch Feststoffphase wie es bei der Polyolneutralisation der Fall ist. Der nachfolgende Abschnitt fokussiert sich daher hauptsächlich auf diese Weiterentwicklung.

#### 3.2.1 Inline-Messung der Wasserkonzentration mittels modifizierter Schallsonde [52]<sup>13</sup>

Der Wasseranteil in Polyol/Wasser-Gemischen lässt sich bei entsprechender Kalibrierung mit hoher Genauigkeit und Robustheit durch eine Schallgeschwindigkeits-Sonde<sup>14</sup> inline bestimmen [48]. Allerdings erweist sich die Schallsonde als überaus störanfällig gegenüber dispersen Phasen, vor allem Gasblasen. Der Einsatz der Schallgeschwindigkeitssonde in ihrer ursprünglichen Form würde deswegen für die Polyolneutralisation ausscheiden. Daher wurde die Sonde für den Einsatz in Systemen mit dispersen Phasen durch eine spezielle Einhausung konstruktiv modifiziert (siehe Abb. C.3). Es wurde gezeigt, dass sich binäre Flüssigkeitsgemische durch diese Maßnahme auch bei Präsenz disperser Gasphasen erfolgreich in ihrer Zusammensetzung bestimmen lassen. Beispielhaft wurde dies bereits für Siede- und Stripp-Prozesse in Polyol/Wasser-Gemischen [52], aber auch für eine Gas-Liquid-Reaktion [82] gezeigt. Diese Anwendungsbeispiele beschränken sich auf Systeme mit dispersen Gasphasen, jedoch ohne disperse Feststoffphasen. Ein Anwendungsfall, in welchem beide Formen disperser Phasen auftreten können, sind die Polyolneutralisation bzw. die Abdampfversuche dieses Kapitels. Die modifizierte Schallsonde wurde zu diesem Zweck weiterentwickelt und führte zu

<sup>12</sup> inline: Kontinuierlich + insitu (am Ort des Geschehens)

<sup>13</sup> S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Inline concentration monitoring of binary liquid mixtures in the presence of a dispersed gas phase with a modified speed of sound immersion probe. *Chemical Engineering & Technology* **2007**, 30(10), 1381-1390.

<sup>14</sup> *SensoTech Liquisonic 30*

der in Abb. 3.5 dargestellten Konstruktion.

Die Gabel der Schallsonde wird mit einem Polyester-Siebgewebe (Maschenweite:  $100\ \mu\text{m}$ ) ummantelt. Aufgespannt wird das Gewebe auf ein liches Gerüst aus Edelstahl. Auf diese Weise kann die Beeinträchtigung der Messung durch Stoff- oder Wärmetransportwiderstände auf ein für die meisten Anwendungen vernachlässigbares Maß reduziert werden. Auf der Anströmseite der modifizierten Sonde werden vom hydrophilen Siebmaterial Gasblasen praktisch vollständig vom Messvolumen (Sondengabel) ferngehalten. Gleichzeitig können Gasblasen, welche sich innerhalb des Siebkäfigs bilden, über eine abströmseitige Ablassöffnung entweichen (z. B. bei Siedevorgängen innerhalb der Einhausung). Diese Öffnung ist mit einer Haube aus Siebgewebe mit ca. 1 mm Abstand zum Käfig überspannt. Auf diese Weise wird die irreversible Sedimentation von Feststoff in das Innere des Sondenkäfigs vermieden. Gleichzeitig kann ein sich aufbauendes Gaspolster an den seitlichen Öffnungen der Haube entweichen bevor es in das Messvolumen hineinwächst.

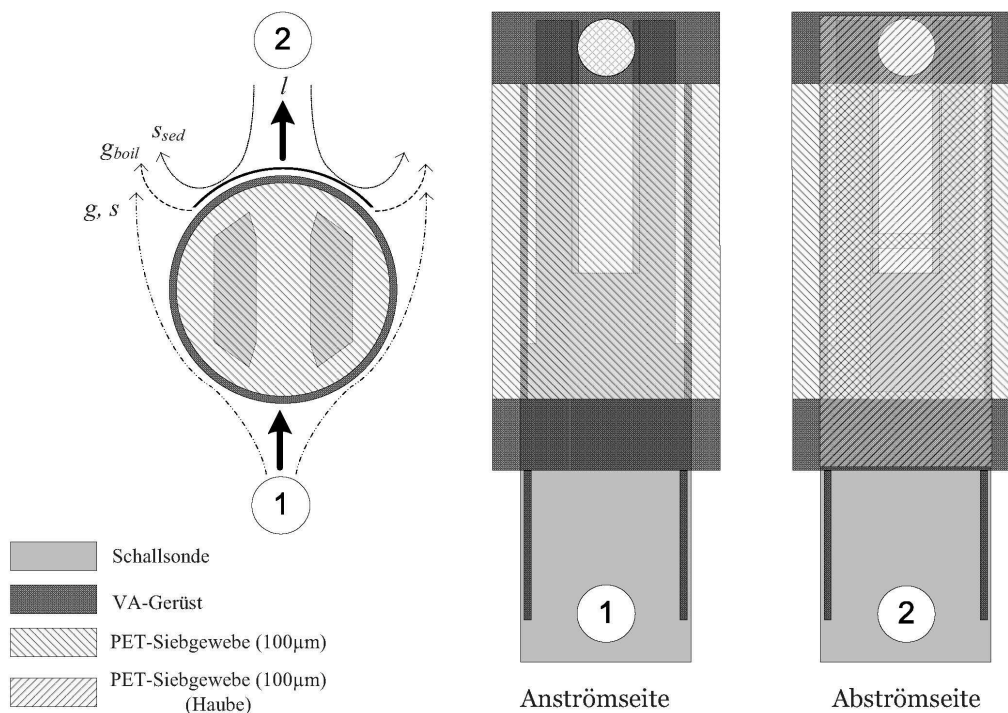


Fig. 3.5: Skizze der modifizierten Schallsonde für Konzentrationsmessung von flüssigen Phasen (1) in Solid-Gas-Liquid-Systemen: Abschirmung des Sondenkopfes vor dispersen Phasen ( $g, s$ ); Ablassöffnung für Dampfblasen ( $g_{boil}$ ); Sedimentationsschutz durch eine Siebhaube ( $s_{sed}$ ).

Als Anwendungsbeispiel für diese Variante der modifizierten Schallsonde

dient der Abdampfversuch (Abschn. 3.1.2). Ausgehend vom LLE-Bereich wird Wasser bis zum Phasenübergang mit einhergehender Keimbildung verdampft sowie darüber hinaus. Der mit der modifizierten Schallsonde gemessene Verlauf des Wasseranteils für den Abdampfversuch ist in Abb. 3.6 dargestellt:

- Außerhalb des LLE-Bereichs ( $> 205$  min) wird der Wassergehalt mit der modifizierten Schallsonde zuverlässig gemessen. Dies zeigt der Vergleich mit Referenzmessungen (Wasserbilanz des Kondensators, Karl-Fischer-Titration). Die Standardabweichung der Schalllaufzeit entspricht annähernd derjenigen in homogenen Systemen und belegt die erfolgreiche Abschirmung disperser Phasen.
- Der LLE-Bereich ist durch eine hohe Standardabweichung der Schalllaufzeit gekennzeichnet. Dies ist auf die laminaren Strömungsverhältnisse innerhalb der Einhausung und die damit verbundene (partielle) Phasentrennung zurückzuführen. Ohne Modifikation der Schallsonde ließe sich eine zeitlich kaum fluktuierende Emulsion nicht in derart vorteilhafter Weise als zweiphasiges Gemisch identifizieren. Dementsprechend kann auch der Übergang in eine homogene Flüssigphase bzw. der Eintritt der Keimbildung deutlich am Abfall der Standardabweichung erkannt werden. Diese Zusatzinformation ist deswegen zur Erkennung des Keimbildungszeitpunktes nützlich, weil der fließende Übergang einer trüben Emulsion in eine ähnlich trübe Kristallsuspension visuell nicht erkennbar ist. Darüber hinaus kann dieser Zeitpunkt aus dem Leitfähigkeitssignal auch nur erahnt werden, weil sich Phasenübergang<sup>15</sup> und Keimbildung in ihrem Effekt auf die Leitfähigkeit der Lösung annähernd egalalisieren.
- Obgleich die Schallsonde ausschließlich für den Bereich homogener Polyol/Wasser-Gemische kalibriert wurde, wird im LLE-Bereich der Wasseranteil mit einer systematischen Abweichung von lediglich  $+0.5-1.5\%$  überschätzt.
- Der Anteil gelösten Salzes wurde bei der Kalibrierung nicht berücksichtigt ( $c_{\max} = 0.05$  mol/l). Diese Vereinfachung wirkt sich aber kaum auf die Messergebnisse aus (Abb. 3.6). Hierbei wurde der Einfluss des Salzes aus entsprechenden Messdaten bei höheren Wasseranteilen abgeschätzt.

---

<sup>15</sup> kontinuierliche Polyol-Phase



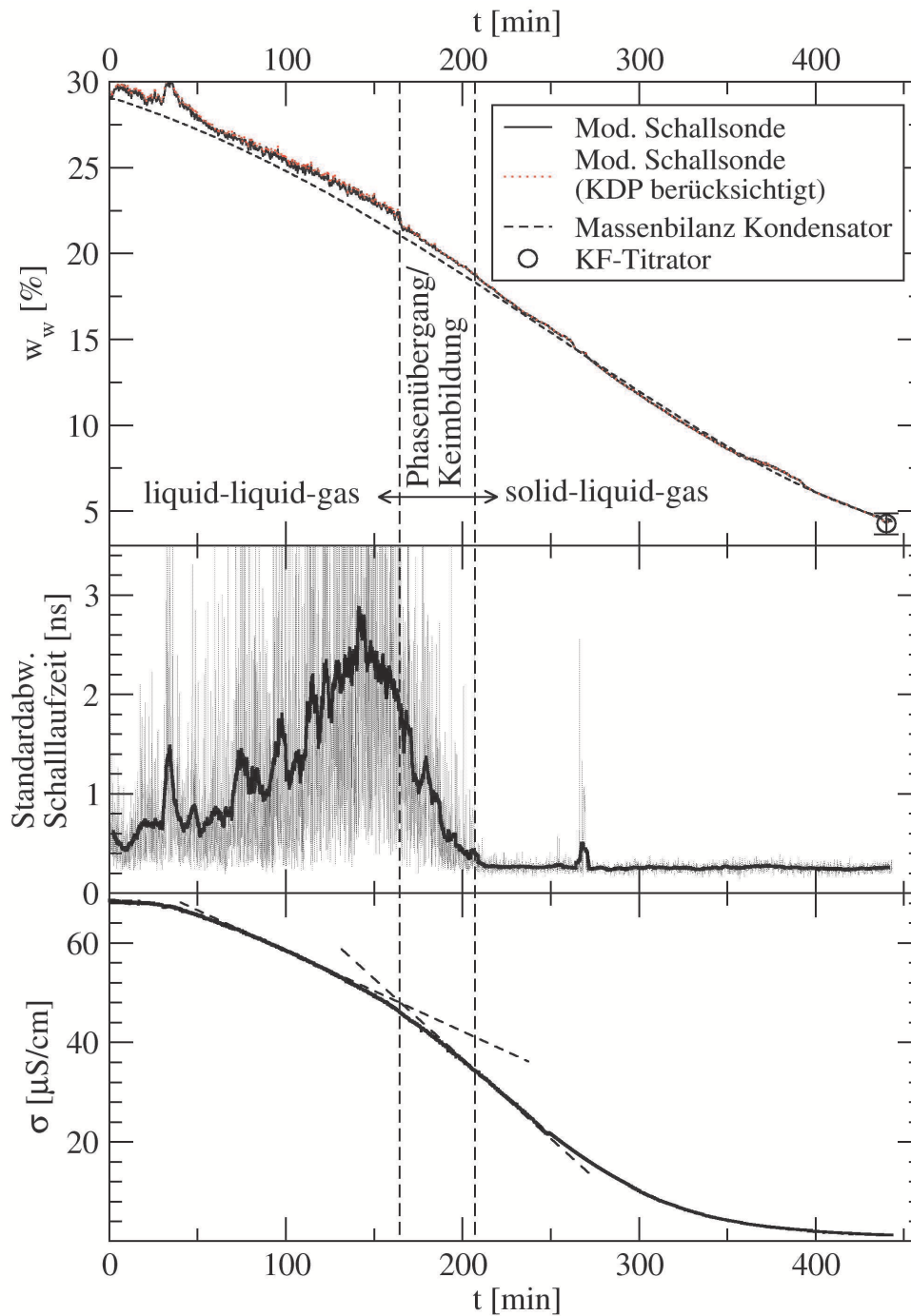


Fig. 3.6: Abdampfversuch im Kristallisator. Oben: Wassergehalt via modifizierter Schallsonde (mit und ohne Berücksichtigung des gelösten Salzanteils) und Vergleich mit Referenzverfahren. Mitte: Standardabweichung der Schalllaufzeit (Rohsignal und geglätteter Verlauf). Unten: Leitfähigkeit.

## 3.2.2 Salzkonzentration

Die Messung der gelösten KDP-Konzentration bzw. der vorherrschenden Übersättigung in Polyol/Wasser-Gemischen stellt eine schwierige Aufgabe dar. Verschiedene analytische Messmethoden lassen sich diesbezüglich in ihrer Eignung wie folgt beurteilen:

## - Atomemissions-Spektroskopie -

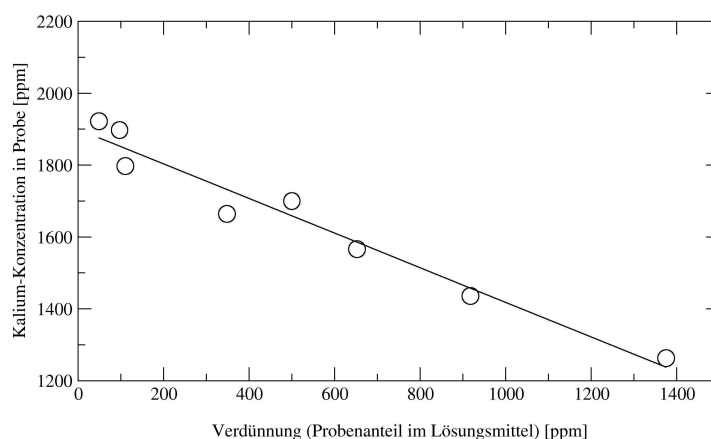


Fig. 3.7: Quantitative K-Bestimmung einer Polyolprobe mittels Atomemissions-Spektrometer bei 765.9 nm (Emissionsmaximum K). Abhängigkeit der gemessenen K-Konzentration von der Probenverdünnung.

Obwohl die Atomemissions-Spektroskopie in der Industrie routinemäßig zur Kalium (K)-Analytik in Polyolen eingesetzt wird, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Einfluss des Polyols auf die Messung festgestellt<sup>16</sup>. Wie Abb. 3.7 zeigt, ergibt sich eine Abhängigkeit der gemessenen K-Konzentration von der Probenverdünnung. Die Ursache für diese Beobachtung ist wahrscheinlich in der Absorption der emittierten Strahlung durch das Polyol zu suchen<sup>17</sup>. Dieser Einfluss ist erst bei extremer Verdünnung ( $w_p < 0.0001$ ) (und zunehmendem Wägefehler) vernachlässigbar [48]. Weiterhin ist dieses Verfahren diskontinuierlich und erfordert zudem Probenahme sowie Filtration, wodurch ein erheblicher zusätzlicher Fehlereinfluss entsteht.

## - Ionenselektive Elektroden -

Anders als die Atomemissions-Spektroskopie liefern ionenselektive Elektroden ein kontinuierliches Messsignal. Der Einsatz direkt im Kristallisator ist jedoch durch die temperaturempfindliche Membran eingeschränkt. Insgesamt ließen sich keine reproduzierbaren Messungen mit einer  $K^+$ -selektiven

<sup>16</sup> Atomemissions-Spektrometer *Jena Analytik AAS 30*

<sup>17</sup> UV/VIS-Messungen ergaben für das Polyol eine Absorption von ca. 20% bei 765.9 nm



Elektrode<sup>18</sup> durchführen, vermutlich auf Grund einer Beeinflussung der Membranfunktion durch das Polyol [91].

- Schallgeschwindigkeits-Sonde -

Die Schallsonde lässt sich prinzipiell auch für die Konzentrationsmessung gelöster Salze einsetzen [86]. Auf Grund einer zu geringen Empfindlichkeit lässt sich dieses Messverfahren jedoch ausschließlich bei hohen Salzkonzentrationen bzw. geringen Polyolanteilen verwenden und scheidet daher ebenfalls aus.

- Leitfähigkeits-Sonden -

Eine indirekte kontinuierliche Messmethode zur Bestimmung der KDP-Konzentration ergibt sich aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Allerdings erfordert dies einen hohen Kalibrieraufwand, wenn ein breites Spektrum an potenziellen KDP/Polyol/Wasser-Zusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen abgedeckt werden soll. Auf Grund der Nicht-Eignung aller anderen Verfahren wurde dennoch auf die Leitfähigkeits-Methode zurückgegriffen und eine zweistufige Kalibrierung durchgeführt (nachfolgende Abschnitte).

### 3.2.2.1 Kalibrierfunktion für die elektrische Leitfähigkeit

Die KDP-Konzentration im Prozess wird aus dem Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit berechnet (bei Kenntnis von Polyol/Wasser-Zusammensetzung sowie Temperatur). Da die Datenbasis der Kalibrierung ausschließlich ungesättigte Bedingungen umfasst, muss das Kalibriermodell ein gewisses Extrapolationsvermögen aufweisen, um im späteren Einsatz auch übersättigte Zustände berechnen zu können. Deswegen wird für die Kalibrierfunktion auf den physikalisch begründeten Ansatz von *Fuoss und Onsager* zurückgegriffen [22, 23, 24, 21, 25]. Diese Modellvorstellung gründet auf dem Elektrolyt-Modell von *Debye und Hückel*<sup>19</sup>. Ausgehend vom Zustand unendlicher Verdünnung des Elektrolyten werden verschiedene konzentrationsabhängige Effekte mitberücksichtigt:

- **Elektrophorese:** Wandernde Ionen schleppen eine Gegenionenwolke mit sich. Dadurch wird für die entgegengesetzt wandernden Ionen eine Gegenströmung induziert.
- **Relaxation:** Die Gegenionenwolke braucht für ihren Aufbau eine gewisse Relaxationszeit. Diese Trägheit führt zu einem hemmenden elektrischen Feld für das Zentralion.

---

<sup>18</sup> *Cole-Parmer* 800-323-4340

<sup>19</sup> *Debye und Hückel*: Ionen als geladene Kugeln in einem fluiddynamischen und elektrostatischen Kontinuum [80]

- **Assoziation:** Bei hohen Elektrolyt-Konzentrationen bzw. abnehmender feldabsorbierender Wirkung (Dielektrizitätszahl) des Lösungsmittels nehmen die Coulombschen Anziehungskräfte zu und führen zu einer Assoziation entgegengesetzt geladener Ionen.

Ein expliziter Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit wird nach *Fuoss und Onsager* aus dem komplexen Elektrolyt-Modell über eine Reihenentwicklung gewonnen. Für symmetrische 1-1 Elektrolyte wurde auf diese Weise eine Gleichung entwickelt, welche für wässrige und organische Lösungsmittel bei moderaten Elektrolytkonzentrationen ( $c < 400/(\epsilon_r T)^{\text{mol/l}}$ ) anwendbar ist<sup>20</sup>:

$$\sigma = \frac{\alpha c \Lambda^0 - (A^0 \Lambda^0 + B^0) (\alpha c)^{3/2} + (e_1 \Lambda^0 - e_2) (\alpha c)^2 \ln(6e_1 \alpha c) + (l_1 + l_2) (\alpha c)^2}{0.001(1 + K_D \gamma_{\pm}^2 \alpha c)} \quad (3.1)$$

mit

$$\begin{aligned} A^0 &= \frac{8.204 \times 10^5}{(\epsilon_r T)^{3/2}} & B^0 &= \frac{8.25}{\eta (\epsilon_r T)^{1/2}} \\ e_1 &= \frac{2.942 \times 10^{12}}{(\epsilon_r T)^3} & e_2 &= \frac{4.333 \times 10^6}{\eta (\epsilon_r T)^2} \\ l_1 &= 3.202 e_1 \Lambda^0 - 3.42 e_2 + A^0 B^0 \\ l_2 &= 2 e_1 \Lambda^0 h + \frac{44 e_2}{3b} - 2 (e_1 \Lambda^0 - e_2) \ln b \\ h &= \frac{2b^2 + 2b - 1}{b^3} & b &= \frac{1.67 \times 10^{-3}}{\rho \epsilon_r T} \end{aligned}$$

Die Stoffwerte  $\eta$  und  $\epsilon_r$  lassen sich über geeignete Mischungsregeln aus gemessenen Reinstoffdaten berechnen [50, 53, 55]. Die Zahlenwerte stellen zusammengefasste Naturkonstanten dar. Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  berechnet sich aus der Gleichgewichtskonstanten  $K_D$  und dem mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\pm}$  [55]:

$$\alpha = \frac{\sqrt{4\gamma_{\pm}^2 K_D c + K_D^2} - K_D}{2\gamma_{\pm}^2 c} \quad (3.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten berechnet sich aus dem Modell von *Fuoss* [20]:

$$K_D = \frac{1}{4\pi N_A \rho^3 \exp\{b\}/3000} \quad (3.3)$$

<sup>20</sup> Einheiten Gl. 3.1... Gl. 3.8:  $\sigma$  [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ],  $\Lambda^0$  [ $\text{mS l}/\text{mol cm}$ ],  $c$ ,  $K_D$  [ $\text{mol/l}$ ], alle übrigen Einheiten gemäß Symbolverzeichnis

Im Wasser lässt sich der Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung messen und ergibt folgenden Zusammenhang:

$$\Lambda_w^0 = -637.775 + 2.5112T \quad (3.4)$$

Da  $\Lambda_0$  im Wesentlichen von der Fluidität des Lösungsmittels abhängt ( $(\eta \propto (\Lambda^0)^{-1})$  [80]), wird für den Wert dieser Größe im Polyol/Wasser-Gemisch eine Mischungsregel auf Basis von Segmentanteilen bzw. VdW-Oberflächenteilen (Abschn. 2.3.4) angewendet:

$$\ln \Lambda^0 = \xi_{s,w} \ln \Lambda_w^0 + \xi_{s,p} \ln \Lambda_p^0 \quad (3.5)$$

$\Lambda^0$  ist im reinen Polyol nicht messbar. Daher fließen die Parameter des folgenden Temperaturzusammenhanges in die Modellanpassung ein:

$$\Lambda_p^0 = \exp\{\lambda_{p,1} + \lambda_{p,2}T\} \quad (3.6)$$

Eine weitere unbekannte Gemischgröße stellt der *PDH*-Parameter  $\varrho$  dar, welcher als Abstand zweier Ionen unter Berücksichtigung der Hydratisierung bzw. Solvatisierung interpretiert wird. Für wässrige Systeme wird dieser Parameter abgeschätzt oder an Messdaten angepasst [76]. Im vorliegenden Fall ist es zweckmäßig, in  $\varrho$  den Einfluss des Mediums zu berücksichtigen [8]:

$$\varrho = a \sqrt{\frac{2.531 \times 10^4 \rho}{M \varepsilon_r T}} \quad (3.7)$$

Hierbei wird der Parameter  $a$ <sup>21</sup> als zusammensetzungsabhängig erachtet und in Form einer linearen Mischungsregel mit den Anpassungsparametern  $a_w$  und  $a_p$  beschrieben:

$$a = w_p a_p + w_w a_w \quad (3.8)$$

Die Parameter werden an experimentelle Leitfähigkeitsdaten im Bereich  $c = 0.0001 - 0.1 \text{ mol/l}$ ,  $w_p = 0 \dots 0.95$  und  $T = 278 \dots 365 \text{ K}$  angepasst. Die Leitfähigkeit bewegt sich hierbei in einem Bereich von  $\sigma = 0.05 \dots 15000 \mu\text{S/cm}$ , was den Einsatz verschiedener Messzellen unterschiedlicher Messbereiche erfordert [55, 56]. Auf Grund der stark unterschiedlichen Datenbasis wird das zu minimierende Residuum zwischen Modell und Experiment auf Grundlage der verfügbaren Datenpunkte für den jeweiligen Polyolanteil gewichtet. Die Parameterregression erfolgt mit einer globalen Extremwertsuche<sup>22</sup>. Auf diese

<sup>21</sup> kleinstmöglicher interionischer Abstand

<sup>22</sup> Globale Extremwertsuche: Kombination eines parabolischen Extrapolationsverfahrens zur Suche lokaler Extrema [42] mit einem genetischen Algorithmus zur systematischen Variation der Startwerte des Parametervektors [35]. Dieses globale Verfahren wurde für alle nichtlinearen Optimier- bzw. Regressionsprobleme dieser Arbeit verwendet (z. B. für das thermodynamische Modell, Tab. 2.1).

Weise lassen sich die experimentellen Daten durch die optimierten Parameter in Tab. 3.1 bei einem mittleren absoluten Fehler von 9.5 % mit dem Modell darstellen.

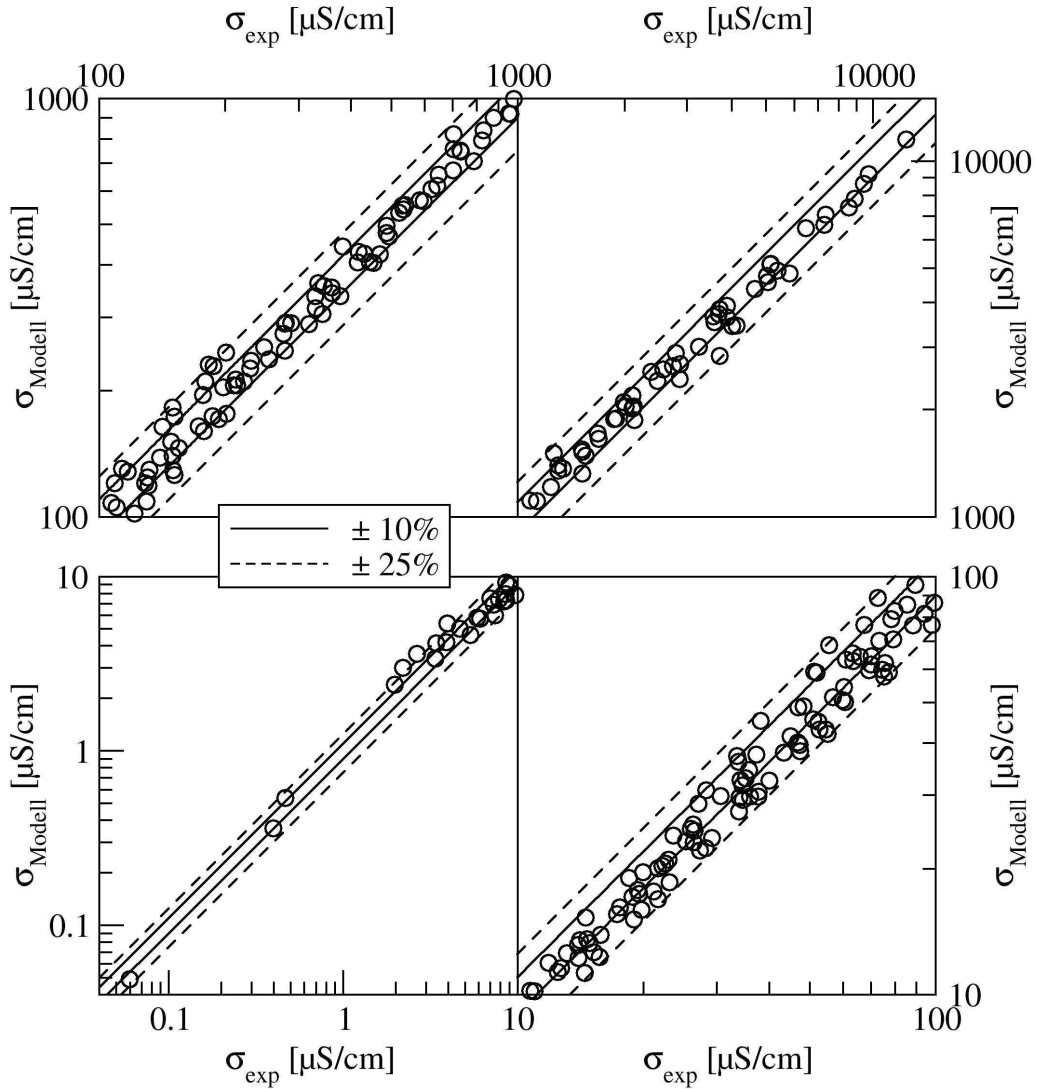


Fig. 3.8: Vergleich zwischen Kalibrierdaten ( $\sigma_{\text{exp}}$ ) und Modellberechnung ( $\sigma_{\text{Modell}}$ ) der Leitfähigkeit.

$\lambda_{p,1}$ [mS l/mol cm]	$\lambda_{p,2}$ [mS l/mol cm K]	$a_w$ [m]	$a_p$ [m]
-12.83	0.03877	$1.4521 \times 10^{-10}$	$0.42351 \times 10^{-10}$

Tab. 3.1: Leitfähigkeitsmodell: Angepasste Modellparameter.

Das Paritätsdiagramm in Abb. 3.8 zeigt, dass die Fehler unsystematisch in einem Bereich von  $\pm 25\%$  variieren. Experimentelle Fehlereinflüsse und weniger Modellunzulänglichkeiten sind demnach vermutlich für diese Streuung verantwortlich. Dies liegt vor allem an den verschiedenen Messanordnungen und den unterschiedlichen Leitfähigkeitsmesszellen, die Einsatz fanden. So können einige Messzellen direkt als Tauchsonde eingesetzt werden, während empfindlichere Varianten nur im Durchfluss zuverlässig betrieben werden können. Während der Fehler von Wiederholungsmessungen derselben Messzelle unter 1 % liegt, wurde beobachtet, dass sich die gemessenen Leitfähigkeiten in überschneidenden Messbereichen verschiedener Messzellen um 10 % (wässrige Lösung) bis 40 % (hohe Polyolanteile) unterscheiden können<sup>23</sup>. Bei höheren Polyolanteilen kann wegen der tendenziell höheren pH-Werte (Tab. C.4.1) zudem auch die DKP-Beteiligung einen Einfluss auf die Kalibrierengenauigkeit ausüben (Abschn. 3.3.1, 2.1).

### 3.2.2.2 Empirische Korrektur der berechneten Übersättigung

Auf Grund der recht hohen Streuung der Kalibrierdaten und der hohen Genauigkeitsanforderung an die zu bestimmenden Übersättigungsverläufe ist eine empirische Korrektur der aus dem Modell berechneten Salzkonzentrationen erforderlich. Abb. 3.9 zeigt den Unterschied zwischen Modellvorhersage bzw. -extrapolation und tatsächlicher KDP-Konzentration im Reaktor für zwei Dosierversuche mit unterschiedlichen Leitfähigkeitsmesszellen.

Die Abweichungen von der realen Konzentration bewegen sich in der Größenordnung des maximalen Modellfehlers (25 %), sind jedoch qualitativ, je nach eingesetzter Messzelle bzw. je nach experimentellen Bedingungen, recht unterschiedlich. Der stets lineare Verlauf erlaubt eine lineare Korrektur der Modellberechnungen für jedes Experiment, sofern entsprechendes Datenmaterial zur Verfügung steht. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die spezifischen Abweichungen der jeweils eingesetzten Messzelle nicht mehr von Polyolanteil (Dosierversuche) oder Temperatur (Abkühlversuche, Abdampfversuche) abhängen.

Bei den Dosierversuchen kann eine zuverlässige Korrektur über die Dosierphase vor Einsetzen der Keimbildung erfolgen. Die Abweichungen vom Modell sind für die empfindliche Durchflussmesszelle ( $K_\sigma = 0.1 \text{ l/cm}$ ), welche im Bypass betrieben wird (Abb. 3.3), in der Größenordnung des Modellfehlers und zudem unabhängig von der Salzkonzentration (Parallelversetzung). Bei höheren Polyolanteilen sind die Modellabweichungen für die grobaufgelöste

---

<sup>23</sup> Eine Vergleichsmessung bei  $c = 0.0016 \text{ mol/l}$ ,  $w_p = 0.85$  und  $T = 358 \text{ K}$  ergab:  $\sigma = 24.0 \mu\text{S/cm}$  ( $K_\sigma = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ , Durchflussmesszelle) bzw.  $\sigma = 14.2 \mu\text{S/cm}$  ( $K_\sigma = 0.475 \text{ cm}^{-1}$ , Tauchsonde).

Tauchsonde<sup>24</sup> ( $K_\sigma = 0.475 \text{ 1/cm}$ ) zwar linear, jedoch deutlich höher sowie nicht mehr unabhängig von der Salzkonzentration und daher kritisch zu bewerten. Auch hierfür könnte eine DKP-Beteiligung die Ursache sein.

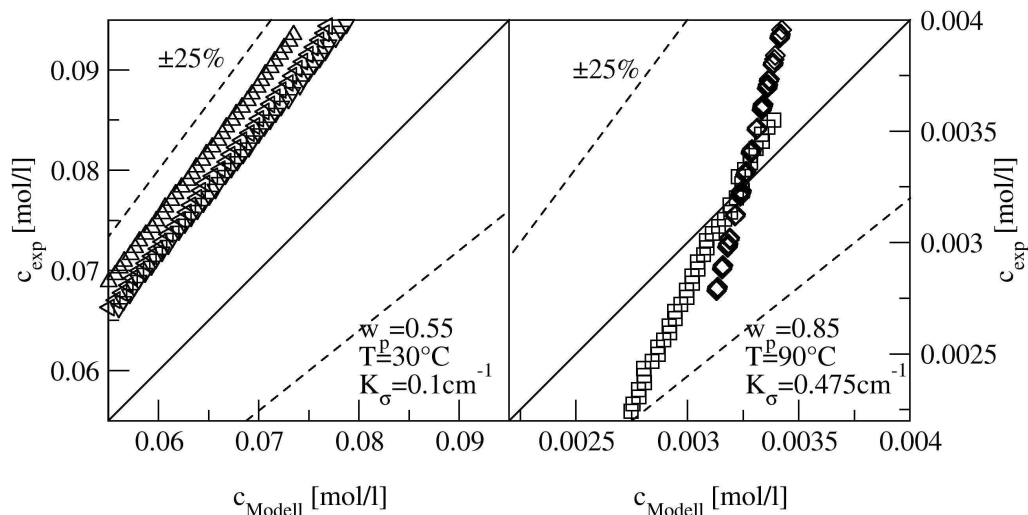


Fig. 3.9: Vergleich berechneter Salzkonzentrationen ( $c_{\text{Modell}}$ ) mit den tatsächlich vorliegenden Konzentrationen ( $c_{\text{exp}}$ ). Links: Dosierversuche mit Durchflussmesszelle ( $K_\sigma = 0.1 \text{ 1/cm}$ , 3 Wiederholungsversuche). Rechts: Dosierversuche mit Tauchsonde ( $K_\sigma = 0.475 \text{ 1/cm}$ , 2 Wiederholungsversuche).

### 3.3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.3.1 Phosphatbildung

Bei hohen Polyolanteilen bzw. niedrigen Salzkonzentrationen liegt der pH-Wert der Versuche im Bereich 7...8.5 (Tab. C.4.1), was die Frage nach nicht vernachlässigbaren Anteilen von  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen aufwirft (Abb. 2.1). Hohe pH-Werte finden sich bei den betroffenen Dosierversuchen zu Dosierbeginn sowie nach Übersättigungsabbau (Abb. 3.10). Weil die Löslichkeit von DKP stets fünf- bis zehnmal höher ist als die des KDP<sup>25</sup>, ist bei den vorliegenden Übersättigungen ( $S_{\text{max}} = 1.5 \dots 3$ ) jedoch nicht mit DKP-Anteilen im Kristallisat zu rechnen. Darauf deuten auch die durchweg nicht-hygroscopischen Kristallproben hin. Eine Umwandlung gelöster  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  zu  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen könnte aber die tatsächlich anliegende Übersättigung (bzgl. KDP) verfälschen, weil einerseits die Salzlöslichkeit höher ist und andererseits die Zuverlässigkeit des Leitfähigkeitsmodells beeinträchtigt wird.

<sup>24</sup> Der Grund für unterschiedliche Messverfahren bzgl. der Leitfähigkeit wurde in Abschn. 3.1.3 erläutert.

<sup>25</sup> auch bei hohen Polyolanteilen [48]

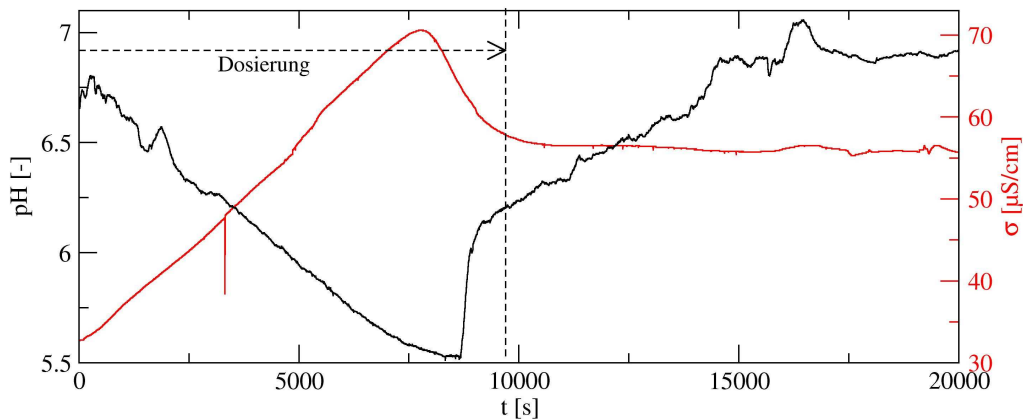


Fig. 3.10: Signale von pH- und Leitfähigkeitssonde für den Dosierversuch bei  $w_p = 0.7$  und  $T = 30^\circ\text{C}$ .

Allerdings stellt sich die Frage, ob eine Deprotonierung von  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  überhaupt eine entscheidende Rolle spielt, da die Alkalität des Polyols ca. 50 ppm ( $\text{OH}^-$ ) beträgt bei einer  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Konzentration zwischen 500 ppm ( $w_p = 0.85$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ) und 3000 ppm ( $w_p = 0.70$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ) für die pH-kritischen Dosierversuche. Auch sollte beachtet werden, dass die pH-Interpretation in nichtwässrigen Lösungen generell schwierig ist, eigentlich eine individuelle Neudefinition der pH-Skala erfordert und in Bezug auf die Phosphatbildung daher nicht unbedingt mit rein wässrigen Lösungen vergleichbar sein muss [40].

### 3.3.2 Übersättigungsverläufe

#### - Dosierversuche -

Der Übersättigungsverlauf ist in Abb. 3.11 exemplarisch für den Reproduzierbarkeitsversuch ( $w_p = 0.55$  und  $T = 30^\circ\text{C}$ ) zusammen mit der Leitfähigkeit dargestellt. Der experimentelle Fehler liegt stets unterhalb 5%. Für andere Versuchsbedingungen können zusätzliche Störeinflüsse wie Sedimentation und Wasserverdunstung die Reproduzierbarkeit verringern. Unabhängig von den unterschiedlichen Dosierbedingungen (Tab. C.4.1) lassen sich die Dosierversuche durch das Übersättigungsmaximum ( $S_{\max}$ ) charakterisieren, welches annähernd der metastabilen Zone der Keimbildung entspricht.

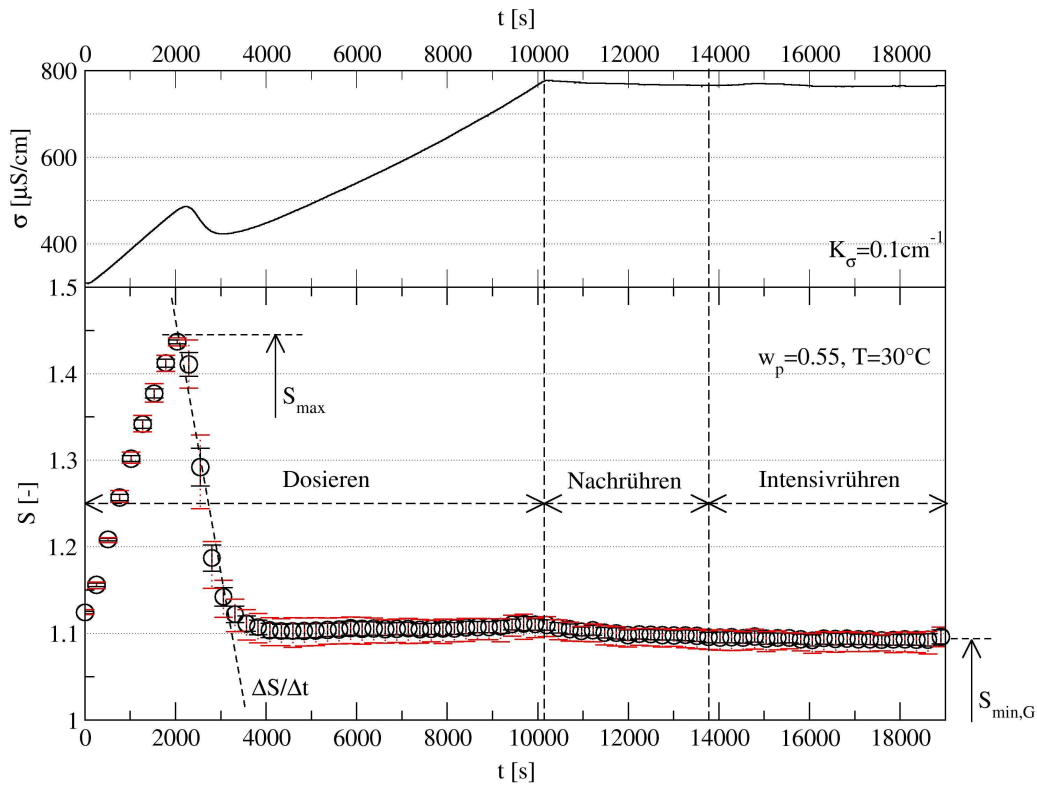


Fig. 3.11: Typischer Verlauf der Leitfähigkeit und der daraus berechneten Übersättigung (Datenpunkte ausgedünnt) für einen Dosierversuch ( $w_p = 0.55$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ). Schwarze Fehlerbalken: Standardabweichung. Rote Fehlerbalken: Maximale Abweichung.

$w_p$ [kg/kg]	T [°C]	$S_{\max}$ [-]	$S_{\min,G}$ [-]	$\Delta S/\Delta t$ [1/h]
0.55	30	1.442	1.108	-0.857
<i>0.55</i>	<i>30</i>	<i>1.432</i>	<i>1.085</i>	<i>-0.899</i>
<i>0.55</i>	<i>30</i>	<i>1.437</i>	<i>1.086</i>	<i>-0.821</i>
0.7	30	1.807	1.295	-0.652
0.7	40	1.570	1.156	-0.223
0.7	50	1.576	1.063	-0.492
0.85	50	3.265	1.930	-0.377
0.85	70	2.188	1.623	-0.201
0.85	90	1.487	1.150	-0.089
<i>0.85</i>	<i>90</i>	<i>1.279</i>	<i>0.995</i>	<i>-0.110</i>

Tab. 3.2: Charakteristische Größen des Übersättigungsverlaufes für alle Dosierversuche. Kursiv gedruckt: Wiederholungsversuche.



Bei praktisch allen Versuchen wird die Übersättigung nicht vollständig abgebaut. Die verbleibende Übersättigung ( $S_{\min,G}$ ) entspricht der Totzone des Kristallwachstums, wie sie bei bestimmten Wachstumsmechanismen beobachtbar ist (Abschn. 2.3.6). Charakteristisch für jeden Versuch ist auch die mittlere Abbaugeschwindigkeit der Übersättigung ( $\Delta S/\Delta t$ ) von der metastabilen Übersättigung bis zum Erreichen der Wachstumstotzone. Diese Kennwerte sind für alle Dosierverläufe in Tab. 3.2 zusammengefasst.

Mit zunehmendem Polyolanteil und abnehmender Temperatur nimmt die metastabile Übersättigung  $S_{\max}$  überproportional zu. Dies zeigt Abb. 3.12, in der auch die Beobachtungen aus den Induktionszeitversuchen<sup>26</sup> mit abgebildet sind (Abschn. 2.3.5).

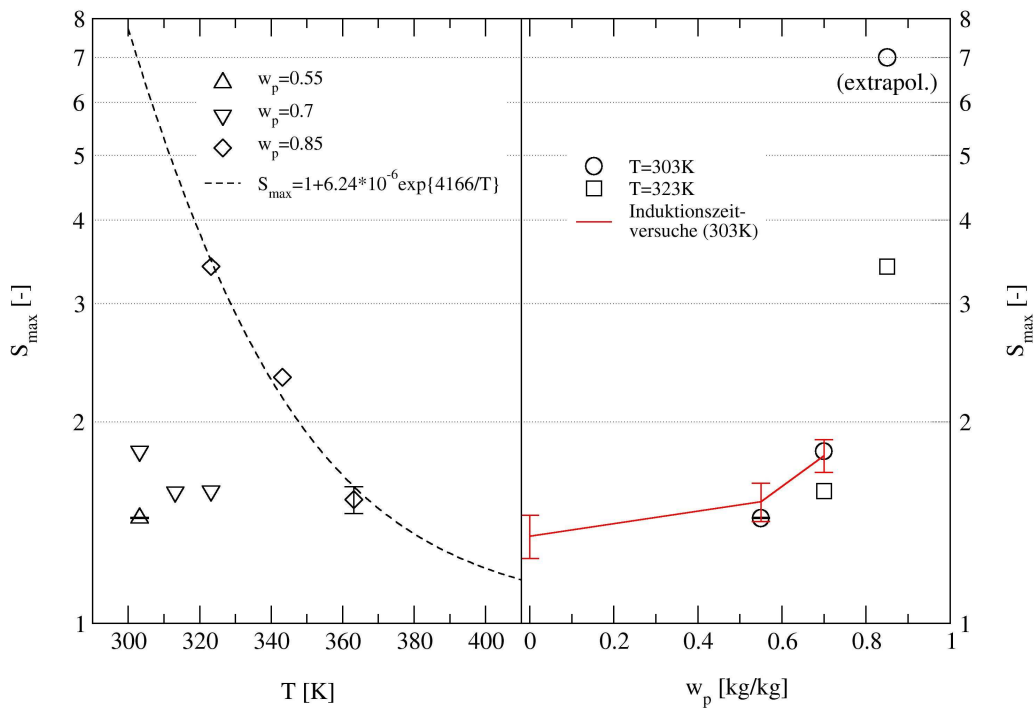


Fig. 3.12: Abhängigkeit der maximalen Übersättigung ( $S_{\max}$ ) (Metastabilität) von Polyolanteil und Temperatur (Dosierversuche). Vergleich mit abgeleiteten Werten aus den Induktionszeitexperimenten (Abschn. 2.3.5).

Der Einfluss der Temperatur auf die metastabile Zone ist nichtlinear und lässt sich exponentiell beschreiben (Abb. 3.12). Einen noch stärkeren Ein-

<sup>26</sup> Die tatsächliche Keimbildung tritt bereits vor  $S_{\max}$  ein. Die Verzugszeit ist abhängig von den Versuchsbedingungen (aus den Leitfähigkeitsverläufen ergibt sich als Verzugszeit beispielsweise: 5 min und 10 min für  $w_p = 0.55$  bzw.  $0.7$  bei  $T=30^\circ\text{C}$ ). Bei Übertragung dieser Verzugszeit auf die Induktionszeitversuche lässt sich ein entsprechender Wert für  $S_{\max}$  abschätzen.

fluss auf  $S_{\max}$  übt der Polyolanteil aus. Dies wird auch durch die abgeschätzten Werte aus den Keimbildungsversuchen gestützt. Nimmt man vereinfachend an, dass  $S_{\max}$  ausschließlich von der Keimbildung abhängt und dass ein Keimbildungsereignis immer bei der gleichen kritischen bzw. maximalen Keimbildungsrate  $B_{\max}$  eintritt, dann gilt (aus Gl. 2.37):

$$S_{\max} = \exp \left\{ \sqrt{\frac{4\pi v^2 \sigma_{cl}^3}{3k^3 T^3 \ln(B_0/B_{\max})}} \right\} \quad (3.9)$$

Da  $\sigma_{cl}$  mit der Temperatur abnimmt, ist somit eine exponentielle Beziehung zwischen  $S_{\max}$  und  $T$  auch theoretisch plausibel. Gleiches gilt auch für die exponentielle Zunahme von  $S_{\max}$  mit steigendem Polyolanteil, da  $\sigma_{cl}$  mit  $w_p$  größer wird<sup>27</sup> (Abb. 4.15).

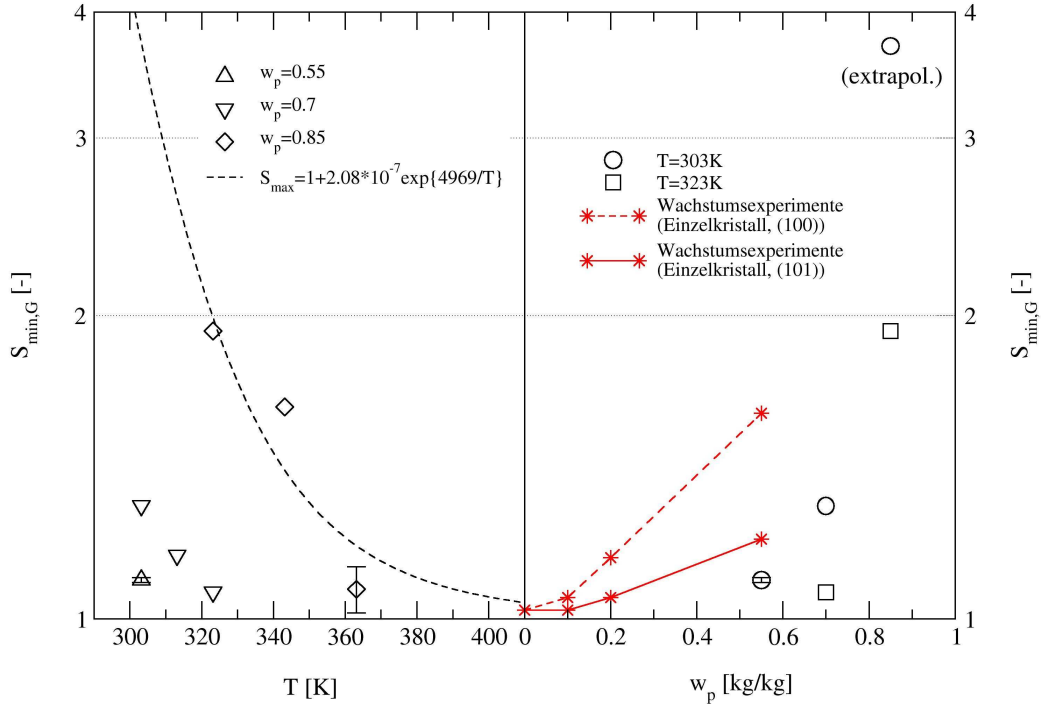


Fig. 3.13: Abhängigkeit der Wachstumstotzone ( $S_{\min,G}$ ) von Polyolanteil und Temperatur (Dosierversuche). Vergleich mit abgeleiteten Werten aus den Wachstumsexperimenten am Einzelkristall (Abschn. 2.3.6).

Ähnliche Zusammenhänge wie bei  $S_{\max}$  sind zwischen Wachstumstotzone  $S_{\min,G}$  und Temperatur bzw. Polyolanteil erkennbar (Abb. 3.13). Begründen lässt sich diese Ähnlichkeit damit, dass Wachstumstotzonen primär bei Wachstumsmechanismen vorzufinden sind, bei denen aktive Zentren auf der Kris-

<sup>27</sup> Der Einfluss von  $w_p$  und  $T$  über  $v$  und  $B_0$  ist gering.

taloberfläche durch heterogene Keimbildung induziert werden [49]. Im Vergleich zu den Totzonen aus den Wachstumsexperimenten am Einzelkristall (Abschn. 2.3.6) werden bei den Dosierversuchen funktional ähnliche Zusammenhänge, jedoch insgesamt niedrigere Werte für  $S_{\min,G}$  beobachtet. Möglicherweise entstehen im gerührten System durch Kristallbruch rauere Bruchflächen mit mehr aktiven Zentren. Weiterhin könnte Agglomeration durch energetisch begünstigtes Wachstum in Zwickeln zu einer Reduktion der Totzone beitragen.

Eine ähnlich quantitative Analyse hinsichtlich der Abbaugeschwindigkeiten ( $\Delta S/\Delta t$ ) ist wegen der zusätzlichen (nichtlinearen) Abhängigkeit von der Übersättigung nicht zweckdienlich. Es lässt sich jedoch bei Normierung auf die anfängliche Übersättigung ( $S_{\max}$ ) feststellen, dass der Übersättigungsabbau bei  $w_p = 0.55$  um ca. eine Größenordnung schneller verläuft als für  $w_p = 0.85$ . Der Effekt der Temperatur scheint gering. In normierter Form verläuft der Abbau bei  $90^\circ\text{C}$  in etwa doppelt so schnell wie bei  $50^\circ\text{C}$ .

- Abdampfversuch -

Bei den Abkühl- und Abdampfversuchen wird die Keimbildung durch die plötzliche Vereinigung der anfänglich getrennten flüssigen Phasen hervorgerufen. Auf diese Weise ist mit einer höheren maximalen Übersättigung als bei den Dosierversuchen zu rechnen (Tab. C.4). Für den Abdampfversuch kann keine eigene empirische Korrektur der berechneten Salzkonzentration erfolgen (Abschn. 3.2). Deswegen wird die empirische Korrekturfunktion des Dosierversuchs bei ( $w_p = 0.7$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$ ) für den gleichen Leitfähigkeitsbereich im Abdampfexperiment verwendet ( $w_p = 0.88 \dots 0.9$ ,  $T = 105^\circ\text{C}$ ). Approximativ wird diese Korrekturfunktion auch für  $w_p > 0.9$  angewandt, um die Entwicklung der Wachstumstotzone mit abnehmendem Wassergehalt abzuschätzen. In Abb. C.5.2 ist der auf diese Weise abgeschätzte Übersättigungsverlauf für die Schlussphase des Abdampfversuches dargestellt. Demzufolge ist die Wachstumstotzone für  $w_p = 0.88 \dots 0.9$  ( $105^\circ\text{C}$ ,  $t = 17000 \dots 19000 \text{ s}$ ) verschwindend gering. Für ähnliche Bedingungen ( $w_p = 0.85$ ,  $T = 90^\circ\text{C}$ ) wurde auch im Dosierversuch eine sehr geringe Totzone beobachtet (Tab. 3.2). Mit weiter abnehmendem Wasseranteil steigt die Totzone jedoch stark an. Bei  $w_p = 0.95$  ( $t = 25000 \text{ s}$ ) ist  $S_{\min,G} \approx 15$ . Dies stimmt tendenziell mit den Ergebnissen der Dosierversuche (Abb. 3.13) überein. Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit dieses Verlaufes ist die Tatsache, dass sich die Kristallpopulation in dieser Phase bis auf eventuelle Bruchphänomene nicht mehr verändert (Abb. C.5.1). Im industriellen Prozess wird im neutralisierten und filtrierten Polyol ( $w_p = 0.998$ ) ein Restgehalt an Salzionen gemessen, welcher einer Übersättigung von  $S \approx 30$  entspricht. Den Dosier- und Abdampfversuchen zur Folge wäre dieser verbleibende Salzgehalt also hauptsächlich der Wachstumstotzone geschuldet.

### 3.3.3 Kristallgrößenverteilung und Kristallform

Die Kristallgrößenverteilungen werden mit einem Laserbeugungs-Spektrometer vom Typ *Sympatec Helos* bestimmt. Kristallproben wurden in Isopropanol suspendiert und im Umlauf des Spektrometers mit Ultraschall desaggregiert<sup>28</sup>. Auf Basis der mikroskopischen Untersuchungen wurde eine Messkonfiguration für einen Partikelgrößenbereich von 2.5 bis 875  $\mu\text{m}$  gewählt. Demzufolge lässt sich eine Auswertung der Beugungsspektren auf Basis der *Fraunhofer*-Theorie ohne Berücksichtigung der optischen Eigenschaften der Suspension durchführen [81].

Während der Beugungswinkel umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser ist, ist die Intensität des gebeugten Strahls proportional zum Quadrat des Partikeldurchmessers. Auf Grund der Tatsache, dass im vorliegenden Anwendungsfall stark asphärische Kristalle (Prismen, Nadeln, Plättchen, Agglomerate, Abb. 3.16) auftreten, muss stets beachtet werden, dass je nach Orientierung desselben Kristalls unterschiedliche Intensitäten und unterschiedliche Beugungsmuster erzeugt werden. Im statistischen Mittel sollte zwar eine daraus abgeleitete Volumendichte-Partikelgrößenverteilung repräsentativ sein, dennoch ist die Anwendung der Beugungs-Spektroskopie an dieser Stelle eher als schnelle und komfortable Alternative zu genaueren Messprinzipien zu sehen, bei welchen das Messsignal direkt vom Partikelvolumen abhängt (z. B. *Coulter Counter*). Da a priori kein repräsentativer Formfaktor für die Kristalle abschätzbar ist, wird für die Auswertung der Beugungsspektren Sphärizität der Kristalle angenommen.

Sämtliche Versuche sind in Tab. 3.3 in Form charakteristischer, momentenbasierter Größen für normierte Verteilungen zusammengefasst:

- Normierte Partikelgrößenverteilung mit Bezug auf die  $i$ -te Dimension der Partikeln

$$\int q_i \langle x \rangle dx = 1 \quad (3.10)$$

- Anzahl- und volumenbasierter Partikeldurchmesser

$$\bar{x}_0 = \mu_{1,0} \quad (3.11)$$

$$\bar{x}_3 = \mu_{1,3} \quad (3.12)$$

- Durchmesser Verhältnis<sup>29</sup>

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{\mu_{1,3}}{\mu_{1,0}}} \quad (3.13)$$

---

<sup>28</sup> Eine 60-sekündige Ultraschall-Behandlung erwies sich als optimal.

<sup>29</sup> ähnlich dem geometrischen Mittelwert für logarithmische Normalverteilungen [38]

- Standardabweichung der  $q_3$ -Verteilung (allgemeine Momentendefinition [71])

$$\sigma_3 = \sqrt{\mu_{2,3} - \mu_{1,3}^2} \quad (3.14)$$

Die Momente berechnen sich aus den jeweiligen Verteilungen nach:

$$\mu_{n,m} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^n q_m(x) dx \quad (3.15)$$

Eine Umrechnung zwischen Anzahldichte- ( $q_0$ ) und Volumendichteverteilung ( $q_3$ ) erfolgt ebenfalls über Momente [78]:

$$q_0(x) = \frac{x^{-3} q_3(x)}{\mu_{-3,3}} \quad (3.16)$$

Die Standardabweichungen  $\hat{\sigma}$  und  $\sigma_3$  sind für enge, unimodale Funktionen in ihrer Aussagekraft weitestgehend identisch. Für breite und/oder polymodale Verteilungen sind beide Größen jedoch komplementär:  $\hat{\sigma}$  steht für den „Abstand“ zwischen  $\bar{x}_0$  und  $\bar{x}_3$  auf der logarithmischen Skala und kann somit als Indikator für die logarithmische Verteilungsbreite verwendet werden.  $\sigma_3$  hingegen steht für die Standardabweichung des flächendominanten Peaks der Volumendichte-Verteilung.

In der Praxis treten hauptsächlich uni- und bimodale Verteilungen auf. Mit Hilfe der Kenngrößen  $\hat{\sigma}$  und  $\sigma_3$  lassen sich solche Verteilungen eindeutig unterscheiden. Zwei Verteilungen sind also fast identisch, wenn sie in beiden Kenngrößen übereinstimmen. Dies sei an zwei Beispielen erläutert: Eine breite, unimodale Verteilung und eine bimodale Verteilung können den gleichen Zahlenwert für  $\hat{\sigma}$  aufweisen. Erst das kleinere  $\sigma_3$  unterscheidet die bimodale Verteilung von der unimodalen. Umgekehrt können eine unimodale Verteilung und eine ausgeprägt bimodale Verteilung mit Feinkornanteil sehr ähnliche Werte für  $\sigma_3$  haben, wenn der Feinkornanteil einen vernachlässigbaren Flächenanteil an der  $q_3$ -Verteilung besitzt. In diesem Fall erfolgt erst durch  $\hat{\sigma}$  eine klare Unterscheidung beider Verteilungen.

Datum	w <sub>p</sub> [kg/kg]	T [°C]	$\bar{x}_3$ [μm]					$\bar{x}_0$ [μm]					$\hat{\sigma}$ [-]					$\sigma_3$ [μm]				
			t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>5</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>5</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>5</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>5</sub>
<b>Dosiersversuche</b>																						
19/06	0.55	30	76	114	115	118	5.3	4.5	4.6	4.6	3.8	5.0	5.0	5.1	49	63	63	64				
21/06	0.55	30	75	107	111	105	4.6	4.7	4.7	4.6	4.0	4.8	4.9	4.8	49	59	61	58				
25/06	0.55	30	68	79	84	86	5.0	4.9	4.6	4.8	3.7	4.0	4.3	4.2	41	38	42	44				
27/06	0.7	30	78	76	78	76	6.8	7.4	6.9	6.8	3.4	3.2	3.4	3.4	43	44	46	45				
12/07	0.7	40	X	58	60	59	X	4.1	4.3	4.3	X	3.7	3.8	3.7	X	30	32	35				
10/07	0.7	50	X	108	106	98	X	5.1	5.7	5.7	X	4.6	4.3	4.2	X	60	59	54				
24/09	0.85	50	61	80	78	77	4.2	4.8	4.9	4.9	3.8	4.1	4.0	4.0	45	55	53	52				
18/09	0.85	70	100	122	111	110	4.1	4.4	4.4	4.4	4.9	5.3	5.0	5.0	74	83	74	74				
20/09	0.85	90	X	181	188	181	X	3.9	3.8	3.9	X	6.8	7.0	6.8	X	83	86	84				
26/09	0.85	90	119	199	167	198	4.4	3.8	3.8	3.8	5.2	7.2	6.6	7.2	68	99	75	98				
<b>Abkühlversuche</b>																						
20/06	0.55	70-30	87		124	113	6.2		5.0	4.9	3.7		5.0	4.8	66		66	65				
22/06	0.55	70-30	102		122	126	12.0		4.8	4.9	2.9		5.0	5.1	116		70	72				
26/06	0.55	70-30	116		134	135	8.3		4.6	4.7	3.7		5.4	5.3	83		72	70				
<b>Abdampfversuch</b>																						
02/10	0.79-0.95	95-105	89	85	90	165	112	3.8	4.1	4.7	4.6	4.8	4.6	4.4	6.0	4.8	8.1	64	64	80	167	106

Tab. 3.3: Zusammengefasste Ergebnisse aller Kristallgrößen-Analysen. X: Zu wenig Probenmaterial oder Probenverwerfung. Kursiv gedruckt: Wiederholungsversuche.

## - Dosierversuche -

Der in Abb. 3.14 dargestellte Wiederholungsversuch ist in der Tendenz repräsentativ für alle Dosierversuche. Der Feinkornanteil nach der Keimbildung nimmt im Verlauf der Dosierphase ab. Darüber hinaus bleibt die Partikelgrößenverteilung in Nach- und Intensivrührphase im Rahmen des experimentellen Fehlers unverändert.

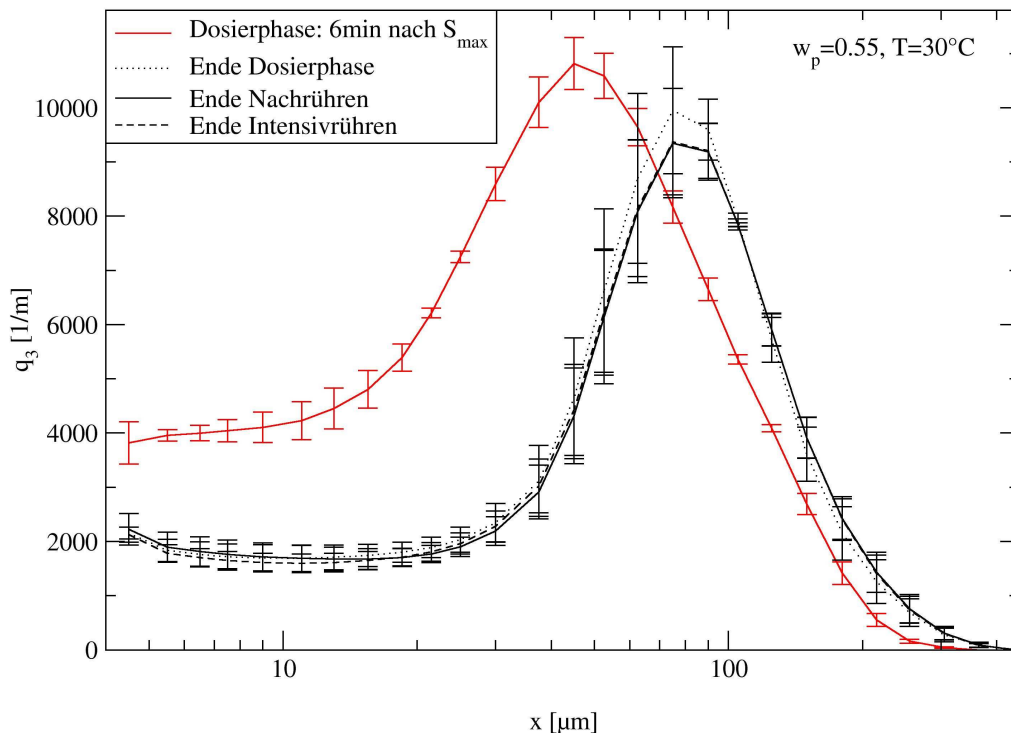


Fig. 3.14: Typische Kristallgrößenverteilungen im Verlauf der Dosierversuche (normierte  $q_3$ -Verteilung). Fehlerbalken: Standardabweichungen.

Bei allen Versuchen, insbesondere solchen bei niedriger Viskosität (Tab. C.4.1) bzw. großen Partikeln, sind Klassiereffekte im Reaktor durch Sedimentation selbst bei hohen Rührerdrehzahlen zu beachten (Abb. 3.15). Im Rahmen der Messung der Kristallgrößenverteilung muss also tendenziell von einer Überbewertung des Feinkornanteils am Kristallvolumen ausgegangen werden.

Obwohl sich die Dosierversuche in ihren Übersättigungsprofilen deutlich unterscheiden, fallen die Unterschiede in den gemessenen Partikelgrößenverteilungen eher gering aus (Abb. D.13.1... D.13.6). Die Verteilungen erstrecken sich stets über zwei oder mehr Partikelgrößenordnungen mit teilweise bimodalem Charakter. Dies deutet auf den Einfluss von Kristallbruch und/oder Agglomeration hin. Allerdings verändern sich die Partikelgrößenverteilungen



nach Dosierende kaum noch. Offensichtlich spielen in der Phase, in welcher die Wachstumstotzone erreicht ist, weder Bruch noch Agglomeration eine Rolle. Auch die mikroskopischen Untersuchungen bestätigen, dass sich nach der Dosierphase die Form der Kristalle nicht mehr verändert. Tendenziell scheinen mit zunehmender Temperatur größere Kristalle gebildet zu werden. Dies zeigen vor allem die Versuche bei  $w_p = 0.85$ . Im Dosierversuch bei  $90^\circ\text{C}$  tritt deswegen bei hohen Rührerdrehzahlen massive Sedimentation auf (Abb. 3.15). Bei gleicher Temperatur werden größere Partikeln gebildet, je geringer der Polyolanteil ist. Insgesamt scheint sich jedoch in Bezug auf die Kristallgröße, der Einfluss der Temperatur deutlich stärker auszuwirken als derjenige des Polyolanteils.

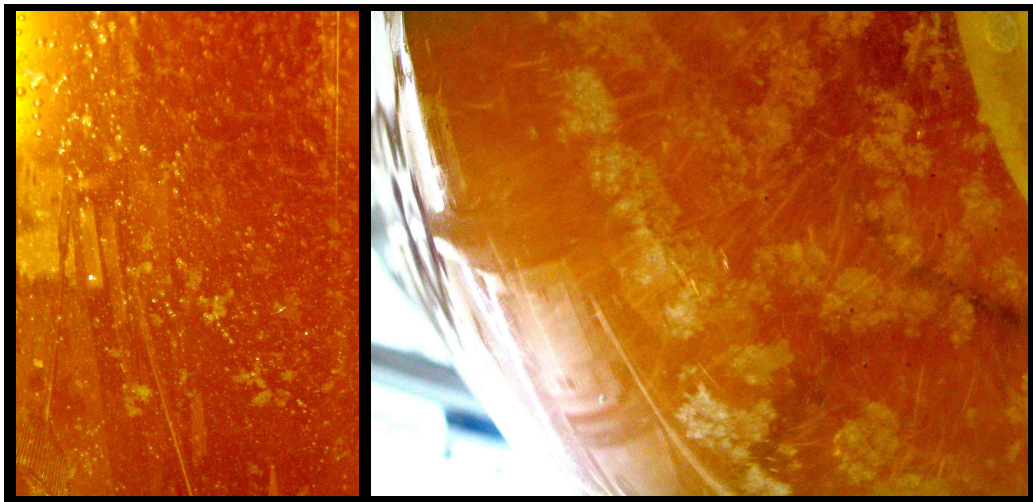


Fig. 3.15: Kristallsediment am Boden (rechts) sowie an der Seitenwand (links) des Schlaufenkristallisators ( $w_p = 0.85$ ,  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ ).

Mikroskopaufnahmen der Kristalle in Abb. 3.16 (Dosierversuche) zeigen eine Vielfalt typischer Kristallformen:

- Die Mehrheit der Kristalle bilden die typische prismatisch/bipyramidale Kristallform aus. Hierbei variiert das Seitenverhältnis meist zwischen 1:1 und 5:1 (1906( $t_2$ )).
- Nadelförmige Kristalle liegen vorwiegend im Feinkornanteil ( $< 10 \mu\text{m}$ ) vor (1207( $t_4$ )).
- In unterschiedlicher Anteiligkeit werden plättchenförmige Kristalle gebildet. Zumeist weisen diese Kristalle unregelmäßige Kanten auf, was auf eine ausgeprägte Bruchanfälligkeit hindeutet. (2506( $t_3$ ), 2706( $t_1$ ), 2609( $t_1$ )).



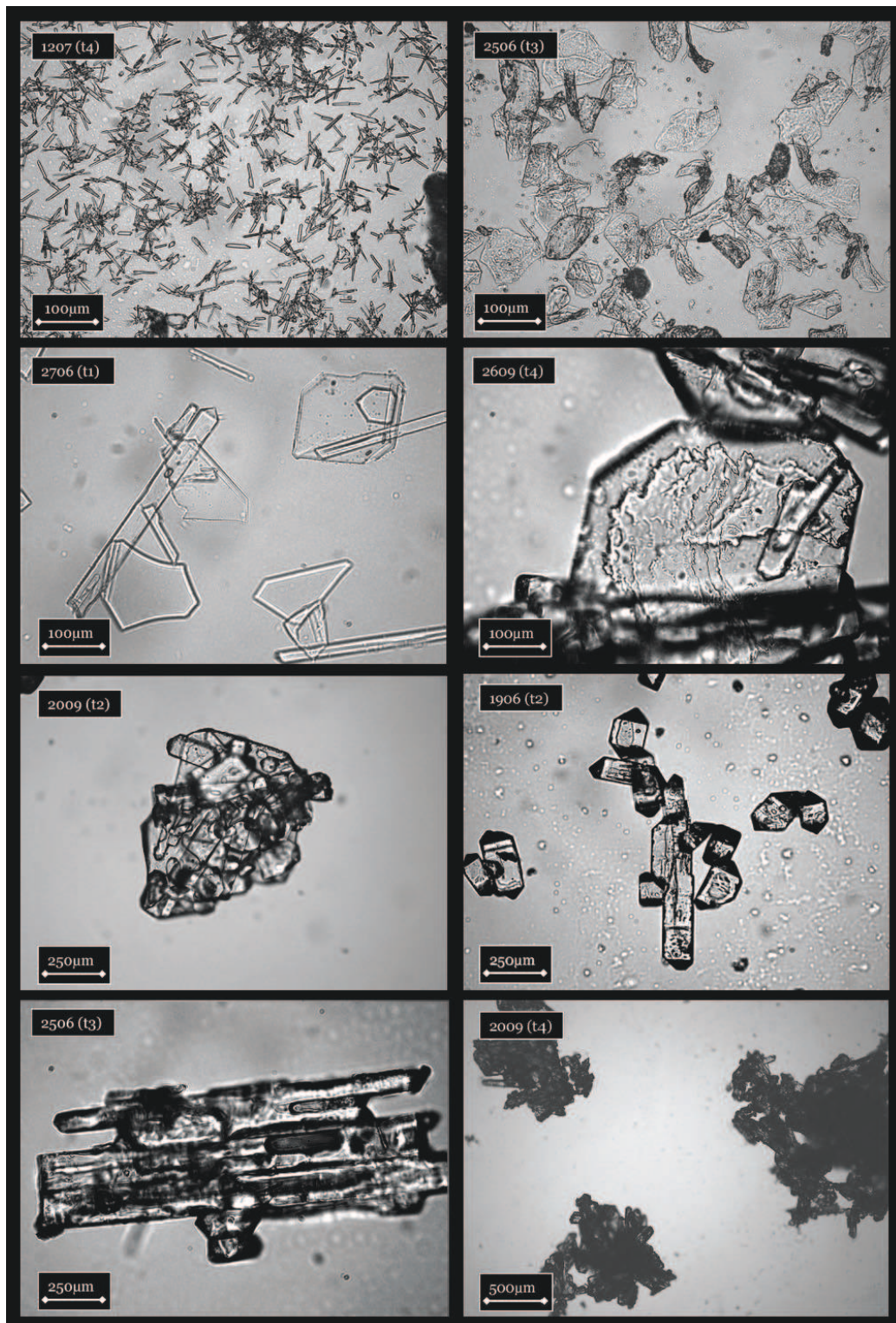


Fig. 3.16: Mikroskopaufnahmen der in den Dosierversuchen vorkommenden Kristallformen. Die abgebildeten Kristalle sind nicht charakteristisch für den jeweiligen Versuch, sondern in allen Proben vorzufinden.

- Agglomerate dominieren spätestens nach der Dosierphase den Grobkornanteil ( $x > 10 \mu\text{m}$ ). Hierbei können alle vorangehend aufgeführten Kristallformen (Prismen, Nadeln, Plättchen) an der Agglomeratbildung beteiligt sein. (2009( $t_2$ ), 1906( $t_2$ ), 2506( $t_3$ ), 2009( $t_4$ )).
- Bei hohen Polyolanteilen bilden sich große Agglomerate tendenziell eher aus vielen kleinen Kristallen (2009( $t_4$ )).

In der Gesamtheit aller Aufnahmen kann jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Kristallform und Polyolanteil oder Temperatur hergestellt werden. Bis auf eine anteilige Zunahme von Agglomeraten zwischen den Probenahmezeitpunkten ( $t_1$ ) und ( $t_2$ ) der Dosierversuche lässt sich auch für den zeitlichen Verlauf eines Versuches keine charakteristische Entwicklung bzgl. der anteiligen Kristallformen erkennen. Bezugnehmend auf die KDP-Wachstumsexperimente am Einzelkristall (Abschn. 2.3.6) lässt sich aus der Beobachtung von Plättchen schließen, dass sich auch die beiden prismatischen Seiten (100, 010) unter Polyoleinfluss deutlich in ihrer Wachstumsgeschwindigkeit unterscheiden können (vorausgesetzt es handelt sich bei den Plättchen nicht um andere Phosphate). Es ist daher fraglich, ob die präferenzielle Beeinflussung der Wachstumsraten der einzelnen Seiten durch organische Additive, wie bislang angenommen, allein mit den ionischen Oberflächenstrukturen des Kristalls begründbar ist. Wenn davon ausgegangen wird, dass sich die prismatischen Seiten in ihrer Oberflächenbeschaffenheit nicht unterscheiden, müssen vielmehr auch andere, polyolspezifische Faktoren eine Rolle spielen.

Heterogen gestaltet sich auch die Vielfalt an beobachtbaren Oberflächenstrukturen. Während bei den meisten Kristallen eine raue Oberfläche beobachtbar ist, weisen andere eine scheinbar fehlerstellenfreie Oberflächenbeschaffenheit auf. Diese Extrema sind insbesondere bei den Plättchen erkennbar (2506( $t_3$ ), 2706( $t_1$ )). Die Wachstumsinseln bzw. -schichten (2609( $t_4$ )) rauere Kristalloberflächen deuten auf keimbildungsinduziertes Wachstum nach dem B&S-Mechanismus hin (Gl. 2.41). Ähnlich strukturierte Oberflächen wurden bei Anwesenheit von Polyol auch bei den Wachstumsexperimenten am Einzelkristall beobachtet [41]. Fehlerstellenfreie Oberflächen (2706( $t_1$ )) hingegen könnten ein Indiz für mononukleares Wachstum sein<sup>30</sup>. Gestützt wird diese Vermutung von der Tatsache, dass glatte Oberflächen tendenziell bei kleineren Kristallen bzw. Plättchen vorzufinden sind. Dies ist auch theoretisch zu erwarten [67]. Mononukleares Wachstum zeichnet sich vor allem durch die Abhängigkeit von der Partikelgröße aus:

$$G_{mng} = k_{mng} x^2 \exp \left\{ -\frac{K_{mng}}{\ln(S)} \right\} \quad (3.17)$$

---

<sup>30</sup> Mononukleares Wachstum: 2D-Wachstum eines Heterokeimes ist sehr schnell im Vergleich zur Keimentstehung.

Bemerkenswert ist auch, dass nadelförmige Kristalle kaum und allenfalls im Feinkornanteil vorzufinden sind. Voruntersuchungen in ungerührten Systemen [48] sowie die kinetischen Untersuchungen am Einzelkristall hätten erwarten lassen, dass vorwiegend große nadelförmige Kristalle gebildet werden. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich mit den Ergebnissen der Abkühlversuche auflösen.

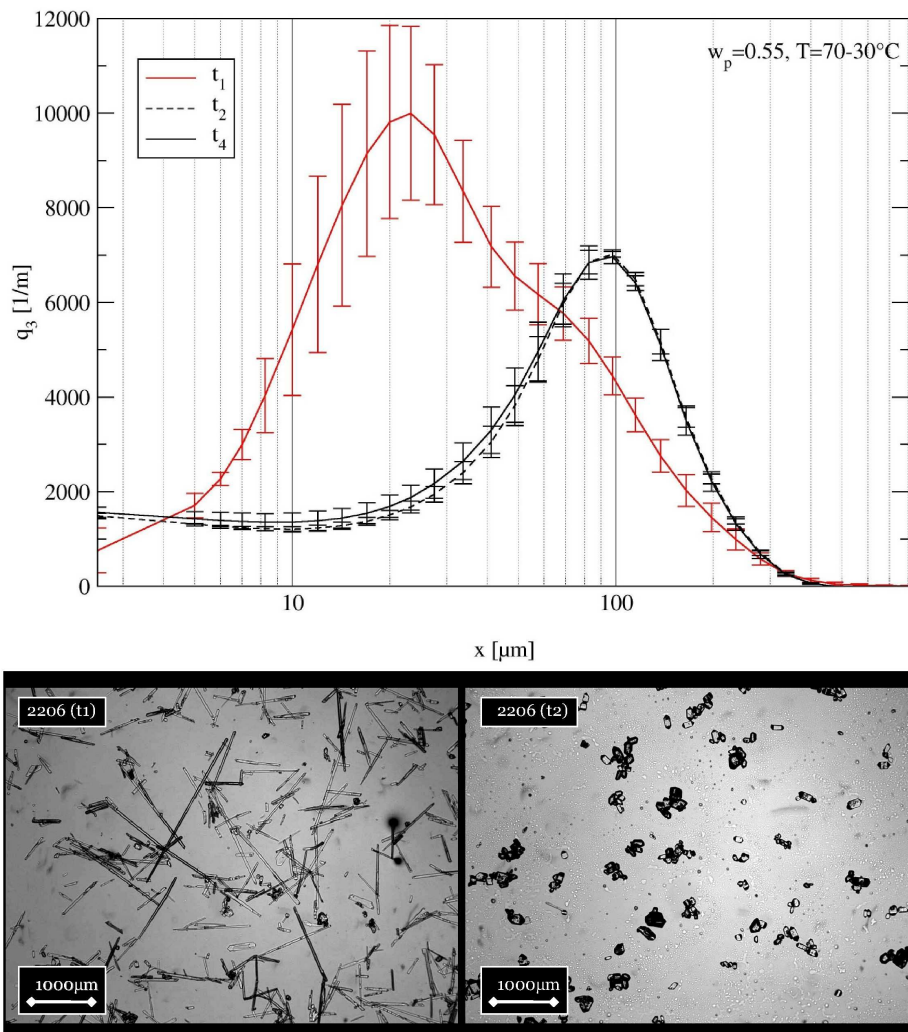


Fig. 3.17: Kristallgrößenverteilungen der Abkühlversuche (normierte  $q_3$ -Verteilungen) sowie Mikroskopaufnahmen für die Zeitpunkte  $t_1$  (nach Keimbildung) und  $t_2$  (Zieltemperatur erreicht).

- Abkühlversuche -

Neben der hohen anfänglichen Übersättigung unterscheiden sich die Abkühlversuche von den Dosierversuchen vor allem in der Festlegbarkeit des Keimbildungszeitpunktes. Während die Probenahme nach Keimbildung ( $t_1$ ) im



Dosierexperiment aus der stetigen Änderung im Verlauf der Leitfähigkeit bzw. aus dem Maximum (Abb. 3.11) festgelegt werden musste, wird im Abkühlversuch ein abrupter Abfall der Leitfähigkeit bei Phasenübergang/Keimbildung beobachtet. Dementsprechend befindet sich der Probenahmezeitpunkt ( $t_1$ ) zeitlich näher zur eigentlichen Keimbildung. Die Kristallgrößenverteilung der Abkühlversuche in Abb. 3.17 weist für den frühesten Probenahmezeitpunkt eine deutlich höhere Standardabweichung auf, als es bei den Dosierversuchen (Abb. 3.11) der Fall ist. Dies spricht für eine hohe Populationsdynamik unmittelbar nach der Keimbildung. Als Kontrast hierzu bleibt die Kristallgrößenverteilung nach Wegfall der Triebkraft ( $t_2, t_4$ ) praktisch unverändert.

In den frühen Proben der Abkühlversuche ist eine deutlich höhere Beteiligung großer Nadeln erkennbar (Abb. 3.17). Ganz besonders ist dies bei dem Wiederholungsversuch erkennbar (2206( $t_1$ )), bei welchem die Probenahme am zeitigsten erfolgte (Tab. C.4.1). Hier sind fast ausschließlich Nadeln zu erkennen und der Filterkuchen weist eine filzartige Struktur auf (Abb. 3.18). Bei den Proben späterer Dosierzeitpunkte ( $t_2$  und  $t_4$ ) sind kaum noch einzelne Nadeln erkennbar und die Kristallpopulation gleicht derjenigen der Dosierversuche (vgl. Abb. 3.14). Bruchfragmente bilden dann den Feinkornanteil, Agglomerate von Bruchstücken den Grobkornanteil (2206( $t_2$ )).

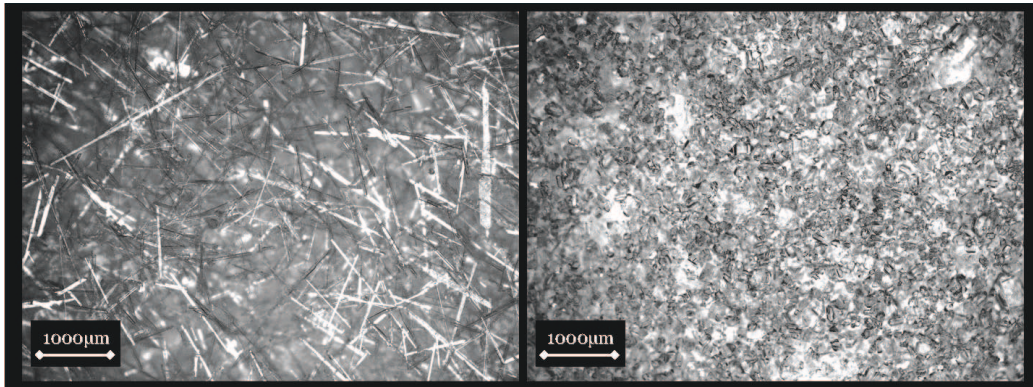


Fig. 3.18: Filterkuchen des Abkühlversuches. Links: Nach Keimbildung (2206( $t_1$ )). Rechts: Nach Erreichen der Zieltemperatur (2206( $t_2$ )).

### 3.4 Zusammenfassung der Experimente und Konsequenzen für die Modellierung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie sich Kristallisationsversuche im Rahmen der Polyolneutralisation im Schlaufenreaktor durchführen lassen. Hierbei wurden Dosier-, Abkühl- sowie Abdampfexperimente durchgeführt. Mit Hilfe einer modifizierten Schallsonde [52] ist es in Kombination mit einer Leitfähigkeitsmessung auf Grundlage eines Leitfähigkeitsmodells möglich, die Salzkonzentration insitu und kontinuierlich zu messen. Die entsprechenden Übersättigungsverläufe können zur Modellvalidierung verwendet werden und geben näheren Aufschluss über das Kristallisationsverhalten:

- Die Metastabile Zone der Keimbildung wächst mit zunehmendem Polyolanteil (und abnehmender Temperatur). Dadurch bestätigt sich der Trend der Keimbildungsversuche (Abschn. 2.3.5).
- Wie in den Wachstumsexperimenten am Einzelkristall (Abschn. 2.3.5), so weist auch das System mit Kristallkollektiv eine zunehmende Wachstumstotzone mit zunehmendem Polyolanteil auf. Dies deutet auf den B&S Wachstumsmechanismus hin. Mit zunehmender Temperatur reduziert sich diese Totzone merklich und ist bei 90°C selbst bei hohem Polyolgehalt ( $w_p = 0.85$ ) praktisch nicht mehr existent.

Zu bestimmten Zeitpunkten wurden im Verlauf der Experimente Proben gezogen. Aus den Kristallgrößenverteilungen und den Mikroskopuntersuchungen der Kristallproben lassen sich in Bezug auf die weitere Modellentwicklung aufschlussreiche Erkenntnisse zur Entwicklung der Kristallpopulation ziehen:

- Zu Keimbildungsbeginn (bei hohen Übersättigungen) wächst ein Großteil der Kristalle schnell zu langen Nadeln von ca. 200...2000  $\mu\text{m}$  Länge und 1...10  $\mu\text{m}$  Breite heran.
- Die großen und empfindlichen Nadeln brechen frühzeitig zu deutlich kleineren Stücken mit Seitenverhältnissen zwischen 1 : 1 und 1 : 5. Nadeln sind zu späteren Zeitpunkten nur noch im Feinkornanteil vorfindbar (Länge: < 50  $\mu\text{m}$ , Breite: < 2  $\mu\text{m}$ ).
- Nach der sehr dynamischen Initialphase der Kristallisation, in welcher Keimbildung, Wachstum, vermutlich auch Agglomeration und Bruch, sich stark überlagern, findet bei niedrigen Übersättigungen primär Agglomeration statt (bruchunempfindliche Agglomerate bis zu einer Größe von ca. 100  $\mu\text{m}$ ). In der Tendenz bilden sich diese Agglomerate mit zunehmendem Polyolanteil aus vielen kleinen Kristallen.

- In der Wachstumstotzone ändert sich die Population auch bei hoher Rührintensität oder hohen Partikelkonzentrationen kaum noch. Die Bildung von Agglomeraten benötigt demnach ebenfalls eine gewisse minimale Übersättigung, damit Aggregate stabil zusammenwachsen können. Auf der anderen Seite spielt auch der Bruch dieser Agglomerate praktisch keine Rolle. Erst sehr große Agglomerate (200 ... 300  $\mu\text{m}$ ) scheinen zu brechen (Abb. C.5.1). Allerdings kann auch Sedimentation die Ursache für die Abnahme des Grobkornanteils im Probenvolumen sein.
- Auf Grund des frühzeitigen Kristallbruchs sind die Auswirkungen von Polyolanteil und Temperatur auf die Kristallgrößenverteilungen weitaus geringer als die Übersättigungsverläufe vermuten lassen. Entscheidend für die Population am Ende des Kristallisationsprozesses sind Agglomerationsvorgänge, die jedoch stark vom Verlauf der Übersättigung abhängen dürften.

Auf Basis dieser Erkenntnis im Schlaufenreaktor ist es notwendig, die im zweiten Kapitel vorgestellten Einzelmodelle um weitere Partikelmechanismen, vor allem Agglomeration und Bruch, zu erweitern. Eine Auswahl diesbezüglich geeigneter Modelle erfolgt im nächsten Kapitel im Vergleich des Gesamtmodells mit den Dosierversuchen dieses Kapitels.

---

## MODELLIMPLEMENTIERUNG UND -VALIDIERUNG

---

- 4.1 Simulator Parsival**
  - 4.2 Analyse wirkender Partikelprozesse**
    - 4.2.1 Keimbildung und Wachstum
    - 4.2.2 Prozesse kleiner Partikeln
    - 4.2.3 Orthokinetische Agglomeration
    - 4.2.4 Kristallbruch
    - 4.2.5 Sinterung
  - 4.3 Systematische Parameterbestimmung**
    - 4.3.1 Numerische Optimierung
    - 4.3.2 Identifikation signifikanter Parameter
    - 4.3.3 Parameterbestimmung
      - 4.3.3.1 Zielfunktion
      - 4.3.3.2 Ergebnisse und Diskussion
  - 4.4 Modellvalidierung**
    - 4.4.1 Parameter-Extrapolation
    - 4.4.2 Ergebnisse und Diskussion
  - 4.5 Zusammenfassung**
-

In diesem Kapitel formen die Einzelmodelle des zweiten Kapitels und die Kristallisationsexperimente des dritten Kapitels das deterministische Gesamtmodell. Zur numerischen Lösung der Bilanzgleichungen des Kristallisationsmodells wird das kommerzielle Simulationsprogramm PARSIVAL verwendet. Hierbei werden bislang nicht berücksichtigte Partikelprozesse, wie z. B. Agglomeration und Bruch, in ihrer Signifikanz am Gesamtmodell überprüft. Nach Diskriminierung nicht relevanter Partikelprozesse erfolgt mittels Regression die systematische Bestimmung der verbleibenden Parameter an einem konkreten Dosierversuch ( $w_p = 0.55$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ). Die übrigen Dosierversuche ( $w_p = 0.7 \dots 0.85$ ,  $T = 30 \dots 90^\circ\text{C}$ ) dienen der Modellvalidierung.

### 4.1 Simulator PARSIVAL

Die Simulation der Batchversuche im Schlaufenkristallisator erfolgt mit dem kommerziellen Computerprogramm PARSIVAL (*Computing in Technology, Version 6.34.4 TL*). Diese Software stellt dem Benutzer eine modulare Simulationsumgebung zur Lösung von Populationsbilanzen zur Verfügung. Für den gegebenen Anwendungsfall gilt es, die in Abschn. 2.2.2 definierten Bilanzgleichungen zu lösen. PARSIVAL verwendet hierfür das adaptive Galerkin h-p Verfahren. Auf diese Weise können instationäre Probleme sequenziell berechnet und die zeitliche Evolution der Kristallpopulation sowie beliebige andere Prozessvariablen graphisch ausgegeben werden (Abb. 4.1). Für die einzelnen kristallisationsrelevanten Teilmechanismen werden Module zur Verfügung gestellt, für welche der Benutzer beliebige funktionale Ausdrücke für Kernelfunktionen (Agglomeration, Bruch) oder (partikelgrößenabhängige) Geschwindigkeitskonstanten vorgeben kann (Gl. 2.3, Abb. 4.2). Auch für Stoffwerte, Phasengleichgewichte etc. werden die physikalischen Zusammenhänge als Unterfunktionen vom Benutzer definiert [93]. Diese Flexibilität gewährt eine individuelle Modellierung von Partikelprozessen.

PARSIVAL bietet optional auch die Möglichkeit, zwei Dimensionen eines Partikels zu berücksichtigen. Dies wäre jedoch auf Grund der Vielfältigkeit vorkommender Kristallformen im Rahmen dieser Arbeit zum gegenwärtigen Kenntnisstand nicht zielführend (Abb. 3.16). Die Simulationen werden stattdessen mit nur einer repräsentativen Kristalldimension und entsprechenden Formfaktoren durchgeführt. Damit die Simulationsergebnisse konsistent mit den gemessenen Kristallgrößenverteilungen und den Keimbildungsexperimenten sind, wird für die Umrechnung zwischen Längen und Volumenkoordinaten (Gl. 2.13) von sphärischen Partikeln ( $k_v = \pi/6$ ) ausgegangen. Dies hat als Konsequenz, dass die Ergebnisse der Wachstumsexperimente am Einzelkristall (Abschn. 2.3.6) in eine volumenäquivalente Wachstumsgeschwindigkeit



keit einer Kugel ( $G_r$ ) umgerechnet werden müssen. Bezugnehmend auf das (101)-Wachstum gilt dann (Anhang D.2):

$$G_r = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{1}{\psi_{101,100} \psi_{101,010}}} G_{101} \quad (4.1)$$

mit den Seitenverhältnissen  $\psi_{101,100}$  und  $\psi_{101,010}$ .

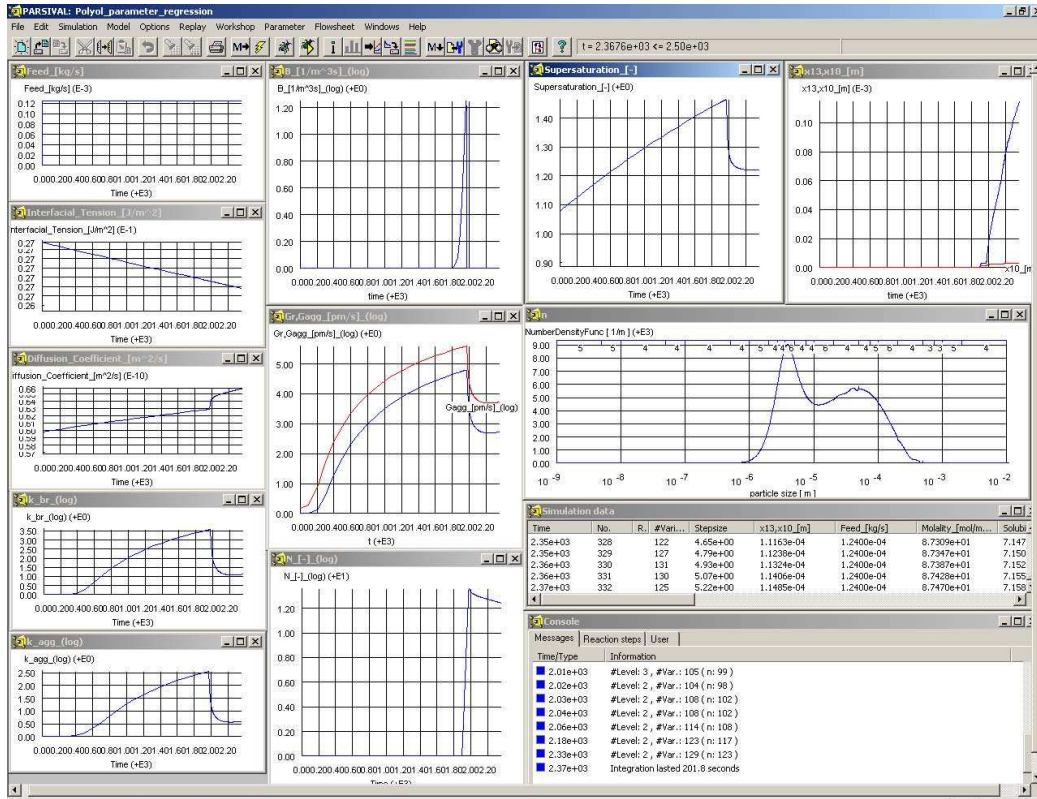


Fig. 4.1: Bildschirmabzug von PARSIVAL im Simulationsmodus.

Die Keimpopulation ( $q_{0,B}(x)$ , Gl. 2.3) wird als logarithmisch normalverteilt angenommen. Minimal- und Maximalwert der Verteilung wurden über die theoretisch zu erwartenden Keimgrößen berechnet [67]:

$$x_B = \frac{4\sigma_{cl}M_c}{\rho_c} \frac{1}{RT \ln(S)} \quad (4.2)$$

Für den experimentell beobachteten Bereich der Grenzflächenenergie ( $\sigma_{cl} = 0.01 \dots 0.03 \text{ N/m}$ , Abschn. 2.3.5) ergibt sich unter der Annahme von  $S = 1.5$  approximativ:  $x_{B,\min} \approx 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}$ ,  $x_{B,\max} \approx 4 \times 10^{-9} \text{ m}$ . Die weiteren Verteilungsparameter wurden frei festgelegt.

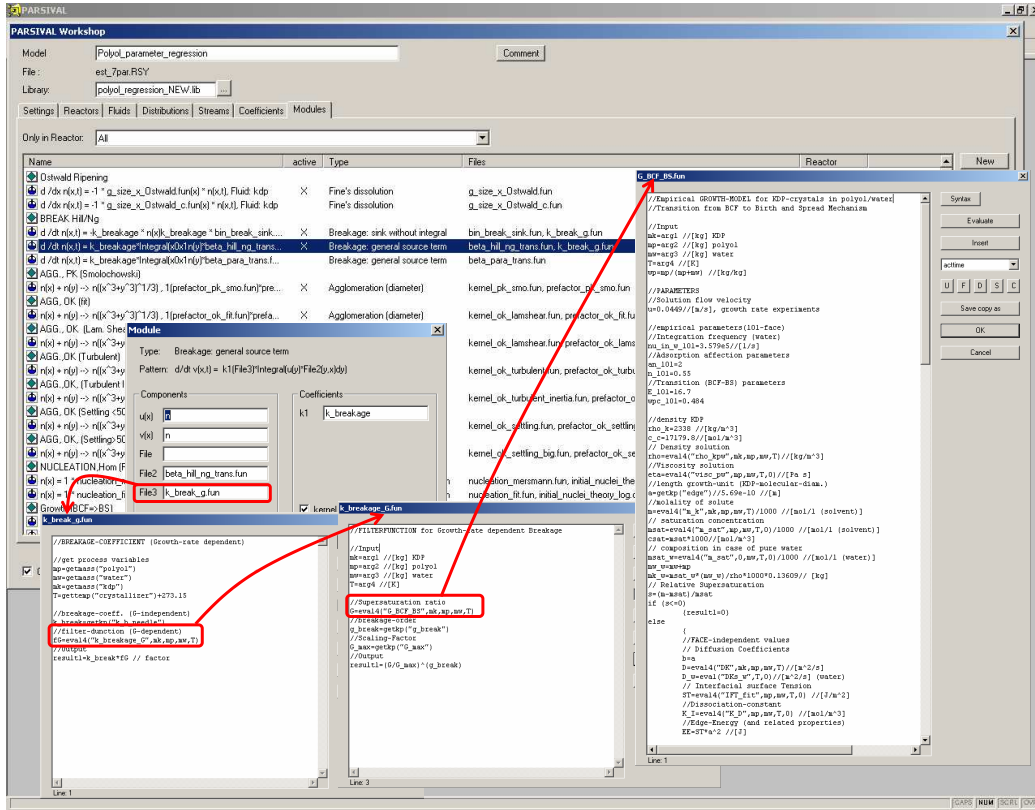


Fig. 4.2: Modularität von PARSIVAL - Definition physikalischer/kinetischer Zusammenhänge mittels benutzerdefinierter Funktionen.

Um Rechenzeit zu sparen, wurden Löslichkeitsmodell [55] und Diffusionskoeffizientenmodell [56] für die Implementierung in PARSIVAL empirisch formuliert. Durch diese Maßnahme entfallen zeitintensive mathematische Operationen (Iteration, Differentiation) [55, 56]. Dazu wurden mit den originären Modellen Datensätze generiert, auf deren Grundlage die Parameter der empirischen Modelle bestimmt wurden (Anhang D.3, D.4).

## 4.2 Analyse wirkender Partikelprozesse

Die Ergebnisse der Experimente im Schlaufenkristallisor lassen auf ein komplexes Zusammenwirken verschiedener Partikelprozesse schließen. Agglomeration und Bruch konnten als wirkende Teilprozesse bereits identifiziert werden. Weitere Prozesse sollen modellgestützt untersucht werden. Auch soll geklärt werden, inwiefern die vorab entwickelten Einzelmodelle (Abschn. 2.3) auf den Kristallisationsprozess einer gesamten Population übertragbar sind. Auf Grund der niedrigen pH-Werte (DKP vernachlässigbar) und der verfügbaren Wiederholungsversuche wird hierzu der Dosierversuch bei  $w_p = 0.55$  und  $T = 30^\circ\text{C}$  betrachtet (Abb. 3.11, 3.14).

### 4.2.1 Keimbildung und Wachstum

- Szenario -

Zur Berechnung der homogenen Keimbildungsrate wird Gleichung 2.37 zu Grunde gelegt. Weiterhin wird für die Grenzflächenenergie vereinfachend eine lineare Mischungsregel angenommen:

$$\sigma_{cl} = w_p \sigma_{cl,p} + w_w \sigma_{cl,w} \quad (4.3)$$

Aus den experimentellen Untersuchungen (Abschn. 2.3.5) wird mit ( $\sigma_{cl,w} = 0.01 \text{ N/m}$ ,  $\sigma_{cl,p} = 0.02 \text{ N/m}$ ) sowie ( $\sigma_{cl,w} = 0.01 \text{ N/m}$ ,  $\sigma_{cl,p} = 0.03 \text{ N/m}$ ) der experimentell erklärbare Wertebereich dieses Parameters für  $30^\circ\text{C}$  definiert.

Für das Kristallwachstum wird das in [49] beschriebene, prädiktive Modell in unveränderter Form verwendet. In diesem Modell wurde der sich mit zunehmendem Polyolanteil vollziehende Übergang von Fehlstellenlimitierung (BCF) zu Oberflächen-Keimbildungslimitierung (B&S) berücksichtigt. Funktional wurde dieser Übergang mit folgender sigmoiden Funktion  $F_G$  (Übergang  $\tilde{w}_p$ , Steilheit  $S_G$ ) an die experimentellen Daten am Einzelkristall angepasst:

$$\begin{aligned} G_{101} &= G_{BCF,101} F_G + G_{BS,101} (1 - F_G) \\ F_G &= 1 - \frac{1}{1 + \exp\{S_G (\tilde{w}_p - w_p)\}} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Für die Transformation in kugeläquivalentes Wachstum (Gl. 4.1) sollen pauschal Seitenverhältnisse von  $\psi = \psi_{101,100} = \psi_{101,010} = 2$  (Prismen) und  $\psi = 10$  (Nadeln) betrachtet werden. Alle übrigen Partikelprozesse werden außer Acht gelassen.

- Simulationsergebnisse -

Der Dosierversuch ist für fünf Szenarien mit PARSIVAL simuliert worden (Tab. 4.1). Es wirken ausschließlich Keimbildung und Wachstum. Die simulierten Verläufe der wichtigsten Prozessvariablen sind zusammen mit den gemessenen Übersättigungsverläufen und Kristallgrößenverteilungen in Abb. 4.3 zusammengefasst.

	$B_0$	$\sigma_{cl,w} \text{ [N/m]}$	$\sigma_{cl,p} \text{ [N/m]}$	$\psi$
<i>Szenario 1</i>	Gl. 2.37b	0.01	0.02	10
<i>Szenario 2</i>	Gl. 2.37b	0.01	0.03	10
<i>Szenario 3</i>	Gl. 2.37b	0.01	0.03	2
<i>Szenario 4</i>	Gl. 2.37b		Gl. 2.39	10
<i>Szenario 5</i>	Gl. 2.37e	0.01	0.03	10

Tab. 4.1: Parameterszenarien für Keimbildung und Wachstum.

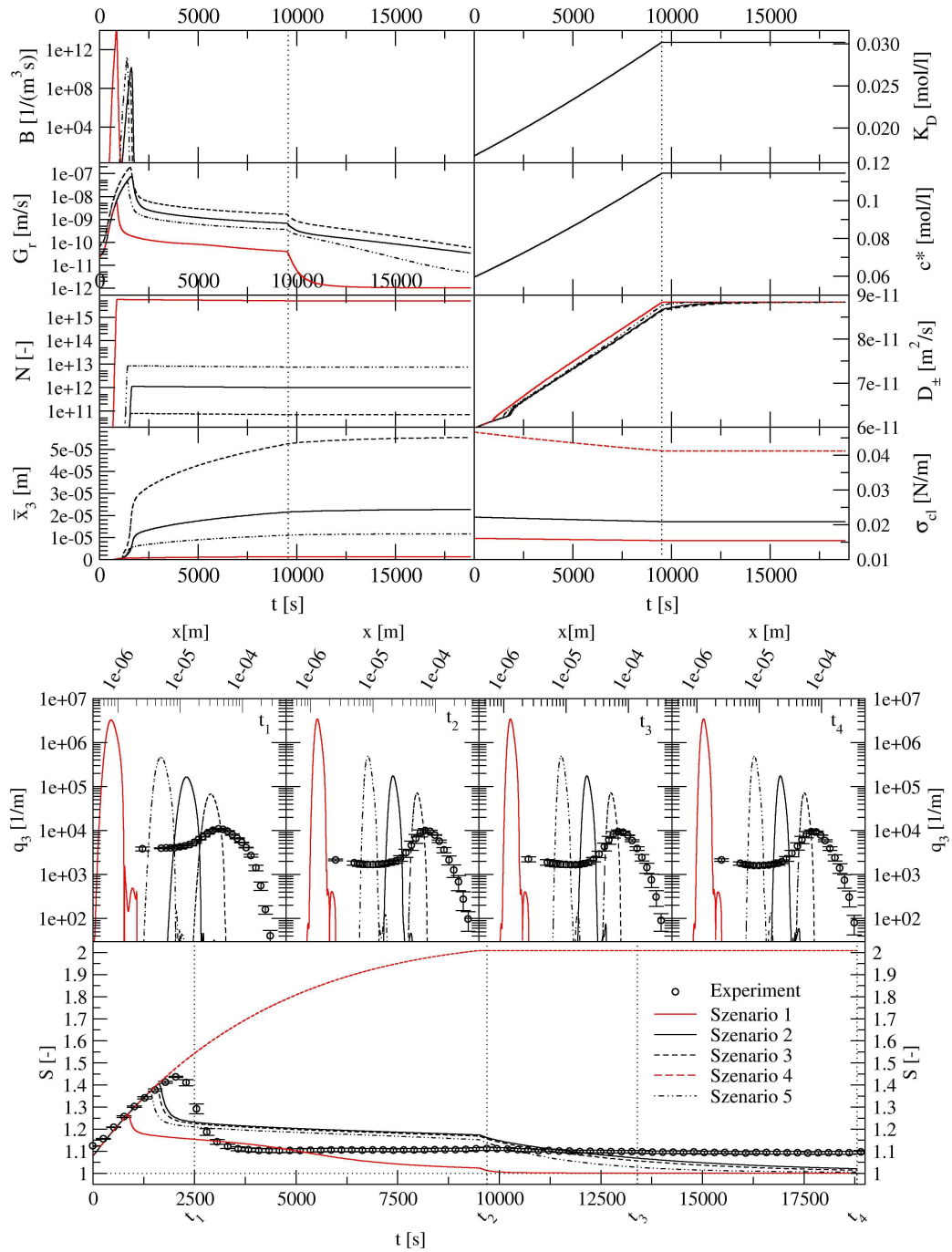


Fig. 4.3: Simulationsergebnisse für den Dosierversuch mit den Zielgrößen ( $w_p = 0.55$  und  $T = 30^\circ\text{C}$ ) für vier Szenarien (Tab. 4.1). Oben: Kristallisationsrelevante Prozessvariablen. Unten: Übersättigungsverlauf und Volumendichteverteilungen für Simulation und Experiment.

Es lassen sich aus der Simulation wichtige Schlussfolgerungen ziehen:

- §1.1 Das Kristallisationsmodell ist äußerst sensitiv in Bezug auf  $\sigma_{cl}$ . Im experimentellen Wertebereich für  $\sigma_{cl}$  wird der Übersättigungsverlauf wesentlich besser beschrieben als durch die Vorausberechnung (Szenario 4), bei der die Keimbildung auf Grund zu hoher Grenzflächenenergie gar nicht erst einsetzt (Gl. 2.39).
- §1.2 Im Modell findet ein vollständiger Übersättigungsabbau statt ( $S_{min,G} = 0$ ). Dies entspricht nicht den experimentellen Daten. Demnach ist das Wachstum bei niedrigen Übersättigungen zu hoch bzw. Gl. 4.4 berechnet eine zu hohe Anteiligkeit des BCF-Wachstums für die gegebenen Bedingungen.
- §1.3 Die berechneten mittleren Kristallgrößen liegen für  $\psi = 10$  in etwa im ersten Maximum (ca.  $20 \mu\text{m}$ ) der gemessenen bimodalen Verteilungen (Abb. 3.17), was (kugelvolumenäquivalent) in etwa der Größe der Einzelkristalle vor dem Bruch entspricht. Für  $\psi = 2$  werden erwartungsgemäß zu große Einzelkristalle (ca.  $50 \mu\text{m}$ ) berechnet. Für alle nachfolgenden Simulationen wird daher  $\psi = 10$  festgelegt.
- §1.4 Die berechneten Kristallgrößenverteilungen sind im Vergleich zum Experiment unimodal und eng. Verteilungsverbreiternde Effekte wie Agglomeration und Bruch spielen folglich eine sehr große Rolle.
- §1.5 Der experimentelle Wert von  $S_{max}$  wird mit dem Modell nicht ganz erreicht. Möglicherweise spielen andere Prozesse eine Rolle, die in der Anfangsphase zu einer Verlangsamung des Übersättigungsabbaus führen. Alternativ gilt es, die keimbildungsrelevanten Parameter zu korrigieren.
- §1.6 Unter isothermen Bedingungen sind  $B_0$  und  $\sigma_{cl}$  über Gl. 2.37 miteinander korreliert. Beide Parameter sind mit einer hohen Unsicherheit belegt. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass  $\sigma_{cl}$  wesentlich sensitiver ist und daher als Anpassungsparameter fungieren sollte.  $B_0$  wird im Folgenden generell über Gl. 2.37b berechnet.

#### 4.2.2 Prozesse kleiner Partikeln

Bis  $S_{max}$  hat die Kristallpopulation einen großen Anteil kleiner Partikeln. In diesem Abschnitt seien drei Mechanismen diskutiert, die typischerweise für kleine Kristalle ( $\leq 1 \dots 10 \mu\text{m}$ ) relevant sein können.

- Ostwald-Reifung -

Die Ostwald-Reifung beschreibt reduziertes bzw. negatives Kristallwachstum für Kristalle unterhalb  $1 \mu\text{m}$  auf Grund einer größenabhängigen Löslichkeit (Abschn. 2.1). Eine Filterfunktion  $f_{\text{ost}}$  (Gl. 2.12) lässt sich aus der Wachstumsdifferenz  $\Delta G_{\text{ost}}$  auf Basis eines einfachen Wachstumsmodells ( $G = k(S-1)$ ) und der Gibbs-Thompson Gleichung (Gl. 2.11) ableiten:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{ost}} &= G \langle c^\# \rangle - G \langle c^* \rangle = k \left( \frac{c}{c^\#} - 1 \right) - k \left( \frac{c}{c^*} - 1 \right) \\ \Leftrightarrow \Delta G_{\text{ost}} &= -kS \left( 1 - \frac{1}{\exp \{ 2k_a \sigma_{cl} M_c / (\rho_c R T x) \}} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Der Ausdruck innerhalb der Klammer von Gl. 4.5 weist das typische Verhalten einer Filterfunktion auf ( $f \in \{0, 1\}$ ). Durch Einführung der Potenz  $n_{\text{ost}}$  lässt sich die Steilheit des Übergangs variieren (Abb. 4.4):

$$f_{\text{ost}} \langle x \rangle = \left( 1 - \frac{1}{\exp \{ 2k_a \sigma_{cl} M_c / (\rho_c R T x) \}} \right)^{n_{\text{ost}}} \quad (4.6)$$

Das Produkt aus Formfaktor und Grenzflächenenergie  $k_a \sigma_{cl}$  bewegt sich für das vorliegende System zwischen  $0.04 \dots 0.9 \text{ N/m}$ . Wird angenommen, dass die Kristallsenke (Gl. 2.12) proportional zu  $\Delta G_{\text{ost}}$  ist, dann ist  $k_{\text{ost}}$  eine Funktion von  $S$ :

$$k_{\text{ost}} = k_{\text{ost}}^0 S \quad (4.7)$$

Der Koeffizient  $k_{\text{ost}}^0$  muss hierbei empirisch bestimmt werden.

- Größenabhängiges Wachstum -

Meistens wird das geringere Wachstum kleiner Kristalle empirisch beschrieben, da neben der Löslichkeit auch andere größenabhängige Faktoren von Bedeutung sein können<sup>1</sup>. So wird größenabhängiges Wachstum auch für Kristalle größer  $1 \mu\text{m}$  beobachtet. Ab einer Größe von ca.  $10 \dots 50 \mu\text{m}$  fällt dieser Effekt jedoch kaum noch ins Gewicht [26, 59]. Die größenabhängige Filterfunktion  $f_G$  (Gl. 2.3) wird in Anlehnung an das oft verwendete *ASL*-Modell<sup>2</sup>[1, 65] definiert:

$$f_G \langle x \rangle = 1 - \frac{1}{\left( 1 + x/x_t \right)^{n_G}} \quad f_G = 0 \langle x = 0 \rangle \dots 1 \langle x = \infty \rangle \quad (4.8)$$

Die Parameter  $x_t$  (Übergangsgröße,  $x(f_G = 0.5)$ ) und  $n_G$  (Schärfe des Übergangs) müssen empirisch bestimmt werden.

<sup>1</sup> Beispiele größenabhängiger Einflüsse: Kristalloberfläche bei mononuklearem Wachstum [67]; Bulkdiffusionslimitierung im Vergleich zu Oberflächenmechanismen (BCF-Modell) [92, 27]

<sup>2</sup> empirisches Modell von *Abegg, Stevens und Larson*, jedoch hier mit dem linearen Wachstum (großer Kristalle) als Bezugsgröße an Stelle des Keimwachstums



- Perikinetische Agglomeration -

Kollidieren kleine Kristalle auf Grund zufälliger thermischer Bewegung (ähnlich der Brownschen Molekularbewegung) miteinander und agglomerieren, dann spricht man von perikinetischer Agglomeration. Agglomerations-Geschwindigkeitskonstante und -kernel (Gl. 2.7) wurden von *Smoluchowski* für sphärische Partikeln theoretisch hergeleitet [59]:

$$k_{agg,pk} = \frac{2kT}{3\eta} W_{eff}$$

$$\beta_{agg,pk} = (x' + x'') \left( \frac{1}{x'} + \frac{1}{x''} \right) \quad (4.9)$$

Die Agglomerationseffizienz  $W_{eff} = 0 \dots 1$  beschreibt anteilig, wie viele Kollisionen zu stabilen Agglomeraten führen.

Der Einfluss der Parameter auf die Filterfunktionen  $f_{ost}$  und  $f_G$  sowie der Effekt der jeweiligen Modelle auf eine Kristallpopulation ist in Abb. 4.4 veranschaulicht.

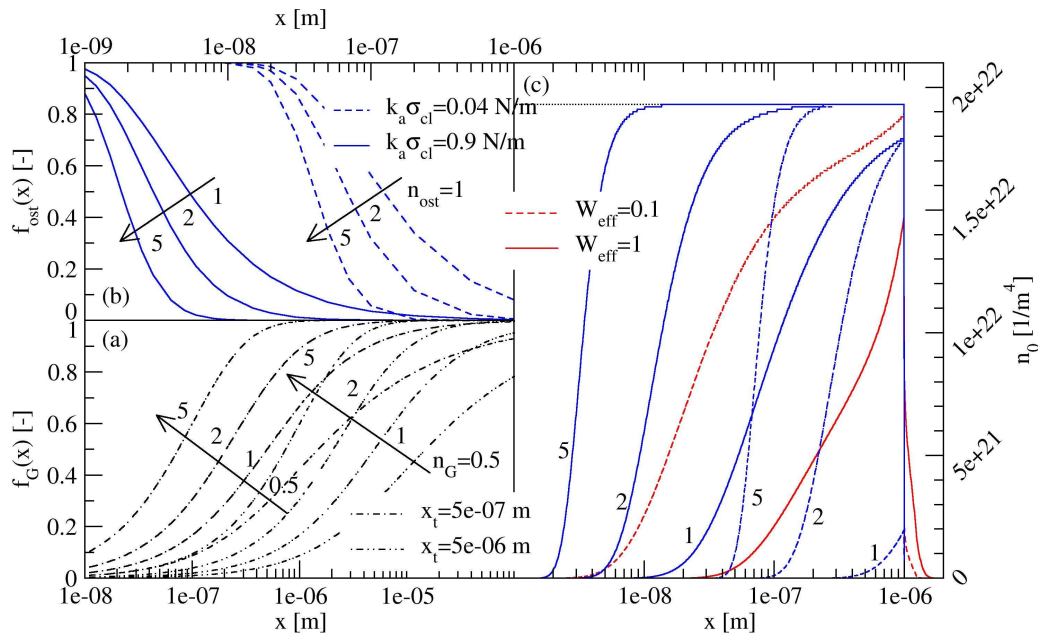


Fig. 4.4: Links: Filterfunktionen für größenabhängiges Wachstum (a) und Ostwald-Reifung (b). Rechts: Veränderung einer rechteckigen Anzahl-dichteverteilung ((c), gepunktete Linie) durch Ostwald-Reifung ( $k_{ost}^0 = 0.4 \text{ 1/s}$ ) sowie perikinetische Agglomeration (rote Linien) nach einer Simulationszeit von fünf Minuten und einer Feststoffkonzentration von 5 g/kg ( $B, G = 0$ )).

- Simulationsergebnisse (Tab. D.5, Abb. D.1) -

Die Simulationen des Dosierversuches erfolgen auf Basis des Szenarios 2 für Keimbildung und Wachstum. Allerdings wird  $\tilde{w}_p = 0$  gesetzt und damit ein reiner B&S-Wachstumsmechanismus vorausgesetzt ( $G_{101} \equiv G_{BS,101}$ ). Insgesamt wirken Keimbildung, Wachstum sowie Prozesse kleiner Partikeln gemäß Tab. D.5. Die Simulationsergebnisse sind in Abb. D.1 für die wichtigsten Prozessvariablen im Vergleich mit den experimentellen Daten dargestellt. Folgende Erkenntnisse lassen sich gewinnen:

- §2.1 Die Modifikation des Wachstumsmodells hinsichtlich eines ausschließlichen B&S-Mechanismus ( $\tilde{w}_p = 0$ ) führt nun zur Berechnung einer Wachstumstotzone im Modell (Vgl. §1.2).
- §2.2 Ostwald-Reifung und größenabhängiges Wachstum führen jeweils zu einer Erhöhung von  $S_{\max}$ . Allerdings mussten für einen diesbezüglich deutlichen Effekt extreme Parameterwerte gewählt werden (Vgl. mit Abb. 4.4). So würden bei der Ostwald-Reifung gemäß Szenario 2a ca. 99% der gebildeten Kristalle wieder in Lösung gehen, während im Falle größenabhängigen Wachstums (Szenario 2b) durch die extreme Wachstumshemmung kleiner Kristalle eine um fünf Größenordnungen höhere Partikelanzahl (durch Keimbildung) generiert würde.
- §2.3 Perikinetische Agglomeration (Szenario 2c) spielt in Bezug auf das Referenzszenario 2 auch mit  $W_{\text{eff}} = 1$  praktisch keine Rolle und wurde daher in Abb. D.1 nicht mitberücksichtigt. Gebildete Keime wachsen offenbar zu schnell aus dem für den perikinetischen Agglomerationsmechanismus relevanten Größenbereich heraus.
- §2.4 Erst bei einer Wachstumshemmung bzw. einer durch diese deutlich erhöhten Anzahl kleiner Kristalle führt perikinetische Agglomeration (Szenario 2d) zu einer deutlichen Verringerung des Feinkornanteils ( $x < 1 \mu\text{m}$ ).
- §2.5 Im Vergleich mit den experimentellen Daten ist die Relevanz von Ostwald-Reifung und größenabhängigem Wachstum schwer zu beurteilen. Beide Mechanismen führen zu einer Annäherung bzgl. ( $S_{\max}$ ) (allerdings für extreme Parameterkonstellationen). Jedoch erfolgt gleichzeitig auf Grund der geringen Partikelanzahl bzw. Oberfläche ein sehr langsamer Übersättigungsabbau nach  $S_{\max}$  (Szenario 2a) oder aber es werden zu kleine Kristalle gebildet (Szenario 2b).
- §2.6 Fazit: Größenabhängiges Wachstum, Ostwald-Reifung und perikinetische Agglomeration üben wahrscheinlich keinen entscheidenden Einfluss auf die Bildung der Kristallpopulation bei den Dosierversuchen aus.



4.2.3 Orthokinetische Agglomeration

- Kernelfunktionen -

Bei Partikeln  $> 1 \mu\text{m}$  übt zunehmend die Fluidodynamik einen entscheidenden Einfluss auf die Bewegung aus. Hieraus resultierende Agglomerationsvorgänge nennt man orthokinetisch. In laminarer Strömung folgen Partikeln der Fluidbewegung bis zu einer bestimmten Größe vollständig (Szenario 2e, Tab. 4.2). Partikelkollisionen entstehen durch unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten, ausgedrückt in der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ . Die entsprechende Kernelfunktion wurde für sphärische Partikeln in laminarer Strömung von *Smoluchowski* entwickelt. In einem turbulenten Strömungsfeld wirkt in Wirbeln verstärkt eine Fliehkraft auf die Partikeln, wodurch diese auf Grund ihrer Trägheit aus der Strömungsrichtung ausbrechen können (Szenario 2f). Bei theoretischer Betrachtung ergibt sich die gleiche Kernelfunktion ( $\beta_{\text{agg}}$ ) wie bei laminarer Strömung. Die Agglomerationsfrequenz ( $k_{\text{agg}}$ ) hingegen hängt von der Intensität der Mikromischung bzw. Wirbelgröße ab. Agglomerieren Partikeln auf Grund unterschiedlicher Sedimentationsgeschwindigkeiten (Szenarien 2g und 2h), so führt dies zu einer anderen Kernelfunktion mit einer deutlich stärkeren Gewichtung von Agglomerationsereignissen, bei denen große Partikeln beteiligt sind (Abb. 4.5) [59, 34, 60]. Eine theoretische Berechnung der Agglomerationsfrequenz ist für die Sedimentation allerdings schwierig.

	Modell	$k_{\text{agg}}$ ( $W_{\text{eff}} = 1$ )	$\beta_{\text{agg}}$	Gültigkeit für Partikeln
Szenario 2c	PK	$\frac{2kT}{3\eta}$	$(x' + x'') \left( \frac{1}{x'} + \frac{1}{x''} \right)$	$< 1 \mu\text{m}$
Szenario 2e	OK (lam.)	$\frac{4}{3}\dot{\gamma}$	$(x' + x'')^3$	$1 \mu\text{m} \dots 100 \mu\text{m}$
Szenario 2f	OK (turb.)	$\frac{4}{3}\sqrt{\frac{P\rho_l}{m_R\eta}}$	$(x' + x'')^3$	$x < \sqrt[4]{(m_R\eta^3)/(\rho_l^3 P)}$ $\approx 500 \mu\text{m}$
Szenario 2g	OK (Sed.)	$k_{\text{agg}}^0 [1/\text{ms}]$	$\frac{(x'^3 - x''^3)^2}{(x'^2 + x''^2)}$	$< 50 \mu\text{m}$
Szenario 2h	OK (Sed.)	$k_{\text{agg}}^0 [1/\text{s}]$	$\frac{(x'^3 - x''^3)^2}{(x'^3 + x''^3)}$	$> 50 \mu\text{m}$

Tab. 4.2: Agglomerationsfunktionen für unterschiedliche Regime (lam.: laminar, turb.: turbulent, Sed.: Sedimentation) [59, 34, 60].

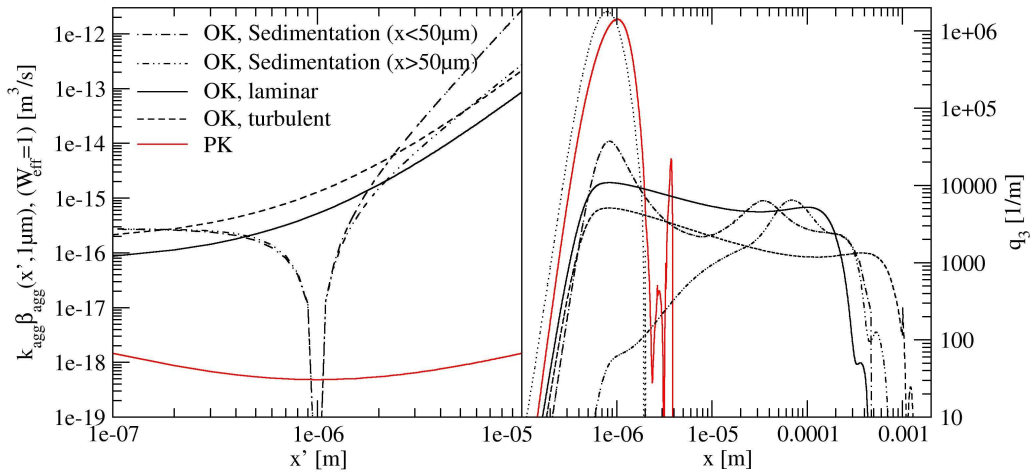


Fig. 4.5: Links: Vergleich verschiedener Agglomerations-Kernelfunktionen (Tab. 4.2) für die Agglomeration eines Partikels von  $1\ \mu\text{m}$  (PK=perikinetische Agglomeration, OK=orthokinetische Agglomeration). Rechts: Veränderung einer normalverteilten Anfangspopulation (gepunktete Linie) durch die verschiedenen Mechanismen nach fünf Minuten bei einer Partikelkonzentration von  $50\ \text{g/kg}$  ( $B, G = 0$ ).

- Agglomerationseffizienz -

Stabile Agglomerate bilden sich erst dann, wenn lose gebundene Aggregate lange genug in Kontakt bleiben, um über eine Feststoff- bzw. Sinterbrücke stabil zusammenzuwachsen. Die Anteiligkeit stabiler Agglomerate ( $W_{\text{eff}}$ ) sei daher primär von der „Sintergeschwindigkeit“ abhängig [7]. Nimmt man an, dass diese Sintergeschwindigkeit proportional ist zur Wachstumsgeschwindigkeit, dann lässt sich dies (in skaliert Form) am einfachsten wie folgt beschreiben:

$$k_{\text{agg}} = k_{\text{agg}}^0 W_{\text{eff}} = k_{\text{agg}}^0 \left( \frac{G}{G_{\text{max}}} \right)^{n_{\text{agg}}} \quad \text{mit} \quad G_{\text{max}} = G(S_{\text{max}}) \quad (4.10)$$

Mit dieser Formulierung wird zugleich der Beobachtung Rechnung getragen, dass bei niedrigen Übersättigungen praktisch keine Agglomeration mehr stattfindet (Abschn. 3.3).

- Simulationsergebnisse (Tab. 4.2, Abb. D.6) -

Die Simulationsergebnisse der in Tab. 4.2 definierten Szenarien (2e, 2f, 2h) sind für den Referenz-Dosierversuch in Abb. D.6 zusammengefasst. Es wirken Keimbildung, Wachstum und orthokinetische Agglomeration. Die Schergeschwindigkeit wurde nach folgender Näherungsgleichung berechnet [59]:

$$\dot{\gamma} = \left( 50 \frac{d_N}{d_{RH}} \sqrt{\frac{d_N}{d_{RV}}} \right) n \quad (4.11)$$

Der Energieeintrag des Rührorgans P wurde über Drehmomentmessungen am Rührwerk ermittelt (Tab. C.4). Folgendes kann aus den Simulationen geschlussfolgert werden:

- §3.1 Im Vergleich zum Szenario 2 verbreitert sich die Verteilung erheblich und der mittlere Partikeldurchmesser erhöht sich um ca. eine Größenordnung. Orthokinetische Agglomeration vermag somit im Trend die experimentellen Beobachtungen zu erklären.
- §3.2 Durch die Agglomeration schwindet der Feinkornanteil, gleichzeitig reduziert sich auch die Partikelzahl um bis zu zwei Größenordnungen, was zu einem deutlich verringerten Übersättigungsabbau führt.
- §3.3 Die Festlegung auf einen bestimmten orthokinetischen Mechanismus fällt schwer. Der fluiddynamische Zustand des Schlaufenkristallisators befindet sich im Übergangsbereich vom laminaren zum turbulenten Regime (Abb. C.2). Darüber hinaus könnte auch Sedimentation eine Rolle spielen, zumal sich in einigen Dosierversuchen ein beträchtlicher Anteil der Kristalle am Behälterboden absetzte (Tab. C.4.1).
- §3.4 Die Kernelfunktionen für Sedimentation führen zu einer ausgeprägt bimodalen Verteilung. Allerdings ist dies verbunden mit einer sehr schnellen, schwer kontrollierbaren Vergrößerung des Grobkornanteils. Überschreiten Agglomerate eine bestimmte Größe, wachsen diese schnell zu unrealistisch großen Partikeln, was zudem zur Instabilität der Simulation führt.

#### 4.2.4 Kristallbruch

##### - Kernelfunktionen -

Es kann davon ausgegangen werden, dass im vorliegenden Fall primär nadelartige Kristalle vom Bruch betroffen sind. Daher bieten sich für die Beschreibung dieses Phänomens Bruchfunktionen an, bei denen die Bruchstücke maximal eine bis zwei Größenordnungen kleiner sind als das Ausgangspartikel. Abrasionsmechanismen, bei denen viele feine Partikeln (sogenannte Sekundärkeime) entstehen, wie z. B. bei Mahlvorgängen [36], seien an dieser Stelle nicht betrachtet.

Prinzipiell geeignet erscheint die Multipartikelbruch-Kernelfunktion von *Hill und Ng* [37]. Hierbei wurden alle bruchbezogenen Funktionen in PARSIVAL

massenabhängig implementiert<sup>3</sup>:

$$\beta_{br} \langle m', m \rangle = \frac{pm^q (m' - m)^{q+(q+1)(p-2)} [q + (q+1)(p-1)]!}{m'^{pq+p-1} q! [q + (q+1)(p-2)]!} \quad (4.12)$$

Der Parameter  $p$  steht für die Bruchstückzahl ( $p \geq 2$ ). Mit steigendem Parameter  $q \geq 0$  erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass alle Bruchstücke die gleiche Größe haben (Abb. 4.6). Bei der Implementierung dieser Bruchfunktion gilt es zu beachten, dass Konsistenz im Sinne der Massenerhaltung nur für  $(p, q \in \mathbb{N})$  gewährleistet ist. Für  $q = 0$  und  $p = 2$  reduziert sich das Modell auf den gleichverteilten Binärbruch.

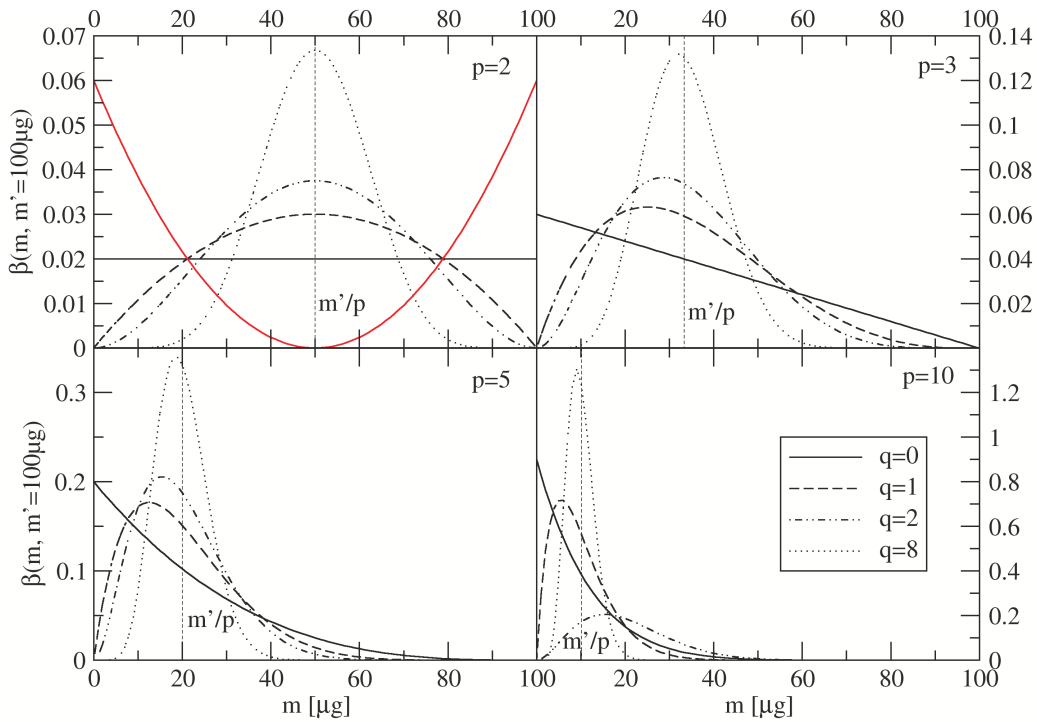


Fig. 4.6: Effekt verschiedener Parameterkombinationen  $(p, q)$  auf die Kernelfunktionen des Multipartikel-Bruchmodells (Gl. 4.12). Rot: Binäre parabolische Abriebsfunktion (Gl. 4.13).

Als zweite Kernelfunktion sei eine parabolische Bruchfunktion für Binärbrüche diskutiert, da sie sich für Kristallisationsvorgänge aus Lösungen bewährt hat [96] und nicht von Gl. 4.12 abgedeckt wird. Hierbei zerfällt ein Partikel in ein kleines und ein großes Bruchstück. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten zweier gleich großer Bruchstücke ist gleich Null (Abb. 4.6).

$$\beta_{br} \langle m', m \rangle = \frac{6}{m'} \left[ 6 \left( \frac{m}{m'} \right)^2 - 4 \left( \frac{m}{m'} \right) + 1 \right] \quad (4.13)$$

<sup>3</sup> Die Transformation zwischen Massen- und Längenbezug erfolgt in PARSIVAL programmintern [30].

- Bruchwahrscheinlichkeit, Bruchfrequenz -

Die Bruchwahrscheinlichkeit eines Kollisionsereignisses ist in der Regel proportional zur Partikelmasse (kinetische Energie). An dieser Stelle hängt die Bruchempfindlichkeit jedoch vor allem von der Form bzw. Länge der Kristalle ab, so dass auch Proportionalität zu  $x$  in Betracht gezogen werden muss:

$$b \langle m \rangle = m^{m_{br}} \quad \text{mit} \quad m_{br} = 1/3 \dots 1 \quad (4.14)$$

Aus den Experimenten im Schlaufenreaktor wurde geschlussfolgert, dass Kristalle mit kleinem Seitenverhältnis oder Agglomerate relativ bruchunempfindlich sind, was eine zeitabhängige Beschreibung der Bruchwahrscheinlichkeit erforderlich macht, weil Nadeln nur in einem sehr engen Zeitfenster auftreten (Abb. 3.17). Eine direkte zeitabhängige Implementierung des Kristallbruches vermindert jedoch die Modellübertragbarkeit drastisch. Deshalb sei angenommen, dass sich Nadeln genau dann bilden, wenn die Wachstumsgeschwindigkeit im Zeitraum zwischen zwei potenziellen Bruchereignissen hoch ist. Wie schon bei der Agglomeration bietet sich deshalb eine Beschreibung in direkter Abhängigkeit von der Wachstumsgeschwindigkeit an:

$$k_{br} \langle t \rangle = k_{br}^0 \left( \frac{G}{G_{max}} \right)^{n_{br}} \quad \text{mit} \quad G_{max} = G(S_{max}) \quad (4.15)$$

- Simulationsergebnisse (Tab. D.7, Abb. D.7) -

Für verschiedene exemplarische Parameterkonstellationen des Multipartikelbruches (Gl. 4.12) sowie die parabolische Bruchfunktion (Gl. 4.13) sind die Simulationsergebnisse in Abb. D.7 dargestellt. Verglichen werden an dieser Stelle lediglich die Kernelfunktionen. Die übrigen Parameter seien konstant. Es wirken Keimbildung, Wachstum und Bruch:

§4.1 Durch Partikelbruch wird die Partikelzahl erhöht. Dadurch findet ein schneller Übersättigungsabbau statt. Bimodalitäten bzw. deutlich verbreiterte Verteilungen sind im Gegensatz zur Agglomeration nur temporär zu beobachten.

§4.2 Multipartikelbruch und parabolische Bruchfunktion wirken sich qualitativ sehr ähnlich auf Partikelgrößenverteilung sowie Übersättigungsverlauf aus.

#### 4.2.5 Sinterung

Wachstumstotzone und das Übersättigungsmaximum können adäquat beschrieben werden, indem man den Keimbildungsparameter  $\sigma_{cl}$  geringfügig anpasst und den reinen B&S Wachstumsmechanismus ( $\tilde{w}_p = 0$ ) voraussetzt.

Allerdings ist der berechnete Übersättigungsabbau nach  $S_{\max}$  im Vergleich zu den Messwerten noch zu langsam. Weder Partikelbruch noch größenabhängiges Wachstum, beides Prozesse, welche die Partikelzahl erhöhen, können dieses Modelldefizit im Rahmen physikalisch vertretbarer Parameterkombinationen beheben. Offensichtlich fehlt noch ein wichtiger Aspekt: Die Agglomerat-Sinterung.

Bislang wurde zwar angenommen, dass ein wichtiger Schritt bei der Agglomeratbildung das Zusammenwachsen des lose gebundenen Aggregates darstellt. Vernachlässigt wurde hierbei jedoch der damit verbundene Phasenübergang durch die Erstarrung der Zwickel- bzw. Kapillarflüssigkeit zwischen den Aggregaten [7]. Da die Kristalle überwiegend mit ihren großflächigen, prismatischen Seiten aggregieren dürften (Abb. 3.16), könnte der damit verbundene Übersättigungsabbau mitunter den des „regulären“ Wachstums gar überwiegen. Eine rigorose Beschreibung dieses Effektes ist praktisch unmöglich, da u. a. die spezielle Kinetik des Sintervorgangs unbekannt ist und zudem die Kontaktfläche bzw. Orientierung der agglomerierenden Kristalle von entscheidender Bedeutung ist. Deswegen wird dieser Effekt stark vereinfacht als zusätzlicher Wachstumsterm implementiert, welcher direkt proportional zur Bildungsfrequenz stabiler Agglomerate ( $k_{\text{agg}}W_{\text{eff}}$ , Gl. 4.10) sei:

$$G_{\text{sint}} = k_{\text{agg},G} k_{\text{agg}} W_{\text{eff}}^{n_{\text{agg},G}} = \underbrace{k_{\text{agg},G} k_{\text{agg}}}_{k_{\text{sint}}} \left( \frac{G}{G_{\text{max}}} \right)^{\underbrace{n_{\text{agg}} n_{\text{agg},G}}_{n_{\text{sint}}}} \quad (4.16)$$

Für  $n_{\text{sint}} = 1$  würde für die Sinterung demnach auch der B&S-Mechanismus das Wachstum bestimmen. Anders als beim B&S-Modell, bei dem lediglich lokale Diffusion zu den aktiven Zentren eine Rolle spielt [49], müssen bei der Sinterung längere Wege durch Diffusion zurückgelegt werden. Die Ionen müssen erst durch die stagnierende Zwickelflüssigkeit diffundieren, um an die Kristalloberfläche zu gelangen. Falls letzteres einen entscheidenden Stofftransportwiderstand darstellt, ist  $n_{\text{sint}}$  kleiner eins, da diffusionslimitierte Wachstumsmechanismen in der Regel proportional zur Übersättigung sind [68].

Die Sinterung ist ebenfalls abhängig von der Partikelgröße. Jedoch machen andere Faktoren diese Größenabhängigkeit aus, wie im Fall des Kristallwachstums. In erster Linie wird das Volumen der zwischen zwei Kristallen eingeschlossenen Kapillarflüssigkeit von der Kontaktfläche bestimmt. Am einfachsten lässt sich dies durch eine Filterfunktion mit direkter Proportionalität zum Kristalldurchmesser beschreiben:

$$f_{\text{sint}} = \left( \frac{x}{x_{\text{max}}} \right)^{m_{\text{sint}}} \quad (4.17)$$

Der Skalierungsfaktor  $x_{\max}$  dient wiederum der Parameter-Entkopplung. Bestimmt in erster Linie die Kristalllänge die Kontaktfläche (Nadeln), dann gilt  $m_{\text{sint}} \approx 1$ , sonst  $m_{\text{sint}} \approx 2$ .

- *Simulationsergebnisse (Tab. D.8, Abb. D.8)* -

Ausgehend von einer Simulation mit Keimbildung, Wachstum, Bruch und orthokinetischer Agglomeration wird in Abb. D.8 der Einfluss der Sinterung für verschiedene Parameterkombinationen verdeutlicht (Tab. D.8):

§5.1 Wie erwartet, führt die Einführung von Gl. 4.16 zu einem schnelleren Übersättigungsabbau. Auf diese Weise kann auch das experimentell beobachtete schnelle Abklingen von Agglomeration und Bruch nach  $S_{\max}$  besser mit dem Modell beschrieben werden.

§5.2 Je nach Wert für  $n_{\text{sint}}$ , bestimmt Sinterung oder (reguläres) Wachstum den Übersättigungsabbau bei kleinen Übersättigungen (nach  $S_{\max}$ ).

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass trotz der simpel anmutenden Einbindung der Sinterung durch einen zusätzlichen Wachstumsterm (Gl. 4.16) komplexe Wechselwirkungen im Gesamtmodell resultieren: Zum Beispiel bewirkt eine zu hohe Sinterrate  $G_{\text{sint}}$  keinesfalls unbedingt den damit bezweckten schnellen Übersättigungsabbau. Im Gegenteil: Durch das damit verbundene verstärkte Wachstum zu größeren Partikeln erfolgt auch eine entsprechende Zunahme der Agglomeration. Die damit verbundene Abnahme der Partikelanzahl kann im Ergebnis sogar eine Verlangsamung des Übersättigungsabbaus bewirken.

### 4.3 Systematische Parameterbestimmung

Die Vielzahl potenzieller Einflussgrößen erfordert eine systematische Vorgehensweise zur Bestimmung der Modellparameter. Üblicherweise werden die Parameter über Verfahren nichtlinearer Regression bestimmt. Dabei wird das Modell unter Variation seiner Parameter nach bestimmten Verfahren vielfach aufgerufen. Auf Grund der recht langen Simulationszeiten ist es daher zwingend erforderlich, vorab die numerischen Parameter des Modells zu optimieren. Darüber hinaus bestimmt die Parameterzahl entscheidend die Anzahl der Modellaufrufe. Deswegen werden die signifikanten Parameter danach mit Hilfe eines Faktorplanes vorab bestimmt.

#### 4.3.1 Numerische Optimierung

PARSIVAL bietet eine Vielzahl von Möglichkeiten, die Numerik zu beeinflussen. Rechengeschwindigkeit wird stets durch eine verringerte Rechengenauigkeit erkauft. Es gilt also, die zeit- und genauigkeitsoptimalen numerischen Stellgrößen zu finden. Es wurden verschiedene Optionen betrachtet:



- $\tau_{\max}(t)$ : Standardmäßig wird in PARSIVAL eine maximale Zeitschrittweite  $\tau_{\max}$  pauschal vorgegeben. Die tatsächliche Schrittweite soll das Programm normalerweise systematisch ermitteln (Abb. D.1). Wird  $\tau_{\max}$  zu groß gewählt, treten trotzdem Instabilitäten in Phasen schneller Prozesse (z. B. Keimbildung) auf. Günstiger ist es also, ein zeitliches Profil für  $\tau_{\max}$  vorzugeben. Phasen, in denen „viel passiert“, werden entsprechend in ihrer maximalen Schrittweite begrenzt.
- $\varepsilon_x^{\text{opt}}$ : Optimierung der numerischen Fehlertoleranz für die Polynomapproximation jedes Zeitschrittes (Abb. D.1).
- $D_{\text{num}}$ : Künstliche Diffusion dient in erster Linie der Stabilisierung numerischer Lösungsverfahren [32] und kann dadurch jedoch auch zu einer Beschleunigung der Lösungsfindung führen.
- $h_{\text{fix}}^{\text{opt}}$ : Zur Verbesserung der Polynomapproximation (Partikelgrößen-domäne) müssen in der Regel zusätzliche Knotenpunkte vorgegeben werden. Eine minimal notwendige Anzahl sowie optimale Verteilung erhöht nicht nur die Genauigkeit, sondern verringert auch die Rechenzeiten.

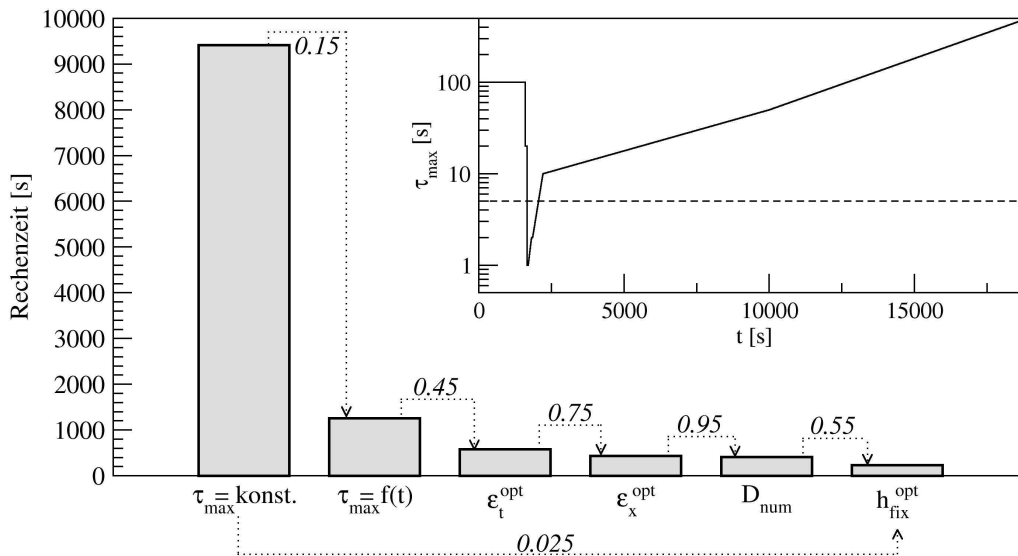


Fig. 4.7: Verringerung der Rechenzeiten (Faktoren) durch diverse numerische Stellgrößen für eine konkrete Simulation. Das kleine Diagramm zeigt das verwendete Zeitprofil der maximalen Zeitschrittweite im Vergleich zum höchstmöglichen konstanten Profil.

Ausgehend von einem Testmodell mit allen relevanten Partikelprozessen können mit den vorgestellten Maßnahmen die in Abb. 4.7 dargestellten Einsparungen bzgl. der Rechenzeit erreicht werden. Ausgangspunkt ist ein Modell



mit fester maximaler Zeitschrittweite und geringen Fehlertoleranzen, ohne künstliche Diffusion sowie mit 25 zusätzlichen gleichverteilten Knotenpunkten im Intervall  $x = 1 \times 10^{-9} \dots 1 \times 10^{-2}$  m. Bei annähernd gleichem Simulationsergebnis lässt sich durch die Optimierung der numerischen Stellgrößen insgesamt eine Reduzierung der Rechenzeit um ca. einen Faktor 40 erzielen<sup>4</sup>. Das größte Potenzial zeigte die Einführung von  $\tau_{\max}(t)$ . Diese Maßnahme allein führte zu einer Zeitersparnis um fast eine Größenordnung. Weiterhin konnten auch die Fehlertoleranzen leicht erhöht werden, ohne spürbare Genauigkeitseinbußen zu erleiden. Durch eine Verringerung der Knotenpunkte (von 25 auf 22) bei gleichzeitiger Umverteilung mit dem Schwerpunkt auf größere Partikeln ließ sich die Rechenzeit nochmals halbieren.

#### 4.3.2 Identifikation signifikanter Parameter - Plackett-Burman-Faktorplan

Faktorpläne werden im Allgemeinen in der experimentellen Versuchsplanung eingesetzt. An dieser Stelle soll mit dieser Methodik der Einfluss verschiedener Modellparameter auf die experimentell evaluierten Modellausgänge, d. h. Kristallgrößenverteilung und Übersättigungsverlauf, untersucht werden. Ein vollständiger Faktorplan mit  $k$  Parametern bzw. Faktoren und jeweils zwei Variationen erfordert  $2^k$  Faktorkombinationen. Bei elf potenziellen Parametern wie im vorliegenden Fall würden demnach 2048 Simulationen benötigt. Unvollständige Faktorpläne reduzieren den Rechenaufwand erheblich, büßen allerdings an Genauigkeit ein. Faktorpläne geringer Auflösung (Auflösung III oder geringer) laufen beispielsweise Gefahr, Effekte einzelner Faktoren und Effekte von binären Faktorwechselwirkungen nicht differenzieren zu können. Einen guten Kompromiss bieten unvollständige Faktorpläne nach Plackett-Burman, bei denen mit geringer Variationszahl eine vertretbare Auflösung erreicht werden kann. Die hiermit erzielbare Auflösungsstufe IV vermengt lediglich Einzeleffekte mit ternären Wechselwirkungen. Dies ist sicherlich als weniger problematisch einzustufen, obgleich auch ternäre Wechselwirkungen im vorliegenden Fall denkbar sind, z. B. zwischen  $k_{\text{agg,G}}$ ,  $n_{\text{agg,G}}$  und  $n_{\text{agg}}$  (Abschn. 4.2.5). Eine noch höhere Auflösungsstufe wäre mit einem so genannten fraktionellen Faktorplan möglich, allerdings mit deutlich höherem Aufwand (128 Faktorvariationen bei 11 Variablen) als mit besagtem Plackett-Burman-Faktorplan (24 Faktorvariationen)[44].

Bei konstanten Keimbildungs- und Wachstumsparametern<sup>5</sup> werden Parameter der Agglomeration, des Bruchs sowie der Sinterung betrachtet. Unter den Prozessen kleiner Partikeln (Abschn. 4.2.2) wird allein das größenabhängige Wachstum berücksichtigt, zumal (eingeschränkt) auch Ostwald-Reifung damit erfasst wird und perikinetische Agglomeration, wie gezeigt, keine Rolle

---

<sup>4</sup> Die absoluten Rechenzeiten schwanken je nach Parameterkombination.

<sup>5</sup> Szenario 2 mit  $\tilde{w}_p = 0$  und  $\sigma_{\text{cl,p}} = 0.036 \text{ N/m}$

spielen dürfte. Zur weiteren Vereinfachung des Faktorplanes wird angenommen, dass Sinterung und Wachstum dieselbe Filterfunktion haben ( $f_{\text{sint}} = f_G$ ). Berücksichtigt werden nur Parameter, die nicht zu stark voneinander abhängen, daher wurde lediglich  $k_{\text{br}}$  berücksichtigt, während  $m_{\text{br}} = 1/3$  festgelegt wurde. Tabelle 4.3 fasst die Ergebnisse des Faktorplanes zusammen. Die Signifikanz der Parameter in Bezug auf die jeweilige Zielvariable ( $y_i$ ) wurde über den in Tab.D.9 dargestellten Plackett-Burman-Faktorplan mit 24 Faktorvariationen aus folgenden Summen und den jeweiligen Vorzeichen ( $\pm$ ) berechnet:

$$\Sigma(y_i) = \sum_{j=1}^{24} \pm 1_j \cdot y_{i,j} \quad (4.18)$$

Für den Variationsbereich (min, max) der Parameter wurden vorab in Test-Simulationen sinnvolle Grenzen festgelegt. Die Signifikanz eines Parameters in Bezug auf die jeweilige Zielgröße bemisst sich am Wertebereich von  $\Sigma(y_i)$  (Relativwerte):

min	<20%	20-40%	40-60%	60-80%	>80%	max
	o	*	**	***	****	

	$G(x)$		Bruch				Agglomeration			Sinterung	
	$x_t$	$n_G$	q	p	$k_{\text{br}}^0$	$n_{\text{br}}$	$\beta_{\text{agg}}$	$k_{\text{agg}}^0$	$n_{\text{agg}}$	$k_{\text{agg,G}}$	$n_{\text{agg,G}}$
	[m]	[-]	[-]	[-]	$[\frac{\text{kg}^{2/3}}{\text{s}}]$	[-]	$[\text{m}^3]$	$[\frac{1}{\text{s}}]$	[-]	[m]	[-]
<i>min(-)</i>	5E-07	0.5	0	2	500	0.8	fd	50	0.8	1E-09	0.8
<i>max(+)</i>	5E-06	2	2	10	2000	1.2	sed	200	1.2	5E-09	1.2

Signifikanz bzgl.:

$y_1$	*	o	o	o	o	o	***	****	**	o	o
$y_2$	o	*	o	o	o	o	****	*	*	****	o
$y_3$	o	**	*	o	o	o	****	o	o	****	o
$y_4$	*	o	o	***	o	o	****	****	**	o	*
$y_5$	o	o	o	****	o	o	***	***	*	o	o
$y_6$	o	*	*	*	o	o	****	****	o	*	**
$y_7$	o	o	**	*	*	*	****	****	*	**	**
$y_8$	*	o	o	****	***	o	o	***	o	**	o
$y_9$	o	o	o	***	***	o	****	***	*	*	**
$y_{10}$	o	o	o	***	***	**	****	***	*	*	**

fd:  $\beta_{\text{agg}} = (x' + x'')^3$ , sed:  $\beta_{\text{agg}} = (x'^3 - x''^3)^2 / (x'^3 + x''^3)$

Tab. 4.3: Plackett-Burman-Faktorplan: Signifikanz der Parameter in Bezug auf die Zielgrößen der Kristallgrößenverteilung und des Übersättigungsverlaufes (Tab.D.9). Minimal- und Maximalwerte sind grau hinterlegt. fd: Fluidynamische Agglomeration, sed: Sedimentative Agglomeration.

Die Zielgrößen des Faktorplanes (Tab. D.9) wurden auf Basis der in Abschn. 3.3 definierten Kennwerte für die Kristallpopulation sowie den Übersättigungsverlauf definiert. Ausgehend von der mittleren Kristallgröße ( $y_1$ ) sowie der Verteilungsbreite ( $y_4, y_5$ ) zum Zeitpunkt  $t_1$  wird auch die zeitliche Veränderung dieser Werte betrachtet ( $y_2, y_3, y_6, y_7$ ). Kennwerte des Übersättigungsverlaufes stellen Metastabilität ( $y_8$ ), Wachstumstotzone ( $y_9$ ) und Übersättigungsabfall nach  $S_{\max}$  dar ( $y_{10}$ ).

Den Ergebnissen des Faktorplanes folgend, lässt sich größenabhängiges Wachstum vernachlässigen bzw. pauschal behandeln. Sinterung sollte hingegen zumindest mit einem Parameter in die Modelloptimierung einfließen. Die höchste Signifikanz weisen jedoch die meisten bruch- und agglomerationsrelevanten Parameter auf. Die Bruchordnung  $q$  hingegen kann festgesetzt werden. Auf Grund seiner vermutlich hohen Korrelation (überwiegend gleichgerichtete Effekte, Tab. D.9) mit  $k_{br}$  sollte  $p$  festgesetzt werden, zumal dieser Parameter auf den Bereich natürlicher Zahlen beschränkt ist. Für die nachfolgend systematische Parameteranpassung gilt es somit, fünf bzw. sechs Parameter zu berücksichtigen:

- Bruch:  $k_{br}^0, n_{br}$
- Agglomeration:  $k_{agg}^0, n_{agg}$
- Sinterung:  $(k_{agg,G}), n_{agg,G}$  (bzw.  $k_{sint}, n_{sint}$ )

Hierbei sollten unterschiedliche Agglomerations- und Bruch-Kernelfunktionen ( $\beta_{agg}, \beta_{br}$ ) getestet werden.

Die experimentellen Werte der Zielgrößen (Tab. D.9) liegen mit Ausnahme von  $S_{\max}$  innerhalb des vom Faktorplan berechneten Wertebereiches. Die vorgegebenen Faktorvariationen (min(-), max(+)) stellen in erster Instanz somit auch sinnvolle Randbedingungen für die systematische Parameteroptimierung dar.  $S_{\max}$  bleibt von den untersuchten Mechanismen praktisch unbeeinflusst, wird also fast ausschließlich vom Keimbildungsparameter  $\sigma_{cl}$  bestimmt.

### 4.3.3 Parameterbestimmung

#### 4.3.3.1 Zielfunktion

Die zu minimierende Zielfunktion der Parameter-Regression ist als datenanzahlbezogene Summe der quadrierten Residuen (RSS) für die Kristallgrößenverteilungen (Index  $q$ ,  $n_q$  Datenpunkte) zu den Probenahmezeitpunkten (Index  $i$ ) sowie dem zeitlichen Übersättigungsverlauf (Index  $S$ ,  $n_S$  Datenpunkte)

wie folgt definiert:

$$RSS_q = \sqrt{\frac{SS_q}{\sum_{i=1}^4 n_{q,i}}} \quad RSS_S = \sqrt{\frac{SS_S}{n_S}} \quad (4.19)$$

mit

$$SS_q = \sum_{i=1}^4 W_{q,i} \sum_{j=1}^{n_{q,i}} \frac{1}{w_{q,ij}^2} (y_{q,ij} - \tilde{y}_{q,ij})^2$$

$$SS_S = W_S \sum_{j=1}^{n_S} \frac{1}{w_{S,j}^2} (y_{S,j} - \tilde{y}_{S,j})^2$$

mit den experimentellen und berechneten Zielvariablen  $y_i$  bzw.  $\tilde{y}_i$  sowie den Gewichtungsfaktoren für jeden Datenpunkt:

$$w_j = \max(Y, y_j) \quad (4.20)$$

Der Datensatz-Skalierungsfaktor (Y) und die Wichtung (W) können vom Benutzer vorgegeben werden [93]. Zur Beurteilung der Modellgüte wird als Vergleichsmaß die Residuensumme der experimentellen Abweichungen zu Grunde gelegt:

$$ss_q^+ = \sum_{i=1}^4 W_{q,i} \sum_{j=1}^{n_{q,i}} \frac{1}{w_{q,ij}^2} (\delta_{q,ij}^+)^2 \quad (4.21)$$

$$ss_q^- = \sum_{i=1}^4 W_{q,i} \sum_{j=1}^{n_{q,i}} \frac{1}{w_{q,ij}^2} (\delta_{q,ij}^-)^2 \quad (4.22)$$

$$ss_S^+ = W_S \sum_{j=1}^{n_S} \frac{1}{w_{S,j}^2} (\delta_{S,ij}^+)^2$$

$$ss_S^- = W_S \sum_{j=1}^{n_S} \frac{1}{w_{S,j}^2} (\delta_{S,ij}^-)^2$$

Hierbei sind  $\delta^+$  und  $\delta^-$  die maximalen experimentellen Abweichungen des experimentellen Mittelwertes in Richtung größerer bzw. kleinerer Werte. Der Korrelationskoeffizient R wird schließlich als Zahlenwert für die Modellgüte folgendermaßen definiert:

$$R_q = \sqrt{\frac{ss_q^+ + ss_q^-}{2SS_q}} \quad R_S = \sqrt{\frac{ss_S^+ + ss_S^-}{2SS_S}} \quad (4.23)$$

Dementsprechend herrscht für  $R \geq 1$  eine vollständige Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment unter Berücksichtigung des experimentellen Fehlers.

4.3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

- Bestimmung der Agglomerations-Kernelfunktion (Fallstudien F2) -

Zur Bestimmung des vorherrschenden Agglomerations-Mechanismus wird zunächst eine verallgemeinerte Kernelfunktion entwickelt. Ausgangspunkt ist der Ansatz von *Saffman und Turner* für turbulente Agglomeration träger Partikeln [2]:

$$\beta_{agg} = (x' + x'')^2 |u'_{sed} - u''_{sed}| \quad (4.24)$$

Je nach Strömungsregime weist die Sedimentationsgeschwindigkeit  $u_{sed}$  eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser auf:  $\propto x^{1/2}$  (turbulent) ...  $\propto x^2$  (laminar) [78]. Daraus lässt sich eine verallgemeinerte empirische Kernelfunktion definieren:

$$\begin{aligned} \beta_{agg} \{a, b\} &= (x' + x'')^a |x'^b - x''^b| & \forall & \quad b \neq 0 \\ \beta_{agg} \{a, b\} &= (x' + x'')^a & \forall & \quad b = 0 \end{aligned} \quad (4.25)$$

Für  $b = 0$  folgen die Partikeln der (Scher-)Strömung.  $b > 0$  berücksichtigt die Trägheit der Partikeln und führt zu einem mathematischen Verhalten ähnlich den Kernelfunktionen für Sedimentation (Tab. 4.2). Die Potenz  $a$  dürfte zwischen zwei und drei variieren, je nachdem ob Masse oder (Reibungs-)Fläche für die Partikeltrajektorie in der Strömung entscheidend sind.

In den Fallstudien F2 (Tab. 4.4) sind verschiedene Konstellationen für Agglomeration und Bruch verglichen. Da Agglomeration und Bruch phänomenologisch miteinander korreliert sind, wurden Bruch-Kernelfunktion ( $\beta_{br}$ ) sowie die Bruchparameter ( $k_{br}^0, n_{br}$ ) in erster Instanz vorgegeben. In einem Modell ohne Agglomeration führen die vorgegebenen Zahlenwerte dieser Parameter jeweils zu einer Reduktion der Kristallgröße um eine Größenordnung (bezogen auf kugelförmige Kristalle). Dies geht einher mit einer Erhöhung der Partikelzahl um ca. den Faktor 1000. Sinterung wird zunächst nicht betrachtet und als Zielfunktion dient allein  $RSS_q$ . Es verbleiben also bei Vorgabe eines Agglomerationskerns ( $\beta_{agg}$ ) zwei Parameter, die es zu bestimmen gilt ( $k_{agg}^0, n_{agg}$ ). Mit Hilfe einer Rastersuche kann das globale Minimum identifiziert und für eine anschließende Gradientensuche eingegrenzt werden. Diese Eingrenzung ist zudem auf Grund der recht flach verlaufenden Residuumsfunktionen (Abb. D.10) und den daraus resultierenden (zu) großen Schrittweiten der Gradientensuche eine notwendige Voraussetzung. Damit Partikelklassen geringer Volumendichte nicht überbewertet werden, wird der Gewichtungsfaktor  $Y_q = 5000 \text{ l/m}$  verwendet.

	Bruch			Agglomeration			Sinterung, Gl.4.16			R <sub>q</sub>	R <sub>q</sub>	R <sub>q</sub>	R <sub>q</sub>	R <sub>S</sub>	R <sub>x</sub>
	$\beta_{br}$ [ $\frac{1}{kg}$ ]	$n_{br}$ [-]	$k_{br}^0$ [ $\frac{kg^{2/3}}{s}$ ]	$\beta_{agg}^f$	$k_{agg}^0$	$n_{agg}$ [-]	$f_{sint}(\langle x \rangle)$ [-]	$k_{sint}$ [ $\frac{m}{s}$ ]	$n_{sint}$ [-]	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>		
F2 <sup>a</sup>	Gl. 4.12 <sup>b</sup>	1	800	{3, 0} [m <sup>3</sup> ]	849.0 1/s	1.179	-	-	-	0.42	0.38	0.37	0.38	0.15	1.2
F2a <sup>a</sup>	Gl. 4.12 <sup>b</sup>	2/3	200	{3, 0} [m <sup>3</sup> ]	40.59 1/s	0.510	-	-	-	0.38	0.37	0.30	0.30	0.18	0.08
F2b <sup>a</sup>	Gl. 4.12 <sup>b</sup>	3/2	2500	{3, 0} [m <sup>3</sup> ]	571.7 1/s	1.762	-	-	-	0.22	0.41	0.47	0.51	0.20	0.19
F2c <sup>a</sup>	Gl. 4.13	1	6000	{3, 0} [m <sup>3</sup> ]	773.24 1/s	1.121	-	-	-	0.33	0.59	0.57	0.55	0.15	0.45
F2d <sup>a</sup>	Gl. 4.12 <sup>b</sup>	1	800	{7/2, 0} [m <sup>7/2</sup> ]	66286 1/√m s	0.767	-	-	-	0.16	0.54	0.46	0.44	0.22	0.73
F2e <sup>a</sup>	Gl. 4.12 <sup>b</sup>	1	800	{5/2, 0} [m <sup>5/2</sup> ]	1.361 √m/s	0.932	-	-	-	0.19	0.50	0.39	0.36	0.22	0.25
F2f <sup>a</sup>	Gl. 4.12 <sup>b</sup>	1	800	{2, 0} [m <sup>2</sup> ]	0.0230 m/s	1.120	-	-	-	0.27	0.71	0.79	0.83	0.22	0.85
F2g <sup>a</sup>	Gl. 4.12 <sup>b</sup>	1	800	{2, 1/2} [m <sup>5/2</sup> ]	12.02 √m/s	0.983	-	-	-	0.32	0.91	0.80	0.81	0.18	1.8
F2h <sup>a</sup>	Gl. 4.12 <sup>b</sup>	1	800	{2, 1} [m <sup>3</sup> ]	2342.4 1/s	0.310	-	-	-	0.25	0.25	0.20	0.19	0.12	0.45
F2i <sup>a</sup>	Gl. 4.12 <sup>b</sup>	1	800	{2, 3/2} [m <sup>7/2</sup> ]	70801 1/√m s	0.322	-	-	-	0.20	0.61	0.54	0.54	0.15	0.23
F3a <sup>a</sup>	Gl. 4.12 <sup>b</sup>	3/2	2500	{3, 0} [m <sup>3</sup> ]	1613.1 1/s	1.9	x/x <sub>max</sub>	1.873 × 10 <sup>-7</sup>	0.516	0.33	0.48	0.41	0.41	0.48	>10
F3b <sup>a</sup>	Gl. 4.12 <sup>b</sup>	3/2	2500	{3, 0} [m <sup>3</sup> ]	1886.2 1/s	2.0	(x/x <sub>max</sub> ) <sup>2</sup>	6.082 × 10 <sup>-7</sup>	0.861	0.29	0.44	0.37	0.37	0.38	3.2
F3c <sup>a</sup>	Gl. 4.12 <sup>b</sup>	3/2	2500	{2, 1/2} [m <sup>5/2</sup> ]	82.183 √m/s	1.9	x/x <sub>max</sub>	1.729 × 10 <sup>-7</sup>	0.507	0.31	0.79	0.66	0.68	0.46	>10
F3d <sup>a</sup>	Gl. 4.13	3/2	21000	{3, 0} [m <sup>3</sup> ]	1875.0 1/s	1.9	x/x <sub>max</sub>	1.545 × 10 <sup>-7</sup>	0.626	0.45	0.72	0.62	0.62	0.38	>10
F4	Gl. 4.12	3/2	2763	{3, 0} [m <sup>3</sup> ]	2705.5 1/s	1.9	x/x <sub>max</sub>	1.873 × 10 <sup>-7</sup>	0.516	0.37	0.61	0.54	0.53	0.43	0.34

konstante Parameter:

*Keimbildung*, Gl. 2.37, 2.32b:  $\sigma_{cl,w} = 0.01 N/m$ ,  $\sigma_{cl,p} = 0.034 N/m^c$   
*Wachstum*, [49]<sup>d</sup>:  $\tilde{w}_p = 0$ ,  $\psi = 10$ ,  $a = 4.74 \times 10^{-10} m$   
 größenabhängiges Wachstum<sup>e</sup>, Gl. 4.8:  $x_t = 1 \times 10^{-6} m$ ,  $n_G = 1$   
*Bruch*, Gl. 4.15, 4.14:  $q = 0$ ,  $m_{br} = 1/3$ ,  $G_{max} = 1 \times 10^{-07} m/s$   
*Agglomeration*, Gl. 4.10:  $G_{max} = 1 \times 10^{-07} m/s$   
*Sinterung*:  $x_{max} = 1 \times 10^{-4} m$

- <sup>a</sup>: Bruchparameter entsprechen Reduktion der mittleren Kristallgröße um den Faktor zehn  
<sup>b</sup>:  $q=0$ ,  $p=10$   
<sup>c</sup>:  $t\langle S_{max} \rangle$  in Simulation und Experiment gleich  
<sup>d</sup>: Wachstum entspricht den Experimenten am Einzelkristall bei 25°C ( $G_{101}$ , Gl. 4.1), [49]  
<sup>e</sup>: Abschätzung ist ausreichend, da diese Parameter nicht besonders sensitiv sind (Tab.4.3).  
<sup>f</sup>:  $\{a, b\} = (x' + x'')^a |x'^b - x''^b|$ , ( $\{a, 0\} = (x' + x'')^a$ )

Tab. 4.4: Verschiedene Szenarien der systematischen Parameterbestimmung. Grau hinterlegt sind optimierte Parameter bzw. die minimierten Zielfunktionen.

Wie die Zahlenwerte der Korrelationskoeffizienten der Fallstudien F2 zeigen, erfolgt mit keiner Kombination der Agglomerations- ( $\beta_{\text{agg}}$ ) bzw. Bruch-Kernelfunktionen ( $\beta_{\text{br}}$ ) ein genaues Abbild der experimentellen Kristallgrößenverteilungen (Tab. 4.4). Zur genaueren Analyse des Sachverhaltes eignen sich die in Abschn. 3.3.3 eingeführten verteilungscharakteristischen Kennwerte  $\sigma_3$  und  $\hat{\sigma}$ . In Abb. 4.8 sind die Abweichungen der Fallstudien F2 von den Experimenten bzgl. dieser Kennwerte dargestellt. Es zeigt sich eindeutig, dass keine Fallstudie beide Kennwerte gleichermaßen gut wiedergibt. Entweder wird die Verteilungsbreite  $\hat{\sigma}$  gut dargestellt ( $\beta_{\text{agg}} \{3, 0\}$ ) oder aber der Grobkornanteil  $\sigma_3$  ( $\beta_{\text{agg}} \{2, 1/2\}$ ). Offenbar lässt sich der gesamte Dosierversuch nicht mit einer einzigen Kernelfunktion beschreiben. In gleicher Weise wie sich die Kristallbeschaffenheit verändert (Nadeln - Bruchstücke - Agglomerate), wird sich höchstwahrscheinlich auch der Agglomerationsmechanismus ändern. Beginnend mit einer fluiddynamisch induzierten Agglomeration der Nadeln ( $b = 0$ ), dürfte dieser Mechanismus mit zunehmender Partikelgröße von Sedimentation ( $b > 0$ ) überlagert werden. Dies wurde auch experimentell beobachtet (Abb. 3.15). Eine Implementierung einer geeigneten Übergangsfunktion ist jedoch sehr schwierig, da sich dieser Übergang in einem sehr engen Zeitfenster bei  $S_{\text{max}}$  vollzieht und daher von praktisch allen anderen kristallisationsrelevanten Mechanismen überlagert wird. Zur Aufklärung dieser These bedarf es deswegen künftig systematischer Agglomerationsexperimente.

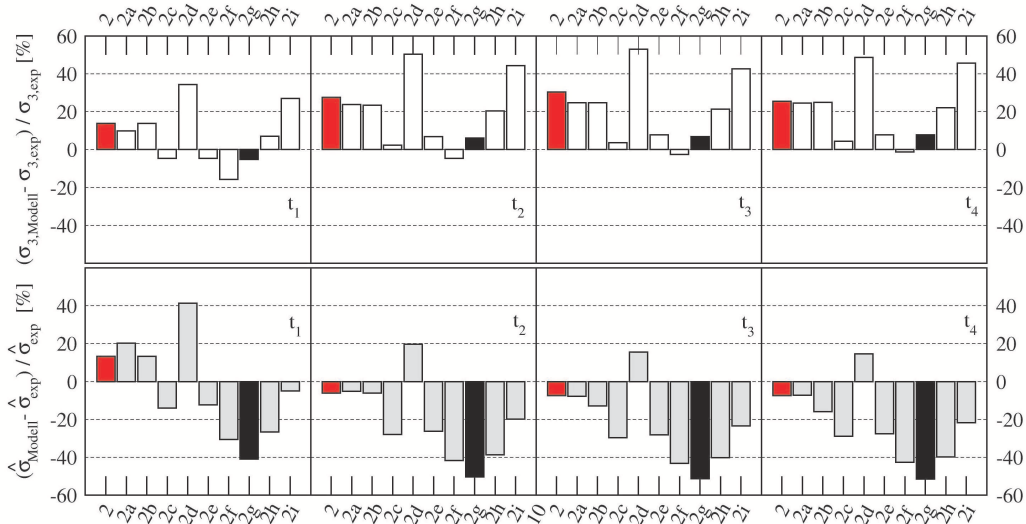


Fig. 4.8: Relative Abweichungen der Modelle F2 ... F2i (Tab. 4.4) von den Kennwerten der Verteilungen des Experimentes ( $\sigma_3$  und  $\hat{\sigma}$ ). Rot und schwarz hervorgehoben sind die jeweils optimalen Modellvarianten.



- Bestimmung der Sinterfunktion (Fallstudien F3) -

Ohne Berücksichtigung der Sinterung verläuft der Abfall der Übersättigung nach  $S_{\max}$  zu flach (Abschn. 4.2.5). Dementsprechend klein sind die Werte für  $R_S$ . Die Modellvarianten F3 schließen Sinterung (Gl. 4.16) mit ein (Tab. 4.4). Hierbei werden die vielversprechendsten Modellvarianten der Fallstudie F2 als Basis verwendet. Eine optimale kinetische Ordnung  $n_{\text{agg}}$  wird vorab bestimmt. Die systematische Parameteranpassung erfolgt über die Parameter  $k_{\text{agg}}^0$ ,  $k_{\text{sint}}$  und  $n_{\text{sint}}$  mit der Optimierungsmethode des simulierten Auskühlens. Als Zielfunktionen dienen nun  $RSS_S$  und  $RSS_x$ <sup>6</sup>.  $RSS_x$  weist im Vergleich zu  $RSS_q$  ein ausgeprägteres Minimum auf und eignet sich damit besser. Da  $k_{\text{agg}}^0$  weiterhin in den von Fallstudie F2 abgesteckten Grenzen variiert, ändert sich am Charakter der Verteilung kaum etwas. Auf Grund der unterschiedlichen Datenzahlen und breiten Wertebereiche werden die Gewichtungsfaktoren  $W_S = 1$ ,  $W_x = 24$  eingeführt ( $Y_S = 1.1$ ,  $Y_x = 1 \times 10^{-4}m$ ).

Die Berücksichtigung der Sinterung wirkt sich in zweierlei Hinsicht positiv auf das Modell aus: Einerseits wird der Übersättigungsverlauf besser dargestellt. Andererseits ergeben sich dadurch höhere kinetische Ordnungen für Agglomeration und Bruch ( $n_{\text{agg}}$  bzw.  $n_{\text{br}}$ ). Dies führt im Modell zu einem schnellen Abklingen dieser Partikelprozesse nach  $S_{\max}$  und entspricht der experimentellen Beobachtung, wonach sich die populationsbildenden Prozesse in einem engen Zeitfenster abspielen. Die Fallstudien F3 sind in Abb. 4.9 den experimentellen Daten gegenübergestellt. Am Charakter der Verteilungen ändert sich durch die Sinterung nichts. Es muss nach wie vor zwischen Modellvarianten unterschieden werden, welche den Grobkornanteil oder aber die Verteilungsbreite zufriedenstellend wiedergeben. Der Verlauf des mittleren Kristalldurchmessers wird hingegen mit allen F3-Fallstudien sehr gut wiedergegeben. An Stelle der Übersättigung ist in dieser Abbildung der Verlauf der Salzkonzentration im Vergleich zur Sättigungskonzentration und zum Dosierprofil dargestellt. Die Salzkonzentrationen werden wesentlich besser beschrieben als es das (strenge)  $R_S$ -Kriterium vermuten lässt (Tab. 4.4).

- Bestimmung des Bruchmechanismus (Fallstudie F4) -

Aus Fallstudie F3d ist ersichtlich, dass parabolischer Binärbruch zu einer tendenziell engeren Kristallgrößenverteilung mit jedoch besserer Darstellung des Grobkornanteils führt (Abb. 4.9). Mit großen Werten für  $p$  kann mit dem Multipartikelbruch-Modell eine breite Verteilung erzielt werden. Je größer  $p$ , desto breiter die Verteilung. Eine Parameteroptimierung von  $k_{\text{br}}^0$  und  $k_{\text{agg}}^0$  wie in Fallstudie F4 geschehen, führt jedoch zu keiner signifikanten Verbesserung des Modells.

---

<sup>6</sup>  $RSS_x$ : Das Residuum bezogen auf den mittleren Durchmesser  $\bar{x}_3$ ; Definition analog zu  $RSS_S$

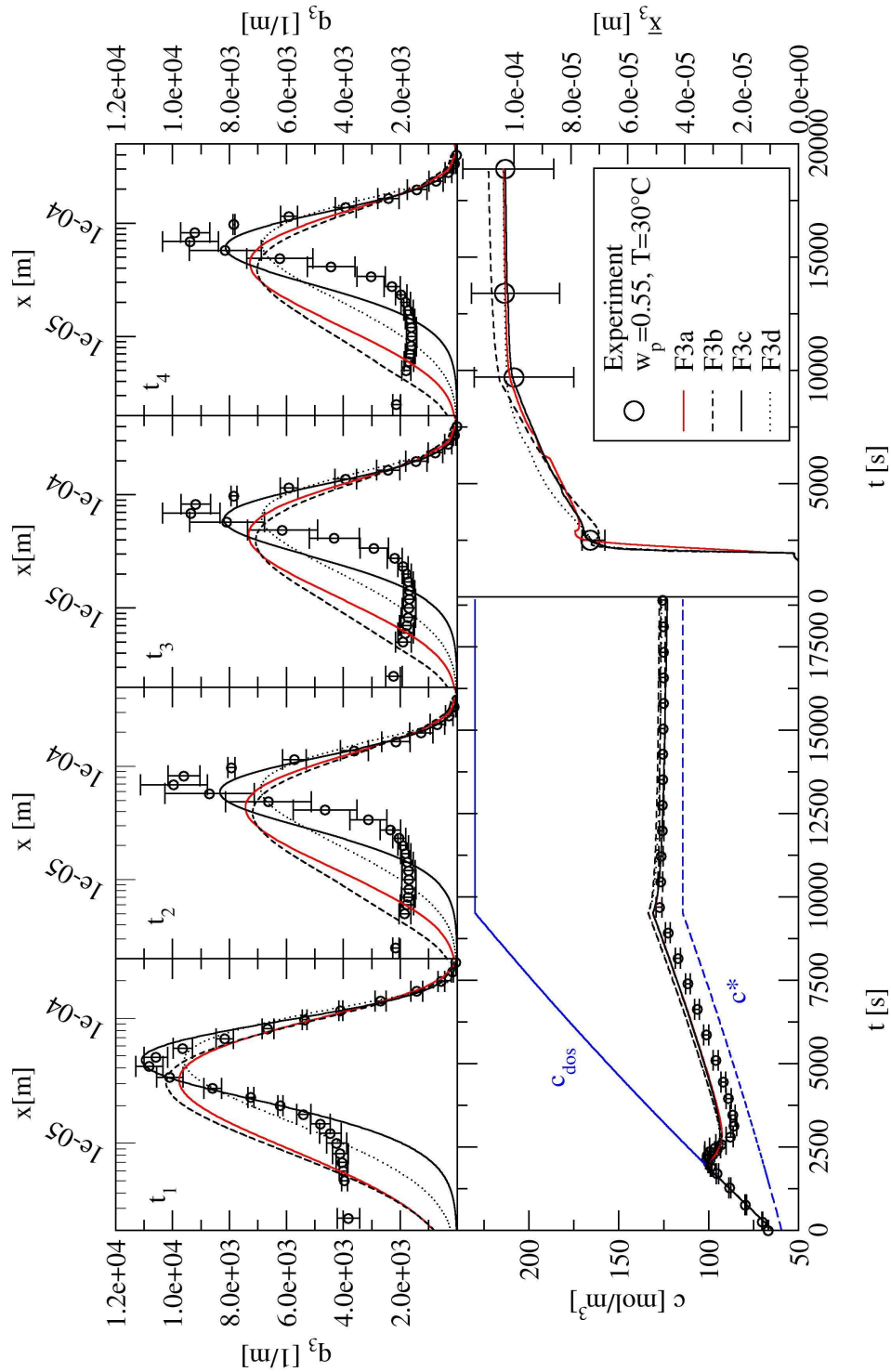


Fig. 4.9: Vergleich experimenteller Daten eines Dosierversuchs mit verschiedenen Modellvarianten, welche Keimbildung, Wachstum, Bruch, Agglomeration und Sinterung berücksichtigen (F3a ... F3d, Tab. 4.4).

- Fazit -

Das Hauptproblem bei der Parameterbestimmung stellt die Tatsache dar, dass sich die Kristallpopulation sehr schnell formt (Abb. 4.10). In diesem kurzen Zeitraum des Batch-Prozesses überlagern sich alle kristallisationsrelevanten Teilmechanismen sehr stark. Daher lassen sich die Parameter von Bruch, Agglomeration und Sinterung bei ihrer Bestimmung kaum entkoppeln. Das Kristallisationsmodell vermag durch die Einbeziehung der Sinterung den Verlauf von gelöster Salzkonzentration und des mittleren Kristalldurchmessers gut zu beschreiben. Je nach Modellvariante wird entweder eine breite, jedoch unimodale Verteilung berechnet, oder es wird der volumendominante Anteil großer Partikeln gut dargestellt. Dementsprechend wird entweder der Anteil großer Partikeln oder der Anteil kleiner Partikeln unterschätzt. Eine genauere Modellierung der breiten, bimodalen Verteilungen des Experimentes würde vermutlich die Berücksichtigung eines zeitlichen Wechsels im Agglomerationsmechanismus im Modell erfordern. Dies lässt sich jedoch nur auf Grundlage systematischer Agglomerationsexperimente mit unterschiedlichen Ausgangspartikeln (Nadeln, Bruchstücke, Agglomerate) bei verschiedenen Übersättigungen sinnvoll umsetzen. Eine eindeutige Festlegung auf eine einzige Modellvariante der Fallstudien F3 ist also noch nicht möglich. Im Rahmen der Modellvalidierung sollen daher die besten Modellvariante bestimmt werden.

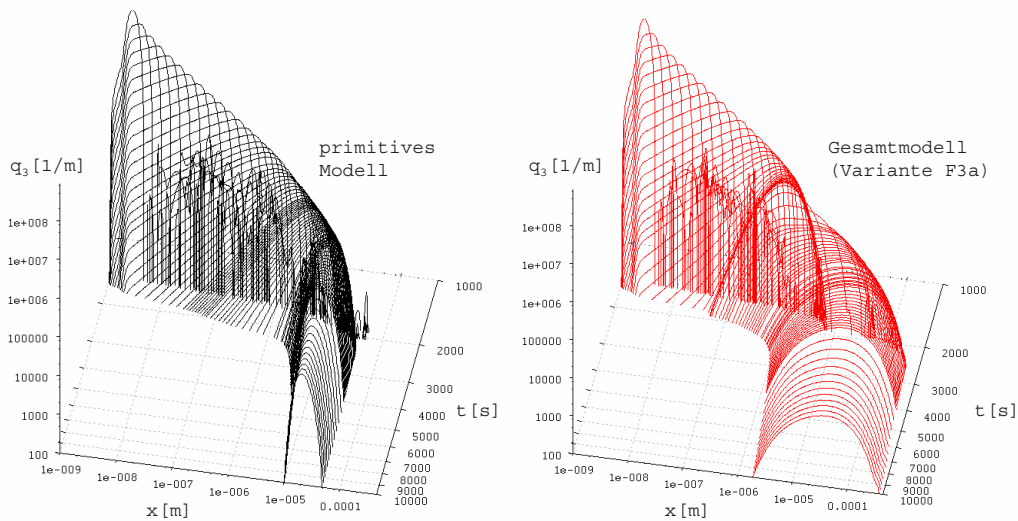


Fig. 4.10: Zeitlicher Verlauf der Kristallpopulation (nur Dosierphase). Links: Primitives Modell<sup>8</sup>. Rechts: Gesamtmodell (Variante F3a).

<sup>8</sup> Als „primitives“ Modell wird nachfolgend die einfache Modellvariante mit Keimbildung und Wachstum jedoch ohne Agglomeration, Bruch und Sinterung bezeichnet.

## 4.4 Modellvalidierung

### 4.4.1 Parameter-Extrapolation

Die Validierung der Modell-Extrapolation erfolgt auf Basis der übrigen Dosierversuche bei verschiedenen Temperaturen und Polyolanteilen (Abb. 3.4). Die Abkühl- sowie Abdampfexperimente stellen hingegen auf Grund des Überganges aus dem LLE-Gebiet keine sinnvolle Validierungsgrundlage dar. Es gilt aber zunächst, die Parameter des angepassten Referenz-Dosierversuches bei  $w_p = 0.55$  und  $30^\circ\text{C}$  nach dem Korrespondenzprinzip sinnvoll zu extrapolieren.

#### - Keimbildung und Wachstum -

Der Einfluss des Polyolanteils auf Keimbildung und Kristallwachstum wurde bislang für isotherme Bedingungen untersucht. Die zwei Schlüsselparameter sind hierbei die Grenzflächenenergie  $\sigma_{cl}$  (Keimbildung, B&S-Wachstum) sowie die sogenannte Integrationsfrequenz  $\nu_{in}$  (B&S-Wachstum)<sup>9</sup>. Detaillierte Erläuterungen zu  $\nu_{in}$  können der Veröffentlichung zum Wachstum von Einzelkristallen entnommen werden [49]. Für die Validierung muss im Rahmen dieser Arbeit demnach noch die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma_{cl}$  und  $\nu_{in}$  bestimmt werden.

$\sigma_{cl}$  fällt in reinem Wasser zwischen  $30^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  annähernd linear mit der Temperatur [43, 91]. Eine Übertragbarkeit dieses Trends auf die Validierungsversuche ist auf Grund der Grenzflächenaktivität des Polyols nicht zu erwarten. Auch wegen der generell hohen Unsicherheiten bei der experimentellen Bestimmung dieses Parameters [54] macht es mehr Sinn, diesen sensiblen Parameter individuell an die Validierungsversuche anzupassen.

Die Integrationsfrequenz  $\nu_{in}$  beschreibt im Rahmen des B&S-Modells die Rate, mit der keimbildungsinduzierte Wachstumszentren auf der Kristalloberfläche weiterwachsen. Die Integration wird als zweistufiger Vorgang verstanden und bedingt die Desolvatation der Ionen (Index ds) und anschließende lokale Diffusion zum aktiven Zentrum (Index df). Für  $\nu_{in}$  wurde im Rahmen der Modellierung der isothermen Experimente ( $25^\circ\text{C}$ ) am Einzelkristall der Einfluss von der Polyol/Wasser-Zusammensetzung wie folgt implementiert [49]:

$$\nu_{in} \langle w_p \rangle \Big|_{298K} = \frac{D_{\pm}^* \langle w_p \rangle}{D_{\pm,w}^*} \nu_{in,w} \Big|_{298K} \quad (4.26)$$

---

<sup>9</sup> Auch die Polyoladsorption auf dem Kristall (Adsorptionsgleichgewicht) spielt eine Schlüsselrolle für das Wachstum [49]. Dieser Aspekt wird als hauptsächlich von  $w_p$  abhängig angenommen und rein empirisch behandelt. Auf eine temperaturabhängige Extrapolationsgleichung der Polyoladsorption wird daher verzichtet.

mit bekannter Bezugsgröße in reinem Wasser ( $\nu_{in,w}|_{298K} = 3.58 \times 10^5 1/s$ , (101)). Hierbei wurde angenommen, dass der Diffusionsschritt auf Grund der höheren Viskosität des Polyols die Abhängigkeit von der Zusammensetzung dominiert. Die Temperaturabhängigkeit von  $\nu_{in,w}$  lässt sich nun aus der kinetischen Theorie gewinnen. Demnach lässt sich die Integrationsfrequenz allgemein nach der Theorie von *Eyring* auf Basis von Aktivierungsenergien für Desolvatation und Diffusion definieren [68]:

$$\nu_{in} = \nu_{\infty} \exp \left\{ -\frac{(\Delta E_{ds} + \Delta E_{df})}{RT} \right\} \quad (4.27)$$

Die Maximalfrequenz ( $\nu_{\infty} = kT/h$ ) stellt im Rahmen dieser Theorie eine stoffunabhängige Konstante dar. Dementsprechend lassen sich auch die Frequenzen von Desolvatation und Diffusion separat auf Basis dieser Größe berechnen:

$$\nu_{df} = \nu_{\infty} \exp \left\{ -\frac{\Delta E_{df}}{RT} \right\} \quad \nu_{ds} = \nu_{\infty} \exp \left\{ -\frac{\Delta E_{ds}}{RT} \right\} \quad (4.28)$$

Gl. 4.27 eingesetzt in Gl. 4.26 ergibt schließlich die temperaturabhängige Extrapolationsfunktion:

$$\nu_{in} \langle w_p, T \rangle = \nu_{\infty} \frac{D_{\pm}^* \langle w_p, T \rangle}{D_{\pm,w}^* \langle T \rangle} \exp \left\{ -\frac{(\Delta E_{ds,w} + \Delta E_{df,w})}{RT} \right\} \quad (4.29)$$

$\Delta E_{df,w}$  kann über Gleichung 4.28 aus dem Diffusionskoeffizientenmodell [56] über die Approximation  $\nu_{df} = D_{\pm}^0/x_m^2$  mit dem molekularen Durchmesser für KDP ( $x_m = 5.7 \times 10^{-10}m$ ) berechnet werden. Wie sich zeigt, wird  $\nu_{df,w}(T)$  mit dem theoretischen Wert für  $\nu_{\infty}$  näherungsweise beschrieben (Abb. 4.11). Darauf aufbauend lässt sich mit  $\nu_{in,w}(298K)$  über Gl. 4.29 auch  $\Delta E_{ds,w}$  berechnen (Tab. 4.5).

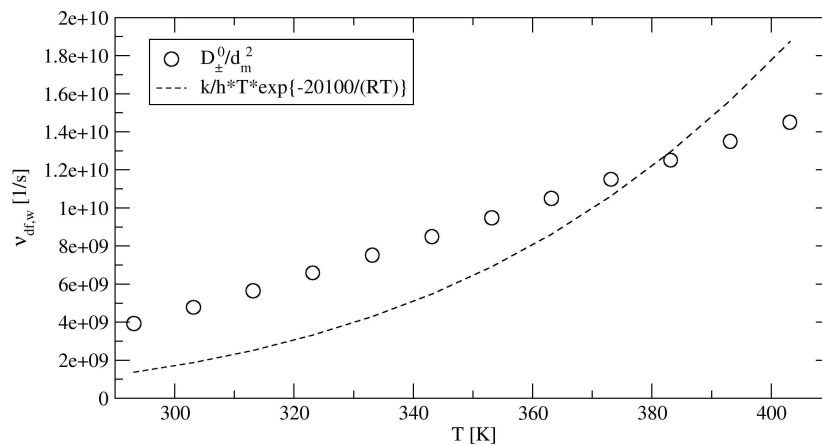


Fig. 4.11: Diffusionsfrequenz als Funktion der Temperatur für KDP in reinem Wasser. Punkte: Berechnung aus dem Diffusionskoeffizientenmodell. Linie: Eyring-Theorie mit angepasster Aktivierungsenergie (Gl. 4.28).

	Eyring
$\nu_\infty$ [1/s]	k/h · T
$\Delta E_{df,w}$ [J/mol]	20100
$\Delta E_{ds,w}$ [J/mol]	21200

Tab. 4.5: Temperaturunabhängige Parameter der Integrationsfrequenz (Gl. 4.29).

- Sinterung -

Die Sinterung steht über Gl. 4.16 in direkter Verbindung zum B&S-Wachstum. Es wurde angenommen, dass mit  $n_{sint} < 1$  dem Umstand Rechnung getragen wird, dass darüber hinaus die Diffusion in eine stagnierende Zwickelflüssigkeit einen zusätzlichen Stofftransportwiderstand darstellt. Dementsprechend lässt sich für die Sinterung bzw.  $k_{sint}$  die Abhängigkeit von der Zusammensetzung, wie in Gl. 4.29, über den Diffusionskoeffizienten berücksichtigen. Folglich wird auch die Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der Aktivierungsenergien von Diffusion und Desolvatation (Tab. 4.5) definiert. Mit dem in Abschn. 4.3.3 angepassten Modell ( $w_p = 0.55$ ,  $T=30^\circ\text{C}$ ) als Referenzzustand (Index ref) ergibt sich schließlich:

$$\frac{k_{sint}}{k_{sint,ref}} \langle w_p, T \rangle = \frac{D_\pm^* \langle w_p, T \rangle}{D_{\pm,ref}^* \langle T \rangle} \exp \left\{ -\frac{(\Delta E_{ds,w} + \Delta E_{df,w})}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right\} \quad (4.30)$$

- Agglomeration -

Agglomeration und Bruch sind bekanntermaßen stark von den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels sowie der Temperatur abhängig. Für die Agglomeration im Strömungsfeld kann eine reziproke Proportionalität der Agglomerationsrate mit der Wurzel der kinematischen Viskosität des Lösungsmittels abgeleitet werden ( $k_{agg}^0 \propto \sqrt{\rho/\eta}$ ). Dies gilt sowohl für turbulentes [2] als auch laminares Regime [59]. Für Agglomeration durch Sedimentation gilt bei Proportionalität zur Sedimentationsgeschwindigkeit ( $k_{agg}^0 \propto (1/\eta)^0$  (turbulent) ...  $k_{agg}^0 \propto (1/\eta)^1$  (laminar)) [78]. Deswegen wird angenommen, dass die Abhängigkeit für Agglomeration im Strömungsfeld auch die Sedimentation im Übergangsbereich (Abschn. C.2) näherungsweise beschreibt.

Wie bereits erläutert, ist die Agglomerationsrate im Allgemeinen proportional zur Wachstumsgeschwindigkeit [95] (Gl. 4.10).  $G_{max} = G(S_{max})$  ist fall-spezifisch als Skalierungsfaktor definiert und muss ebenfalls in Relation zum

Referenzversuch berücksichtigt werden. Insgesamt ergibt sich unter Berücksichtigung der Lösungseigenschaften sowie der unterschiedlichen maximalen Übersättigungen folgendes Extrapolationskriterium für die Agglomeration:

$$\frac{k_{agg}^0}{k_{agg,ref}^0} \langle w_p, T \rangle = \frac{G_{max}^0}{G_{max,ref}^0} \sqrt{\frac{\eta_{ref} \rho}{\eta \rho_{ref}}} \quad (4.31)$$

Damit das Extrapolationskriterium für die Agglomeration unabhängig von der Agglomeration selbst ist, wird die maximale Wachstumsgeschwindigkeit  $G_{max}^0$  vorab aus einem primitiven Modell (Index 0) bestimmt.

- Kristallbruch -

Eine reziproke Proportionalität zum Kristallwachstum wird für den Kristallbruch in einem wässrigen System berichtet [95]. In dieser Literaturstelle handelte es sich jedoch primär um den Bruch von Agglomeraten, welche umso weniger brechen, je schneller sie zusammenwachsen. Die Einzelkristalle in dieser Untersuchungen waren hingegen recht stabil und zu klein, um zu brechen. Im vorliegenden System mit Polyolbeteiligung wird jedoch davon ausgegangen, dass vorwiegend die nadeligen Primärkristalle brechen. Gerade in der entscheidenden Anfangsphase der Kristallisation könnten sich demnach beide funktionalen Zusammenhänge egalalisieren, da sowohl Nadeln als auch lose gebundene Agglomerate vorliegen. Auf eine explizite Berücksichtigung von  $G_{max}$  für die Extrapolation der Bruchfrequenz wird daher verzichtet.

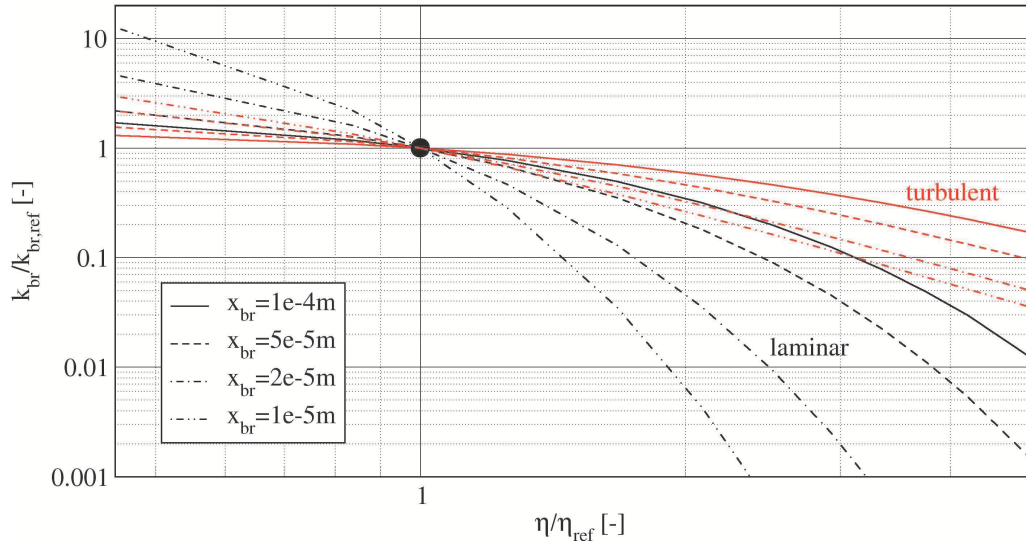


Fig. 4.12: Extrapolation des Bruchparameters  $k_{br}^0$  als Funktion der Viskosität. Abhängigkeit von Strömungsregime und Partikeldurchmesser.

Einen eindeutigen Einfluss auf das Bruchverhalten übt jedoch das Lösungsmittel bzw. dessen Temperatur aus. In Anhang D.11 wurde, ausgehend von



der Brucheffizienz als Funktion der *Stokes*-Zahl, die folgende Korrespondenzbeziehung abgeleitet:

$$\frac{k_{br}^0}{k_{br,ref}^0} \langle w_p, T \rangle = \frac{k_{br}}{k_{br,ref}} = \frac{\left\{ 1 - \left[ 1 + u_{l,ref} \sqrt{\frac{\eta_{ref}}{\eta}} x_{br} (\rho_c - \rho_l) (18\eta b_1)^{-1} \right]^{-b_2} \right\}^{b_3}}{\left\{ 1 - \left[ 1 + u_{l,ref} x_{br} (\rho_c - \rho_{l,ref}) (18\eta_{ref} b_1)^{-1} \right]^{-b_2} \right\}^{b_3}} \quad (4.32)$$

Zu beachten ist, dass der Einfluss des Lösungsmittels auch von der bruchrelevanten Kristallgröße<sup>10</sup>  $x_{br}$  sowie dem vorliegenden Strömungsregime abhängt (Abb. 4.12). Die Referenz-Strömungsgeschwindigkeit  $u_{l,ref}$  betrage 10 m/s. Die Parameter  $b_1$ ,  $b_2$  und  $b_3$  hängen vom Strömungsregime ab (Tab. 4.6).

	Strömungsregime	
	laminar	turbulent
$b_1$	0.019	0.673
$b_2$	0.72	0.84
$b_3$	32	1.6

Tab. 4.6: Regimeabhängige Parameter der Extrapolationsformel für den Kristallbruch (Gl. 4.32).

#### 4.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Modellextrapolation erfordert drei Teilschritte:

- (1) Anpassung von  $\sigma_{cl}$ , so dass der Zeitpunkt von  $S_{max}$  in Modell und Experiment übereinstimmen. Vereinfachend wird hierfür das primitive Modell verwendet.
- (2) Anpassung des Skalierungsfaktors  $G_{max}$  für Bruch und Agglomeration, so dass  $k_{agg} \langle S_{max} \rangle = k_{agg}^0$  (Gl. 4.10) und  $k_{br} \langle S_{max} \rangle = k_{br}^0$  (Gl. 4.15) gilt (primitives Modell).
- (3) Simulation mit den Fallstudien F3 (Tab. 4.4) auf Basis der Extrapolationsgleichungen (Gl. 4.29 ... Gl. 4.32).

- Bruchrelevante Partikelgröße -

<sup>10</sup> repräsentative Größe bei der ein Kristall im Durchschnitt bricht

Die Extrapolation von  $k_{br}$  hängt von Strömungsregime und Partikeldurchmesser ab (Gl. 4.32). Die Dosier-Experimente im Schlaufenkristallisor bewegen sich im Übergangsbereich zwischen laminarem und turbulentem Regime (Tab. C.4.1, Abb. C.2). An dieser Stelle sei jedoch das turbulente Kriterium als Grundlage verwendet, da es weniger extreme Abhängigkeiten berechnet (Abb. 4.12) und zudem besser mathematisch dargestellt werden konnte (Abb. D.11). Der bruchrelevante Partikeldurchmesser  $x_{br}$  muss hingegen systematisch bestimmt werden. Ausgehend von Simulation F3a werden Modellextrapolationen für unterschiedliche Werte von  $x_{br}$  durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.13 dargestellt und zeigen, dass mit  $x_{br} = 2 \times 10^{-5}m$  ein optimales Extrapolationsergebnis erzielt wird. Dieser Wert ist realistisch, da er der mittleren Größe (kugeläquivalent) der nicht-agglomerierten Nadeln im Experiment (Abb. 3.18) am nächsten kommt und auch vom primitiven Modell eine sehr ähnliche Kristallgröße für den Zeitraum um  $S_{max}$  berechnet wird ( $\bar{x}_3 = 1.5 \times 10^{-5} \dots 2.5 \times 10^{-5}m$ ).

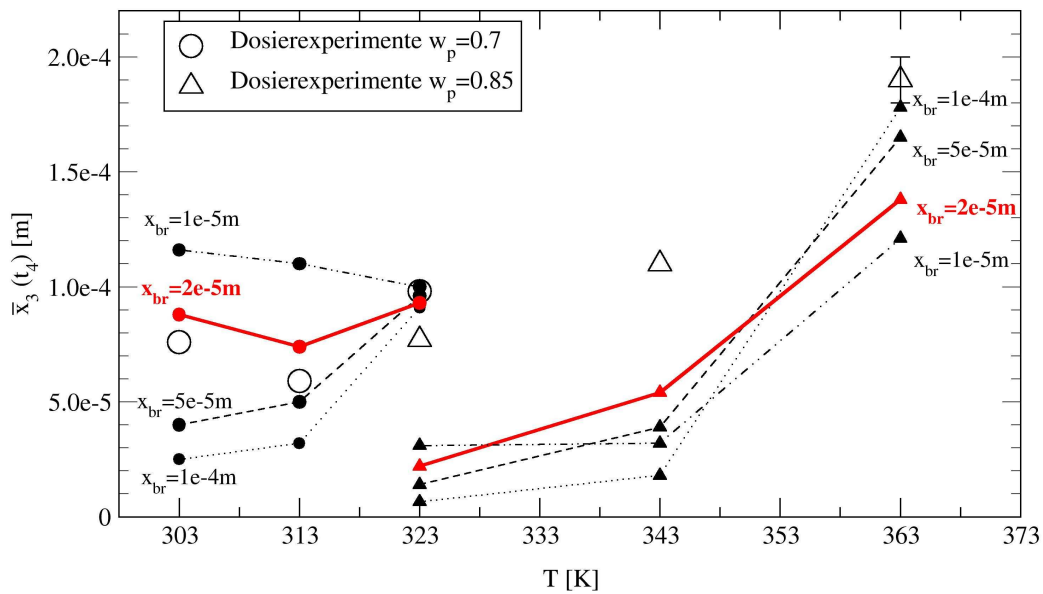


Fig. 4.13: Modellextrapolation mit verschiedenen bruchrelevanten Partikeldurchmessern (Simulation F3a). Vergleich der mittleren Partikeldurchmesser am Versuchsende ( $t_4$ ).

- Einfluss der Modellvariante -

Tab. D.13 fasst die extrapolationsrelevanten physikalischen und kinetischen Größen für die Dosierversuche zusammen. Darauf aufbauend werden für die Modellvarianten F3 die Extrapolationen in Abb. 4.14 mit den experimentellen Werten verglichen. Gleichzeitig sind die Modellextrapolationen dargestellt, wie sie sich aus dem primitiven Modell ergeben würden. In An-

hang D.13 sind für alle Dosierversuche die gemessenen und vorausgerechneten Kristallgrößenverteilungen sowie Konzentrationsverläufe und mittleren Partikeldurchmesser zusammengefasst. Folgendes lässt sich konstatieren:

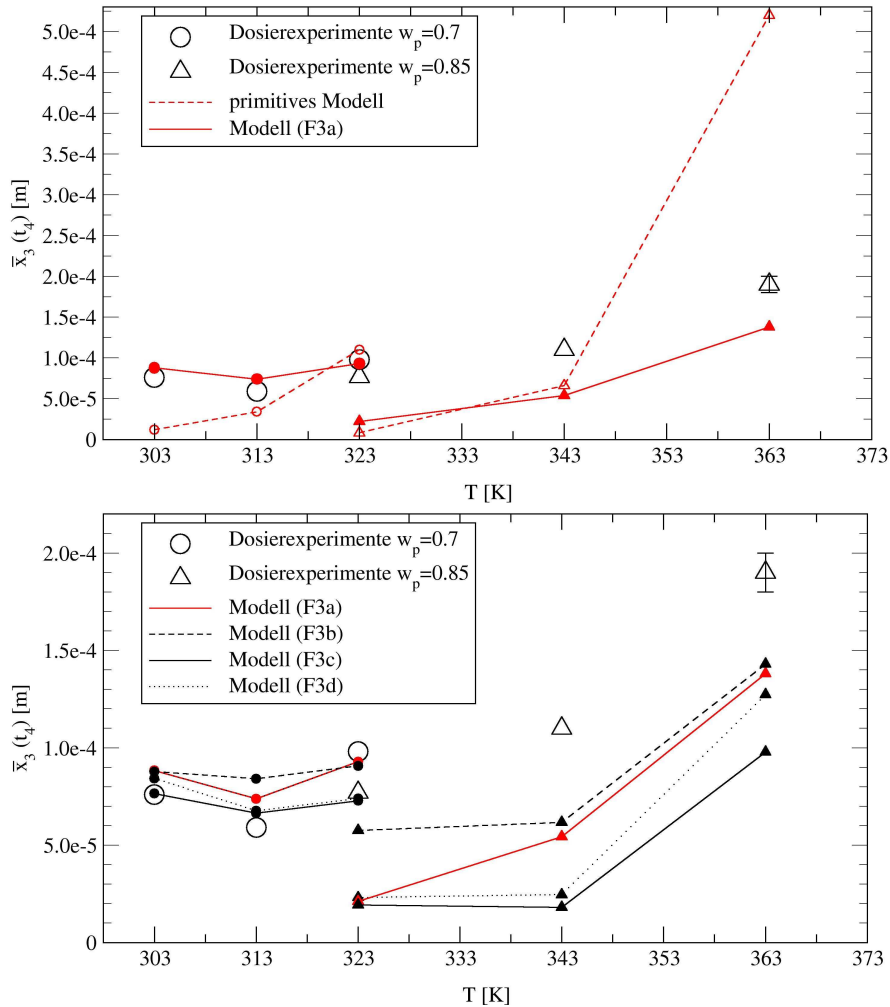


Fig. 4.14: Modellextrapolation mit verschiedenen Modellvarianten ( $x_{br} = 2 \times 10^{-5} \text{m}$ ). Vergleich der mittleren Partikeldurchmesser am Versuchsende ( $t_4$ ). Oben: Primitives Modell (nur Keimbildung und Wachstum). Unten: Gesamtmodell (Varianten F3).

- Das primitive Modell zeigt, dass die Temperatur einen sehr großen Einfluss auf das Kristallwachstum ausübt. Das Kristallwachstum wird mit steigender Temperatur in dreierlei Hinsicht verstärkt: Hohe Temperaturen verringern die Grenzflächenenergie und erleichtern somit das keimbildungsinduzierte Wachstum. Gleichzeitig erhöht sich die Integrationsfrequenz und damit die Geschwindigkeit, mit der ein Oberflächenkeim weiterwächst. Bei hohen Polyolanteilen kommt hinzu, dass bei

hohen Temperaturen die Erniedrigung der Diffusionsgeschwindigkeit durch die höhere Viskosität immer weniger zum Tragen kommt. Als Konsequenz berechnet das Modell bei 90°C für  $w_p = 0.85$  sogar eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit als für 30°C in reinem Wasser gemessen wurde (Abb. 2.16).

- Der Einfluss der Temperatur auf die Kristallpopulation fällt jedoch im Experiment wesentlich geringer aus als es das primitive Modell berechnet. Diese Tatsache wird von den Gesamtmodellen (insbes. Variante F3a) richtig vorhergesagt (Abb. 4.14). Die Interaktion von Bruch und Agglomeration (Sinterung) führt zu einem weniger extremen Temperatureinfluss. Schnell wachsende/agglomerierende Kristalle werden auch schneller zerschlagen. Gleichzeitig fällt die Übersättigung und damit auch die Bildungsrate (stabiler) Agglomerate schneller ab. Auf der anderen Seite sorgen niedrige Temperaturen für ein ungestörteres, dafür aber auch langsames Anwachsen/Agglomerieren der Kristalle.
- Quantitative Abweichungen sind vor allem im Vergleich mit den Versuchen bei  $w_p = 0.85$  festzustellen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen. Hier weichen die Eigenschaften des Lösungsmittels (insbes. Viskosität, Tab. C.4) am stärksten von denen des Referenzzustandes ab. Dementsprechend fehleranfällig sind die einfachen Extrapolationskriterien für Agglomeration und Bruch.
- Sehr gut sind auch die Konzentrationsverläufe getroffen. Insbesondere die gute Übereinstimmung in den verbleibenden Übersättigungen bzw. der Wachstumstotzone deuten darauf hin, dass das B&S-Modell für das Kristallwachstum sowie die daran gekoppelte Sinterung eine realitätstreue Beschreibung erlauben.
- Für die Versuche bei höherem pH-Wert ( $w_p = 0.85$ , Tab. C.4.1) wird das Übersättigungsmaximum  $S_{\max}$  vom Modell deutlich überschätzt. Dies deutet auf das teilweise Vorliegen von  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen (DKP) hin, wodurch die gesamte Salzlöslichkeit erhöht und damit die vorherrschende Übersättigung bezüglich KDP erniedrigt wird.

*- Korrektur der Grenzflächenenergie -*

Die im Rahmen der Modellvalidierung angepassten Grenzflächenenergien ( $\sigma_{cl}$ ) werden mit zunehmendem Polyolanteil vom Einfluss des pH-Wertes bzw. des DKP-Anteils verfälscht. Eine Implementierung des pH-abhängigen Auftretens der verschiedenen Phosphate (Abb. 2.1) in das Modell macht zum gegenwärtigen Kenntnisstand wenig Sinn. Damit sich das Modell dennoch für niedrige pH-Werte mit KDP-Dominanz, z. B. für die Parameterstudie im fünften Kapitel<sup>11</sup>, einsetzen lässt, muss  $\sigma_{cl}$  korrigiert werden: Unter der An-

<sup>11</sup> Polyolneutralisation mit Säureüberschuss

nahme, dass neben KDP (Anteil  $w_{KDP}$ ) auch DKP (Anteil  $w_{DKP}$ ) in gelöster Form vorliegt und die Löslichkeit des DKP pauschal um einen Faktor drei (Tab. A.1) größer ist, kann die tatsächlich vorliegende gesamte Salzlöslichkeit wie folgt abgeschätzt werden:

$$c^* = w_{DKP}3c_{KDP}^* + (1 - w_{DKP})c_{KDP}^* = c_{KDP}^* + 2w_{DKP}c_{KDP}^* \quad (4.33)$$

Auf Grundlage von Gl. 4.33 erfolgt nun eine systematische Anpassung von  $w_{DKP}$  und  $\sigma_{cl}$  für alle Dosierexperimente, so dass  $t\langle S_{max} \rangle$  aber auch  $S_{max}$  in Modell und Experiment übereinstimmen. Die Resultate dieser Vorgehensweise sind in Abb. 4.15 zusammengefasst. Demzufolge nimmt der DKP-Anteil mit steigender Temperatur und steigendem Polyolanteil zu. Für  $w_p = 0.85$  und  $T = 90^\circ\text{C}$  beträgt der DKP-Anteil 30%. Diese Tendenz wird von den gemessenen pH-Werten bestätigt (Tab. C.4.1).

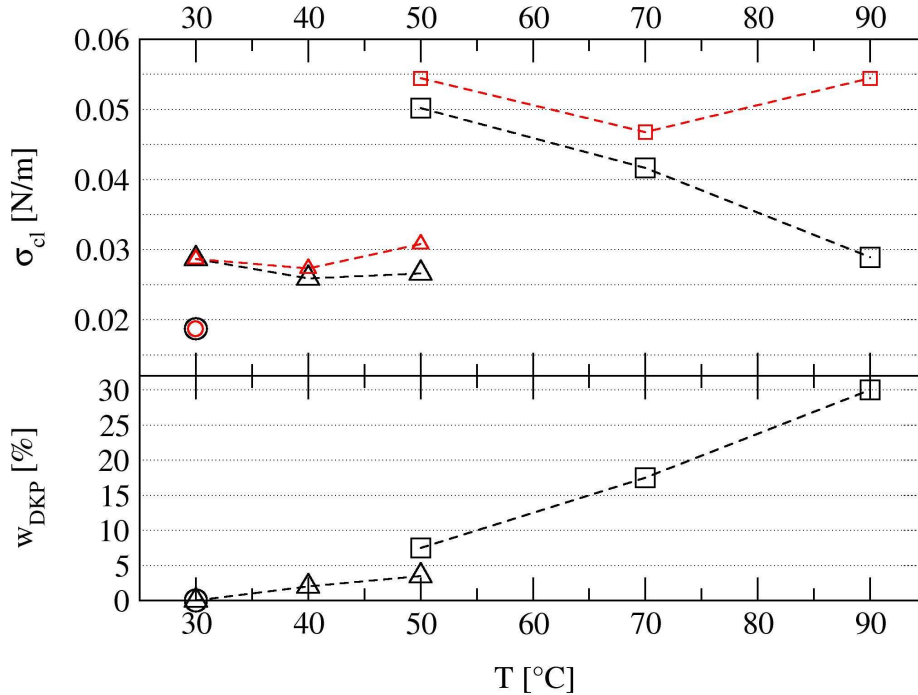


Fig. 4.15: Berücksichtigung des DKP-Anteils in der gelösten Phase. Unten: DKP-Massenanteil als Funktion der Temperatur. Oben: Grenzflächenenergie aus der Modellextrapolation (rot) sowie korrigierte Werte (schwarz).

Die korrigierten Grenzflächenenergien weisen nun eine plausible Temperaturabhängigkeit auf, welche qualitativ der experimentellen Beobachtung entspricht [43]. Wie sich zeigt, lassen sich die korrigierten Grenzflächenenergien zudem mit einer einfachen Mischungsregel auf Basis von Molenbrüchen gut darstellen (Anhang D.12). Dadurch kann das Modell nun prädiktiv für Fälle angewendet werden, in denen ausschließlich KDP vorliegt, und zwar ohne

fallspezifische Anpassung von  $\sigma_{cl}$  (Kapitel 5). Im Vergleich zu den experimentellen Werten aus den Induktionszeitversuchen sowie der Tensiometrie (Abb. 2.13) ergeben sich deutlich höhere Werte der Grenzflächenenergie. Allerdings sollte nicht vergessen werden, dass eine Bestimmung von  $\sigma_{cl}$  aus den Dosierexperimenten über  $S_{max}$  stark von Einflüssen des Kristallwachstums überlagert wird.

### 4.5 Zusammenfassung

Aus den Kristallisationsexperimenten (Kapitel 3) konnte bereits erkannt werden, dass Agglomeration und Kristallbruch einen entscheidenden Einfluss haben. Darüber hinaus zeichnete sich ab, dass diese Teilmechanismen stark von der Kristallmorphologie abhängen würden. Nadelförmige Einzelkristalle neigen sehr stark zum Bruch, während Agglomerate relativ bruchunempfindlich sind. In diesem Kapitel konnten im Rahmen der Modellentwicklung im Simulator PARSIVAL diese experimentellen Befunde einerseits bestätigt werden. Andererseits konnte anhand einer qualitativen und quantitativen Modellparameterstudie (Faktorplan) geklärt werden, dass Prozesse kleiner Partikeln (Ostwald-Reifung, Perikinetische Agglomeration, größenabhängiges Wachstum) keinen entscheidenden Einfluss haben dürften. Dank der kontinuierlich erfassten Übersättigungsverläufe wurde jedoch erkannt, dass die Partikelsinterung eine dominante Rolle beim Übersättigungsabbau in der Schlussphase des Kristallisationsvorgangs spielt.

Verschiedene Modellvarianten wurden diskutiert und im Rahmen der Parameterbestimmung und Modellvalidierung evaluiert. Ein Dosierversuch ( $w_p = 0.55$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ) diente zur Anpassung aller unbekanntem Modellparameter. Unter Anwendung des Korrespondenzprinzipes konnten Extrapolationskriterien für diese Modellparameter entwickelt werden, mit denen das Modell für andere Systembedingungen ( $w_p = 0.7 \dots 0.85$ ,  $T = 30 \dots 90^\circ\text{C}$ ) validiert werden konnte. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Abb. 4.9 für die Modellanpassung sowie in Abb. D.13.1 bis D.13.6 für die Validierung der Dosierversuche dargestellt. Die letztlich beste Modellvariante (Fallstudie F3a, Tab. 4.4) umfasst die folgenden Partikelprozesse:

Validiert mit unabhängigen Messdaten (Kapitel 2):

- *Keimbildung*: Klassische Keimbildungstheorie (Gl. 2.37/2.37b) mit angepassten und korrigierten Grenzflächenenergien (Abb. 4.15).
- *Kristallwachstum*: B&S Wachstumsmodell, validiert an Experimenten am Einzelkristall (Abschn. 2.3.6). Größenabhängiges Wachstum wird berücksichtigt (Gl. 4.8), die Parameter jedoch pauschal festgelegt.

Validiert über die Kristallisationsversuche im Schlaufenreaktor (Kapitel 3):

- *Kristallbruch*: Multipartikel-Bruchkernel (Gl. 4.12) mit längenabhängiger Bruchwahrscheinlichkeit (Gl. 4.14,  $m_{br} = 1/3$ ) und wachstumsabhängiger Bruchfrequenz (Gl. 4.15).
- *Agglomeration*: Orthokinetische, fluiddynamisch induzierte Agglomeration ( $\beta_{agg} \{3, 0\}$ , Gl. 4.26) mit wachstumsabhängiger Agglomerations-effizienz (Gl. 4.10).
- *Agglomerat-Sinterung*: Zusätzlicher Wachstumsterm (Gl. 4.16).

Die Berechnung der Löslichkeit bzw. Übersättigung, der Diffusionskoeffizienten und wichtiger Stoffdaten (Dichte, Viskosität) erfolgt über die vorab im zweiten Kapitel entwickelten Einzelmodelle.

Die Modellqualität wird in Bezug auf die wichtigsten Kennwerte wie folgt beurteilt:

- Mittlere Kristallgröße -

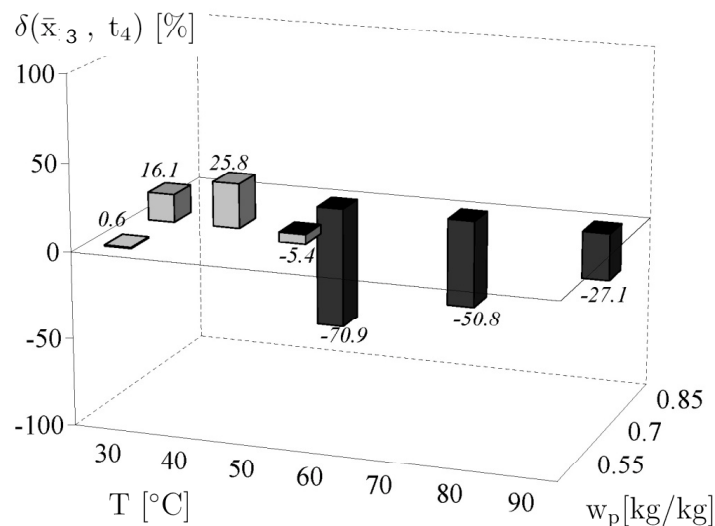


Fig. 4.16: Modellfehler bzgl. der mittleren Kristallgröße am Versuchsende ( $t_4$ ).

Die mittlere Partikelgröße wird tendenziell richtig (Abb.4.14) und in Anbetracht der Komplexität des Problems auch in quantitativer Hinsicht ausreichend gut beschrieben (Abb.4.16). Dies lässt sich für die Parameterbestimmung, aber auch für die Validierungsversuche mit  $w_p = 0.7$  feststellen. Die höheren Abweichungen für  $w_p = 0.85$  sind nicht ausschließlich mit dem



zunehmenden DKP-Anteil begründen (Abb.4.15). Vielmehr muss beachtet werden, dass die simplen Extrapolationsbeziehungen für Agglomeration, Bruch und Sinterung (Gl. 4.30 bis 4.32) eher auf die Berechnung qualitativ richtiger Tendenzen abzielen, was als gelungen angesehen werden kann.

- Gelöster Salzgehalt / Übersättigung -

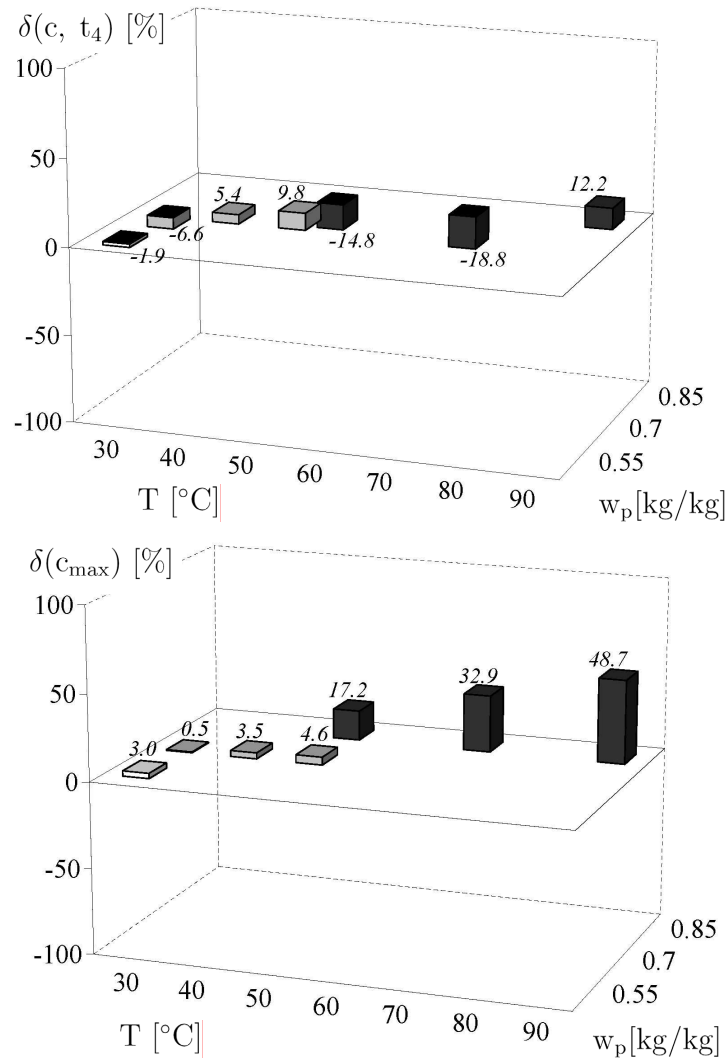


Fig. 4.17: Modellfehler bzgl. der gelösten Salzkonzentration am Versuchsende ( $t_4$ , oben) sowie im Übersättigungsmaximum (unten).

Die gemessenen Salz-Konzentrationsverläufe lassen sich mit dem Kristallisationsmodell gut beschreiben (Abb.4.17). Besonders gut wird die Wachstumstotzone ( $c(t_4)$ ) dargestellt. Dies spricht vor allem für das gute Extrapolationsvermögen des Wachstumsmodells und der zugehörigen Extrapolationsgleichung (Gl.4.29). Die Abweichungen in Bezug auf die Konzentration im

Übersättigungsmaximum nehmen für die Dosierversuche mit hohem Polyolanteil ( $w_p = 0.85$ ) zu. Der in diesen Versuchen erhöhte pH-Wert führt zu einem nicht mehr vernachlässigbaren Anteil des alkalischen Hydrogenphosphates (DKP) in der Lösung. Für diesen Fall ist einerseits das Modell nicht definiert, andererseits steigt auch die Fehleranfälligkeit der experimentellen Übersättigungsverläufe (Abschn. 3.2.2.1).

- Kristallgrößenverteilung -

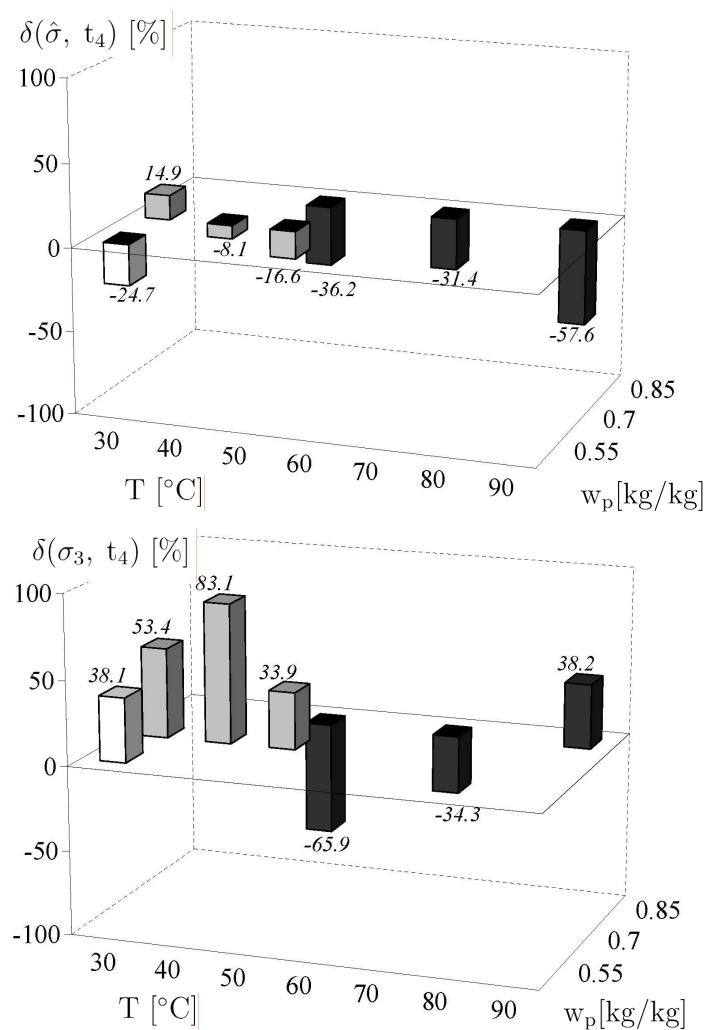


Fig. 4.18: Modellfehler bzgl. der Kenngrößen der Kristallgrößenverteilung.

Mit Hilfe der in Abschn. 3.3.3 eingeführten Verteilungsgrößen  $\hat{\sigma}$  und  $\sigma_3$  kann die Modellgüte in Bezug auf die Kristallgrößenverteilung bemessen werden. Modellabweichungen bezüglich der Kristallgrößenverteilung sind bereits bei

der Modellanpassung ( $w_p = 0.55$ ) beobachtbar. Wie in Abschn. 4.3.3 ausführlich diskutiert wurde, lässt sich dies am ehesten mit einem zeitlichen Wechsel im prinzipiellen Agglomerationsmechanismus während eines Versuches erklären. Das momentane Modell berücksichtigt zwar eine zeitliche Änderung der Agglomerationseffizienz, nicht jedoch den zeitlichen Übergang von fluid-dynamisch zu sedimentativ induzierter Agglomeration. Da sich die Abweichungen jedoch innerhalb einer Größenordnung abspielen (Abb. 4.18), wird auf derart komplizierte Modellerweiterungen verzichtet. Weitere Modellparameter könnten darüber hinaus zu einer Überparametrisierung des Modells führen, was die qualitative Aussagefähigkeit beeinträchtigen würde.

- *Fazit* -

Es konnte gezeigt werden, dass die Modellierung komplexer Kristallisationsvorgänge, wie der Polyolneutralisation, noch weitaus komplizierter ist als ohnehin schon angenommen wurde (Kapitel 1). Für Batchprozesse dürften hierbei vor allem die zeitlich wechselnden Agglomerations- und Bruchmechanismen das Hauptproblem darstellen. Wegen dem hohen Maß an Empirie, mit dem diese Mechanismen generell beschrieben werden müssen, liegt das Ziel einer genauen, rein deterministischen Modellierung des zeitlichen Verlaufs der Kristallgrößenverteilung in weiter Ferne. Auch für das deterministische Kristallisationsmodell dieser Arbeit lässt sich feststellen, dass die Berechnung der Kristallgrößenverteilung in ihrer exakten Form aus quantitativer Sicht fehlerbehaftet ist.

Qualitativ jedoch, insbesondere bzgl. der mittleren Partikelgröße der Population sowie des Übersättigungsverlaufes, kann das deterministische Gesamtmodell für das Modellsystem  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Polyol}/\text{Wasser}$  als erfolgreich eingestuft werden. Da das Modell primär auf Einfachheit und eine minimale Anzahl empirischer Parameter bedacht ist, sind Modellextrapolationen in ihrer Tendenz zuverlässig und erlauben somit eine modellgestützte Parameterstudie zur Optimierung der Polyolneutralisation.

---

## MODELLGESTÜTZTE PARAMETERSTUDIE

---

---

### **5.1 Neutralisationsexperimente und Modellannahmen**

5.1.1 Versuchsaufbau und Parameterauswahl

5.1.2 Modellannahmen

### **5.2 Wasseranteil**

### **5.3 Dosierstrategie**

### **5.4 Temperatur**

### **5.5 Synergieeffekte**

---

Abschließend soll das deterministische Kristallisationsmodell für eine Parameterstudie als erster Schritt einer Prozessoptimierung der Polyolneutralisation eingesetzt werden. Zielstellung ist vor allem die Generierung größerer Kristalle, um die Filtrationszeiten zu reduzieren. Als Vergleichsgrundlage dienen Vorversuche, bei denen Polyolneutralisationsexperimente unter typischen Bedingungen [11] im kleinen Maßstab durchgeführt wurden.

## 5.1 Neutralisationsexperimente und Modellannahmen

### 5.1.1 Versuchsaufbau und Parameterauswahl

Zur stichprobenartigen Überprüfung der Simulationen dient eine experimentelle Parameterstudie, die im Vorfeld der Arbeit durchgeführt worden ist. In einem mantelbeheizten 500 ml Standard-Rührbehälter mit Turbinenrührer liegt das Rohpolyol bei 95°C vor (Abb. 5.1). Gemäß der Prozessbeschreibung in Abschn. 2.1 wird wässrige Phosphorsäure in unmittelbarer Rührernähe zugeführt. Dosiert wird die Säure entweder manuell (plötzliche Dosierung mit einer Spritze) oder über eine Perfusorpumpe, mit der sich sehr kleine Dosiergeschwindigkeiten einstellen lassen. Optional kann nach Säurezugabe eine Abdampfung des Wasseranteils erfolgen. Insgesamt umfassen diese Experimente die Variation folgender Versuchsparameter: Wasseranteil, Dosiergeschwindigkeit, Säuremenge, Säurekonzentration, Impfstrategie, Rührgeschwindigkeit, Dosierstelle sowie Abdampftrate [47].

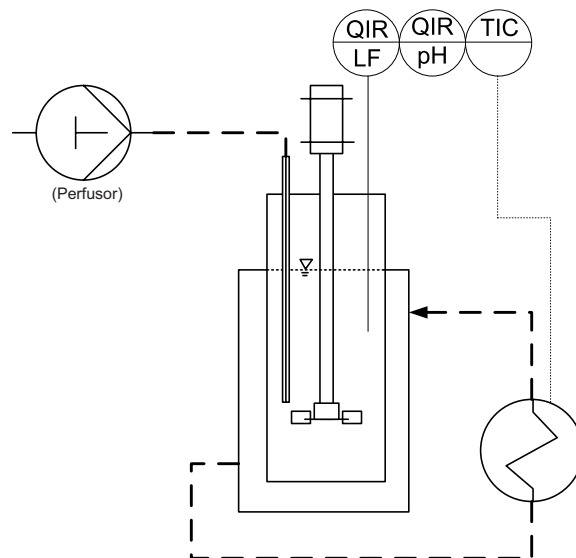


Fig. 5.1: Versuchsaufbau zur Durchführung von Polyolneutralisationsexperimenten in einem Standard-Rührbehälter (LF=Leitfähigkeit) [47].

Als sensitiv bzgl. der Partikelgröße erwiesen sich in erster Linie Parameter, die unmittelbar die Übersättigung beeinflussen. Dadurch bestätigt sich die aus dem thermodynamischen Modell abgeleitete Prozessdiagnose, dass sehr hohe Übersättigungen bei der Polyolneutralisation vorherrschen (Abschn. 1.3). Bedeutsam waren die folgenden Parameter:

- *pH-Wert bzw. Säureüberschuss*
- *Wasseranteil*
- *Dosiergeschwindigkeit*
- *Temperatur*

Während der Einfluss des pH-Wertes gegenwärtig nicht simuliert werden kann, soll mit dem Modell der Einfluss der zuletzt genannten Punkte quantitativ untersucht werden.

### 5.1.2 Modellannahmen

Vorausgesetzt, dass der Reaktionsschritt der Polyolneutralisation schnell verläuft, lässt sich die Phosphorsäure-Dosierung im Kristallisationsmodell als stoffmengenäquivalente (wässrige) KDP-Dosierung darstellen. Auf diese Weise können die oben beschriebenen experimentellen Polyolneutralisationsversuche mit dem vorliegenden Modell simuliert werden. Die Grenzflächenenergie  $\sigma_{cl}$  wird (in korrigierter Form, Abb. 4.15) über das entsprechende Modell berechnet (Gl. D.16), so dass lediglich die Skalierung ( $G_{max}$ ) fallspezifisch erfolgt. Im Laborreaktor spielt Sedimentation auf Grund der guten Durchmischung und der tendenziell kleinen Kristalle ( $< 30\mu m$ ) keine Rolle. Deswegen wurde die Simulation F3a (Tab. 4.4) als Modellvariante ausgewählt. Diese Wahl wurde nicht nur wegen der guten Validierungsergebnisse getroffen, sondern auch weil Simulation F3a auf einem Agglomerationskernel mit rein fluiddynamisch induzierter Agglomeration basiert. Die Parameterextrapolation erfolgt nach den in Abschn. 4.4 erläuterten Gleichungen.

## 5.2 Wasseranteil

In Abb. 5.2 ist der Einfluss des Wasseranteils auf die mittlere Kristallgröße am Ende des Versuches (140 min) für eine plötzliche Dosierung<sup>1</sup> bei 90°C dargestellt. Während das primitive Modell eine geringfügige, nahezu lineare Zunahme der Partikelgröße berechnet, wird mit dem Gesamtmodell (F3a) ein exponentieller Anstieg vorhergesagt. Geringe Erhöhungen des Wasseranteils

---

<sup>1</sup> modelliert als konstante Dosiergeschwindigkeit über die Dauer von  $t_{dos} = 30$  s in ein Reaktionsvolumen von 415 ml mit 2.4 g Dosierlösung (78% KDP in Wasser)

(auf 5% bzw. 7.5%) zeigen kaum eine Wirkung. Erst eine Steigerung auf 10% führt zu einer Erhöhung der Partikelgröße um mehr als eine Größenordnung. Dieser Trend stimmt qualitativ mit den experimentellen Messungen überein. Bestätigung finden diese Tendenzen auch in einer experimentellen Parameterstudie der Literatur, wo von einer Abnahme der Filtrationszeit (auf Grund größerer Kristalle) mit zunehmendem Wasseranteil berichtet wird [11]. Da sich die exponentielle Abhängigkeit vom Wasseranteil nicht mit dem primitiven Modell erklären lässt, liefert die starke Abhängigkeit der Löslichkeit vom Wasseranteil (Abb. 2.7) allein keine ausreichende Erklärung für diesen Verlauf. Vielmehr lässt sich diese Beobachtung durch Agglomeration kleiner Partikeln in hoher Anzahl oder mit größenabhängigem Wachstum<sup>2</sup> erklären. So gibt es vermutlich eine kritische Partikelgröße bzw. Wasserkonzentration ( $\approx 8-10\%$ , bei plötzlicher Dosierung), die es zu überschreiten gilt, damit eine überproportionale Partikelvergrößerung, z. B. durch Agglomeration, möglich wird. Bei einer weiteren Steigerung des Wasseranteils wird sich die exponentielle Partikelvergrößerung bedingt durch den Kristallbruch jedoch einem Grenzwert annähern.

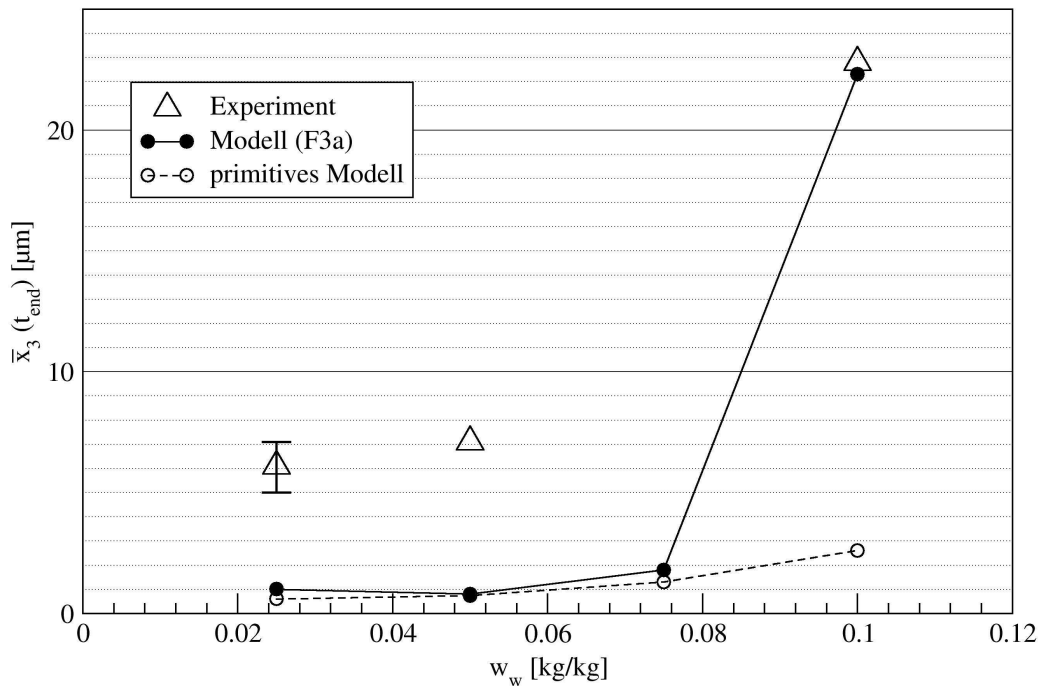


Fig. 5.2: Einfluss des Wasseranteils auf die mittlere Partikelgröße. Vergleich experimenteller Daten mit dem Gesamtmodell (Variante F3a) und dem primitiven Modell (nur Keimbildung und Wachstum).

In Tab. D.14 sind neben den mittleren Partikelgrößen auch die charakte-

<sup>2</sup> verwendete Parameter:  $x_t = 1e - 7m$ ,  $n_G = 1$



ristischen Kenngrößen des berechneten Übersättigungsverlaufs zusammengefasst. Bedingt durch die Stoffmengenabhängigkeit der Grenzflächenspannung im Modell (Gl. D.16) nimmt die Breite der metastabilen Zone ( $S_{\max}$ ), aber auch die Wachstumstotzone ( $S_{\min,G}$ ), mit abnehmendem Wasseranteil stark zu. Diese Modellvorhersage stimmt qualitativ mit dem experimentell abgeschätzten Trend des Abdampfversuches (Abb. C.5.2) überein.

### 5.3 Dosierstrategie

Während ein höherer Wasseranteil aus wirtschaftlicher Sicht durch die höheren Trocknungskosten<sup>3</sup> und das reduzierte Polyolvolumen problematisch ist, stellt eine veränderte Dosierstrategie eine attraktivere Alternative zur Verringerung der Übersättigung bei unverändertem Wasseranteil dar.

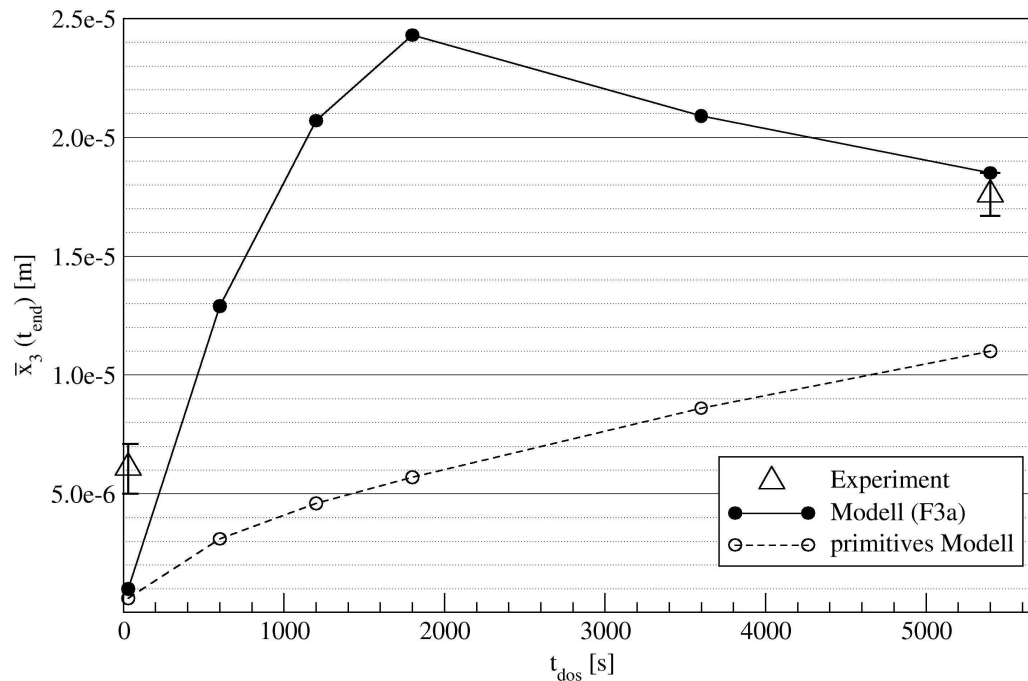


Fig. 5.3: Einfluss der Dosiergeschwindigkeit bzw. Dosierdauer  $t_{\text{dos}}$  auf die mittlere Partikelgröße. Vergleich experimenteller Daten mit dem Gesamtmodell (Variante F3a) und dem primitiven Modell.

Abb. 5.3 zeigt den Einfluss der Dosiergeschwindigkeit (lineares Profil) bei gleichbleibender Gesamt-Dosiermenge auf die mittlere Kristallgröße. Auch durch diese Maßnahme lässt sich eine Erhöhung der Partikelgröße um mehr als eine Größenordnung erzielen. Die Modellvorhersage wird vom Experiment

<sup>3</sup> Trocknungskosten: Energiekosten zur Wasserentfernung; Eine Erhöhung der Trocknungsdauer ist im Bereich von 2% ... 6% Wasser hingegen nicht zu erwarten [11].

bestätigt. Dem Modell entsprechend existiert zudem eine optimale Dosiergeschwindigkeit ( $t_{\text{dos}} = 1800\text{ s}$ ). Das Vorliegen eines Dosieroptimums lässt vermuten, dass noch weiteres Optimierungspotenzial, z. B. in Form nichtlinearer Dosierprofile, besteht. Im großen Maßstab könnte einer Optimierung des Dosierprofiles zudem wegen nichtidealer Mischverhältnisse mit lokalen Übersättigungsspitzen (z. B. am Dosierort) eine noch größere Bedeutung zukommen.

### 5.4 Temperatur

Mehr noch als auf die Löslichkeit wirkt sich die Temperatur auf die kinetischen Parameter des Modells aus. Während Wachstum und Sinterung direkt und exponentiell von der Temperatur abhängen, wirkt sich die Temperatur vor allem über ihre starke Beeinflussung der Viskosität auf Bruch und Agglomeration aus (Abschn. 4.4). Wie in Abb. 5.4 dargestellt, bewirkt eine geringe Temperatursteigerung um 5K bzw. 10K bei 2.5% Wasseranteil, vor allem für den Versuch mit langsamer Dosierung eine deutliche Erhöhung der Partikelgröße. Bei plötzlicher Dosierung reicht die Temperaturerhöhung nicht aus, um die Schwelle überproportionalen Wachstums (Abschn. 5.2) zu überschreiten.

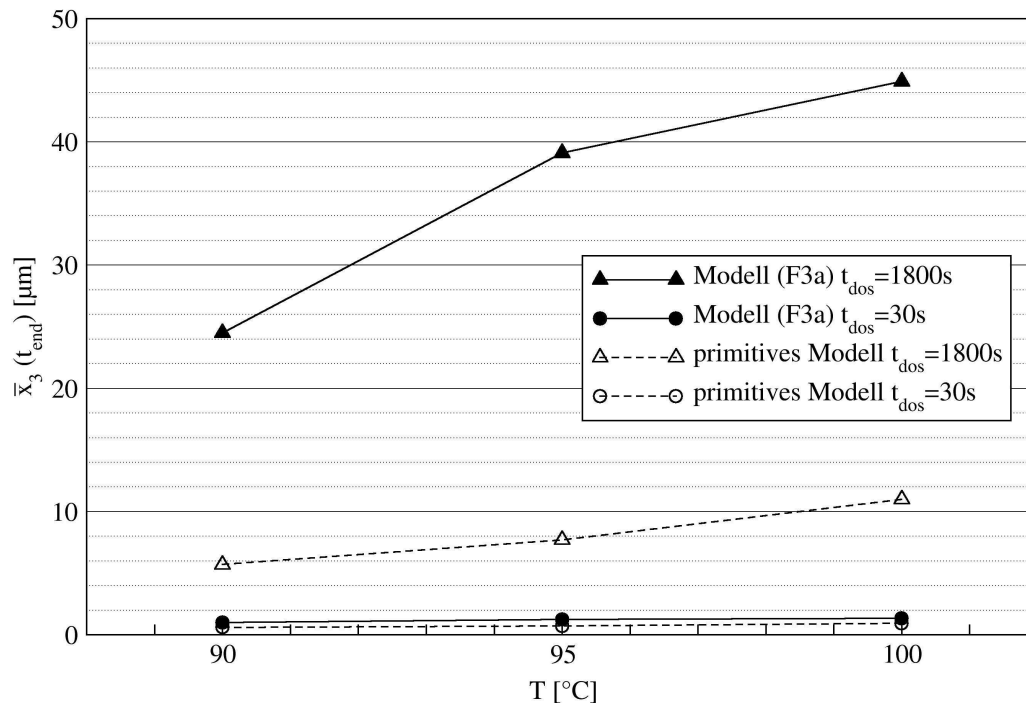


Fig. 5.4: Einfluss der Temperatur auf die mittlere Partikelgröße. Vergleich des Gesamtmodells (Variante F3a) mit dem primitiven Modell.

## 5.5 Synergieeffekte

Im industriellen Prozessbetrieb verhält man sich hinsichtlich drastischer Eingriffe in laufende Prozesse meist zurückhaltend. Wie oben gezeigt, müssen einzelne Parameter jedoch recht stark verändert werden, um, dann allerdings deutlich, eine Kristallvergrößerung zu bewirken. So müsste der Wassergehalt auf ca. 10% gesteigert werden, was allein aus wirtschaftlicher Sicht kontraproduktiv ist. Auch die Temperatur lässt sich in aller Regel nicht beliebig steigern. So muss bei Annäherung an die Siedetemperatur (Abb. 1.4) mit zunehmenden Schäumungsproblemen gerechnet werden. Unproblematisch erscheint hingegen eine Veränderung der Dosierstrategie. Deswegen soll am Modell abschließend getestet werden, inwiefern sich geringfügige Erhöhungen in Wasseranteil und/oder Temperatur in Kombination mit der optimierten Dosierstrategie auswirken würden.

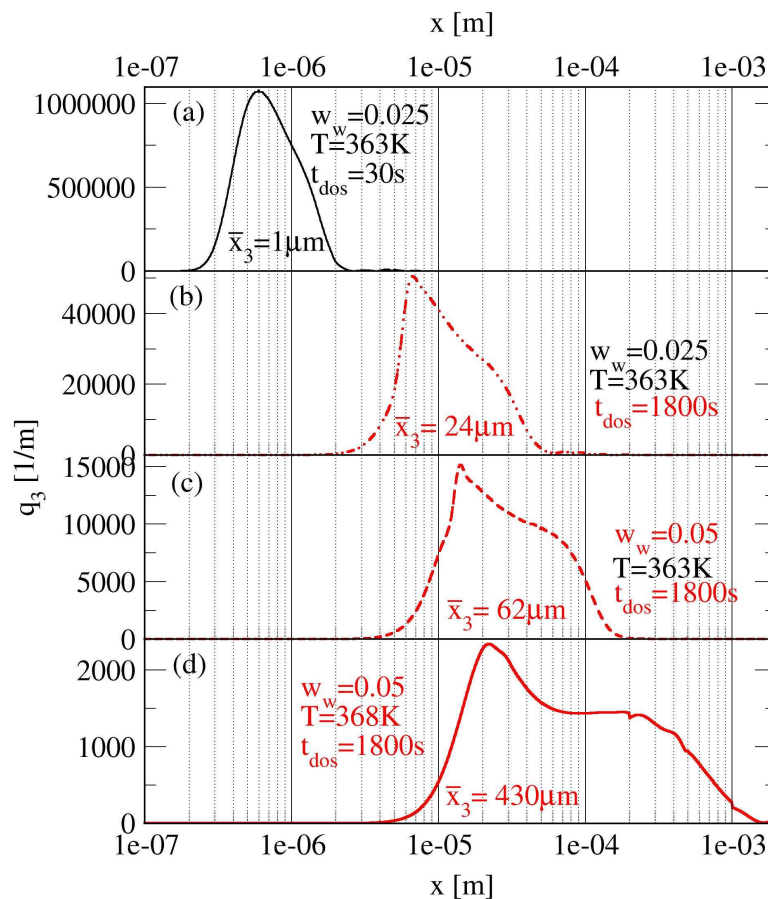


Fig. 5.5: Synergieeffekte verschiedener Prozessparameter auf die Kristallgrößenverteilung. Modellvorhersagen (Variante F3a) (a) typische Prozessfahrweise, (b) langsame Dosierung, (c) dito und Erhöhung des Wasseranteils, (d) dito mit erhöhter Temperatur.

Wie Abb. 5.5 zeigt, wirkt sich die Kombination dieser Maßnahmen synergetisch auf die Partikelgröße aus. Durch Erhöhung des Wasseranteils um gerade einmal 2.5% und der Temperatur um nicht mehr als 5K steigert sich die Partikelgröße im Vergleich zur Polyolneutralisation in industriell typischer Fahrweise (plötzliche Dosierung) insgesamt um ca. zwei Größenordnungen. Dadurch ließen sich deutlich kürzere Filtrationszeiten, ein geringerer Polyolverlust (im Filterkuchen) und damit insgesamt eine deutliche Effizienzsteigerung der Polyolneutralisation erzielen. Mit abnehmender Übersättigung bzw. zunehmender Partikelgröße dürften auch noch andere Prozessparameter an Einfluss gewinnen, die bislang eher unsensitiv waren [47]. Dazu gehören z. B. Trocknungsbedingungen und Rührerdrehzahl [11] oder auch konstruktive Veränderungen des Reaktors sowie Impfmaßnahmen.

---

## ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

---

Extrapolierfähige Modelle für komplexe Kristallisationsprozesse lassen sich faktisch nur über einen hybriden Modellierungsansatz entwickeln. Ein deterministischer Modellkern wird hierbei mit einem statistischen Modell gekoppelt. Die statistische Modellierung komplexer Kristallisationsprozesse mit Künstlichen Neuronalen Netzen wurde am Beispiel der Aldolkondensation bereits im Vorfeld der vorliegenden Arbeit umfassend untersucht [70, 51, 57]. Hierbei wurde eine neuartige Methode zur Variablenselektion und Datenaufbereitung entwickelt, mit der Künstliche Neuronale Netze auch für komplexe Kristallisationsprozesse unter realen Prozessbedingungen mit Erfolg eingesetzt werden können. Eine Übertragbarkeit innerhalb von Prozessklassen ist mit einem solchen Modell jedoch nicht gegeben. Diese Arbeit befasst sich deshalb mit der Entwicklung eines deterministischen Modellkerns zur späteren Einbindung in ein hybrides Prozessmodell für eine konkrete Klasse komplexer Kristallisationsprozesse. Als ideales Anwendungsbeispiel bot sich die Prozessklasse der Polyolneutralisation an.

Polyolneutralisationsprozesse sind aus verfahrenstechnischer Sicht noch weitestgehend unerforscht. Diese Prozesse werden in der Industrie eher nach Erfahrungswerten, denn auf Grundlage gesicherter physikalischer Erkenntnisse ausgelegt und betrieben. Der Kenntnisstand zur Polyolneutralisation ist sehr dünn, so dass zunächst die eigentliche Problemstellung charakterisiert werden musste. Bei Wahl eines geeigneten Modellsystems lässt sich unter bestimmten Annahmen die Polyolneutralisation als Verdampfungskristallisation eines Elektrolyten (hier  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) aus einem Polyol/Wasser-Gemisch beschreiben. Dennoch bleibt die theoretische Beschreibung sehr kompliziert. Die meisten Teilaspekte müssen experimentell untersucht werden. Ein weiteres Problem stellt in diesem Zusammenhang ein sehr eingeschränkter experimenteller Arbeitsbereich dar. Dieser Bereich liegt jedoch abseits der praktisch relevanten Prozessbedingungen. Zwecks Übertragbarkeit experimenteller Ergebnisse auf prozessnahe Zustände wurden in dieser Arbeit extrapolierfähige Modelle für physikalische Stoffwerte, das Phasengleichgewicht und die Kristallisationskinetik entwickelt. In den meisten dieser Modelle findet die komplexe Struktur

des Polyols eine besondere Berücksichtigung. Auf diese Weise konnten einzelne Bestandteile des deterministischen Kristallisationsmodells auf Grundlage unabhängiger experimenteller Untersuchungen bereits vorab validiert werden [50, 53, 55, 56, 54, 49].

Diese Einzelmodelle bilden das physikalische Grundgerüst des übergeordneten Kristallisationsmodells zur Berechnung der Bilanzgleichungen der flüssigen und der dispersen Phase (Populationsbilanz). Die Berechnung dieser Bilanzgleichungen erfolgt mit Hilfe des Simulationsprogramms PARSIVAL. Repräsentative Batch-Kristallisationsexperimente in einem zehn Liter Schlaufenkristallisor dienen der Modellanpassung und -validierung. Durch den speziellen Versuchsaufbau lassen sich Experimente unter annähernd idealen Mischbedingungen durchführen. Mit Hilfe einer modifizierten Schallsonde kann der Wassergehalt im Kristallisor auch bei Anwesenheit disperser Phasen kontinuierlich gemessen werden [52, 82]. In Kombination mit einer Messung der elektrischen Leitfähigkeit lässt sich dadurch letztlich auch die Übersättigung kontinuierlich messen. Die Analyse der Kristallgrößenverteilung und Kristallmorphologie erfolgt extern über eine Probenahmevorrichtung.

Durch eine modellgestützte Analyse der Experimente im Schlaufenkristallisor ließen sich neben Keimbildung und Wachstum weitere Partikelprozesse als bedeutsam für die Polyolneutralisation identifizieren:

- *Bruch nadeliger Kristalle*
- *orthokinetische Agglomeration*
- *Agglomerat-Sinterung*

Diese Teilmechanismen wurden im Kristallisationsmodell mittels empirischer Abhängigkeiten von den Prozessparametern implementiert. Die entsprechenden Modellparameter wurden an das Übersättigungsprofil und die Kristallgrößen(-verteilungen) eines Referenzversuches angepasst. Auf Basis des Korrespondenzprinzips mit Bezug auf diesen Referenzversuch konnten Extrapolationskriterien für die empirischen Modellparameter entwickelt werden. Hierdurch konnten Validierungsexperimente mit variierendem Polyolanteil und variierender Temperatur erfolgreich vorausberechnet werden.

Das angepasste und validierte Modell konnte schlussendlich für eine Parameterstudie zur Prozessoptimierung eingesetzt werden. Als grundlegendes Problem von Polyolneutralisationsprozessen in industriell typischer Fahrweise ließ sich bereits aus dem thermodynamischen Modell die zu hohe Übersättigung vermuten. Exzessive Keimbildung ist folglich die Ursache für die kleinen, schwer filtrierbaren Kristalle. In der Parameterstudie wurden deshalb

verschiedene Maßnahmen zur Reduzierung der Übersättigung in ihrem Effekt auf die Kristallbildung untersucht. Es zeigte sich, dass durch Erhöhung des Wasseranteils, einer Steigerung der Temperatur oder einer langsameren Dosierung tatsächlich größere Kristalle entstehen. Diese Ergebnisse wurden von experimentellen Polyolneutralisationsexperimenten bestätigt. Durch Kombination dieser Maßnahmen werden vom Modell sogar Synergieeffekte prognostiziert. So führt eine Erhöhung der Dosierdauer (von 30 s auf 30 min) bei gleichzeitiger Steigerung des Wasseranteils (von 2.5% auf 5%) sowie einer Temperaturerhöhung (von 90°C auf 95°C) im Modell zu einer Erhöhung der berechneten mittleren Partikelgröße um ca. zwei Größenordnungen. Vorteilhaft wäre dies insbesondere wegen der dadurch drastisch verringerten Filtrationszeiten [11].

Während diese Ergebnisse in ihrer Tendenz bereits experimentell, zumindest im kleinen Maßstab, als bestätigt angesehen werden können, darf mit Spannung erwartet werden, ob sich derartige quantitative Auswirkungen durch Synergien auch in der industriellen Praxis bestätigen. Aus akademischer Sicht sollten auch gezielte Agglomerationsexperimente angedacht werden, um das Modell weiter zu verbessern. Zielstellung sollte hierbei sein, zeitlich wechselnde Agglomerationsmechanismen bei Batchkristallisationen besser charakterisieren und modellieren zu können. Eine besonders interessante Frage dürfte künftig auch die Übertragbarkeit des Kristallisationsmodells auf einen industriellen Maßstab darstellen. Sollte die typischerweise nicht-ideale Mischung im großen Maßstab wesentlichen Einfluss haben, wird die Einbindung des Kristallisationsmodells in eine Modellstruktur mit verschiedenen Mischzonen [97, 95, 90] diskutiert werden müssen. Sollten darüber hinaus noch andere bislang nicht berücksichtigte Realeffekte, wie z. B. die Bildung unterschiedlicher Salze (Phosphate) oder eine Geschwindigkeitslimitierung der Reaktion (Neutralisation), von Bedeutung sein, könnte sich das Eingangs vorgestellte hybride Modellierungskonzept als sinnvollste Erweiterungsmöglichkeit des bestehenden Modells erweisen. So wäre eine Anbindung an ein Künstliches Neuronales Netz denkbar. Die beiden komplementären Kenngrößen der Kristallgrößenverteilung,  $\sigma_3$  und  $\hat{\sigma}$ , bieten sich hierfür in Kombination mit einer mittleren Partikelgröße als Zielvariablen an.

Die Vorgehensweise zur Entwicklung eines qualitativ extrapolierfähigen Modells ist in Form des deterministischen Kristallisationsmodells dieser Arbeit am Beispiel der Polyolneutralisation erfolgreich aufgezeigt worden. Durch unsere Forschungsarbeiten zum Einsatz Künstlicher Neuronaler Netze für komplexe Kristallisationsprozesse (s. o.) ist die „Hybridisierung“ des deterministischen Kristallisationsmodells „nur“ noch eine programmiertechnische Aufgabe. Damit ist auch der Weg aufgezeigt, für quantitativ extrapolierfähige, hybride Prozessmodelle komplexer Kristallisationsprozesse.



---

## SYMBOLVERZEICHNIS

---

### *Lateinische Schriftzeichen*

*Bemerkung: Bei Mehrfachnennung werden Symbole mit Referenz auf ihre Verwendungsstelle angegeben. Sofern Einheiten in der Arbeit nicht explizit angegeben werden, gelten die SI-Einheiten des Symbolverzeichnisses.*

B	Keimbildungsrate	$\left[\frac{1}{\text{m}^3 \text{s}}\right]$	
B <sub>0</sub>	Keimbildungskoeffizient	$\left[\frac{1}{\text{m}^3 \text{s}}\right]$	
G	(zeitlich lineare) Wachstumsgeschwindigkeit zweier gegenüberliegender Seiten	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$	
D	Diffusionskoeffizient	$\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$	
D <sub>num</sub>	numerische Diffusion	$\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$	
ΔE	Aktivierungsenergie	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	
<b>F</b>	Vektor der Ableitungen von <b>u</b>		Abschn. 2.2.2
F	Übergangsfunktion	[-]	
ΔH	spezifische Enthalpie	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	
<b>J<sub>F</sub></b>	Jacobi-Matrix von <b>F</b>		Abschn. 2.2.2
K <sub>D</sub>	Dissoziationsgleichgewichtskonstante	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right]$	
K <sub>σ</sub>	Zellkonstante (Leitfähigkeit)	$\left[\frac{1}{\text{m}}\right]$	
M	Molare Masse	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right]$	
N	(Partikel-) Anzahl	[-]	
N <sub>A</sub>	Avogadro-Zahl: $6.023 \times 10^{23}$	$\left[\frac{1}{\text{mol}}\right]$	

Ne	Newton-Zahl (Rührerdurchmesser als charakteristische Länge)	[-]	
P	Leistungseintrag (Rührer)	[W]	
<b>P</b>	Polynom-Matrix		Abschn. 2.2.2
Q <sup>+</sup>	(Kristall-) Quelle	$\left[\frac{1}{\text{m}^4\text{s}}\right]$	
Q <sup>-</sup>	(Kristall-) Senke	$\left[\frac{1}{\text{m}^4\text{s}}\right]$	
R	allgemeine Gaskonstante ( $kN_A$ ):	8.314 $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right]$	
R	Modellgüte (analog Korrelationskoeffizient)	[-]	Abschn. 4.3.3
RSS	Residuum, datenanzahlbezogen (Modell - Experiment)	[fallspez.]	
Re	Reynoldszahl (Rührerdurchmesser als charakteristische Länge)	[-]	
S	relative Übersättigung	[-]	
SS	Fehlerquadratsumme, gewichtet und skaliert (Modell - Experiment)	[fallspez.]	
S <sub>G</sub>	empirischer Wachstumsparameter	[-]	Gl. 4.4
St	Stokes-Zahl (Rührerdurchmesser als charakteristische Länge)	[-]	Abschn. D.11
T	Temperatur	[K]	
T <sub>f</sub>	Schmelztemperatur	[K]	
V	Volumen	$[\text{m}^3]$	
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right]$	
W <sub>eff</sub>	Agglomerationseffizienz	[-]	
W	Datensatz-Gewichtung	[fallspez.]	Abschn. 4.3.3
Y	Datensatz-Skalierung	[fallspez.]	Abschn. 4.3.3
a	minimaler interionischer Abstand	[m]	
a, b	empirische Kernparameter der Agglomeration	[-]	Gl. 4.26

b	Bruchwahrscheinlichkeit	[fallspez.]	
$b_i$	regimeabhängige Parameter der Bruchextrapolation	[–]	
c	Konzentration, Molalität (Bezug: salzfreie Lösung)	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{kg}}\right], \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right]$	
<b>c</b>	Polynomkoeffizienten (Matrix)		Abschn. 2.2.2
d	Durchmesser (Reaktoreinbauten)	[m]	
f	Filterfunktion	[–]	
f	funktionale Abhängigkeit	[fallspez.]	Abschn. 2.2.2
h	Plancksches Wirkungsquantum:	$6.626 \times 10^{-24}$ [J s]	
h	Intervallbreite (Polynomapproximation)	[m]	Abschn. 2.2.2, Abschn. 4.3.1, Abb. D.1
k	Geschwindigkeitskonstante	[fallspez.]	
k	Formfaktor	[–]	Gl. 2.11, 2.13, 2.16, 4.6
k	Boltzmann-Konstante:	$1.38 \times 10^{-23}$ $\left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right]$	Abschn. 3.2.2.1, Gl. 4.9, Tab. 4.2
m, $m'$	Masse	[kg]	
n, m	kinetische Ordnung (Potenz)	[–]	
n	Anzahldichte/Volumen	$\left[\frac{1}{\text{m}^4}\right]$	Abschn. 2.2.2
n	Rührerdrehzahl	$\left[\frac{1}{\text{s}}\right]$	Gl. 4.11, Abb. C.2
n	Datenzahl	[–]	Abschn. 4.3.3
p	Parameter Multipartikelbruch	[–]	
p	Ordnung (Polynomapproximation)	[–]	Abschn. 2.2.2, Abb. D.1
q	Parameter Multipartikelbruch	[–]	
$q_i$	normierte Verteilungsdichtefunktion auf Basis der i-ten Dimension des Partikels	$\left[\frac{1}{\text{m}}\right]$	
r	(Kristall-) Radius	[m]	

$ss^+, ss^-$	Experimentelle Fehlersumme (positive (+) bzw. negative Abweichungen (-))	[fallspez.]	
t	Zeit	[s]	
t	Segmentzahl	[-]	Abb. 2.2
u, u', u''	Geschwindigkeit	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$	
<b>u</b>	Vektor der Bilanzgrößen		Abschn. 2.2.2
v	molares Volumen	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right]$	
w	Massenanteil	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{kg}}\right]$	
w	Datenpunkt-Gewichtung	[fallspez.]	Abschn. 4.3
$\tilde{w}$	empirischer Wachstumsparameter	[-]	Gl. 4.4
x, x', x''	(Kristall-) Durchmesser	[m]	
$\bar{x}$	mittlerer (Kristall-) Durchmesser	[m]	Gl. 3.12
x	Stoffmengenanteil	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right]$	Abschn. D.12
$x_t$	Parameter größenabhängiges Wachstum	[m]	Gl. 4.8
$y_i$	Zielvariable (Faktorplan)	[fallspez.]	Abschn. 4.3.2
<b><i>Griechische Schriftzeichen</i></b>			
$\Delta$	Diskretisierungsschema		Abschn. 2.2.2, Abb. D.1
$\Lambda$	Äquivalentleitfähigkeit	$\left[\frac{\text{S m}^2}{\text{mol}}\right]$	
$\alpha$	Dissoziationsgrad	[-]	
$\beta$	Kernelfunktion (Agglomeration, Bruch)	[fallspez.], $\left[\frac{1}{\text{kg}}\right]$	
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	[-]	
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	$\left[\frac{1}{\text{s}}\right]$	
$\delta$	Abweichung, Fehler	[fallspez.]	Abschn. 4.3, Abschn. 4.5
$\varepsilon_r$	relative Dielektrizitätszahl	[-]	

$\varepsilon$	relativer numerischer Fehler	[–]	Abschn. 4.3.1, Abb. D.1
$\lambda$	Leitfähigkeitsparameter	[fallspez.]	
$\mu_{n,m}$	Moment einer Verteilung	[fallspez.]	
$\nu$	Frequenz eines kinetischen Teilschrittes	$[\frac{1}{s}]$	
$\xi$	Segment-Molanteil	[–]	
$\eta$	dynamische Viskosität	[Pa s]	
$\rho$	Dichte	$[\frac{kg}{m^3}]$	
$\varrho$	PDH-Parameter	[m]	
$\psi$	Seitenverhältnis	[–]	
$\sigma$	relative Übersättigung ( $S - 1$ )	[–]	
$\sigma_{cl}$	Grenzflächenenergie (Kristall-Lösung)	$[\frac{N}{m}]$	
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit	$[\frac{S}{m}]$	Abschn. 3.2.2.1, Abschn. 3.1.1 Abb. 3.10
$\sigma_3$	Standardabweichung der $q_3$ -Verteilung	[m]	
$\hat{\sigma}$	Durchmesserverhältnis $\frac{x(q_3)}{x(q_0)}$	[–]	
$\tau$	Zeitschritt	[s]	
<b><i>tiefgestellte Indizes</i></b>			
$\infty$	$T = \infty$		
0	Anfangszustand		
101	Kristall-Seitenindex (s. u.)		
100	Kristall-Seitenindex (s. u.)		
010	Kristall-Seitenindex (s. u.)		
$\pm$	ionengemittelte Größe		
B	Keimbildung		
BCF	BCF-Modell (s. u.)		
BS	B&S-Modell (s. u.)		

D	Diffusionskoeffizient
G	Kristallwachstum
N	Rührorgan
S	Übersättigungsbezug
R	Reaktor(-inhalt)
RV	Reaktorhöhe
RH	Reaktorbreite
a	Flächenbezug
agg	Agglomeration
boil	Sieden
br	Bruch
c	Salz (Feststoff)
df	Diffusion
dos	Dosierung, Dosierlösung
ds	Desolvatation
end	Ende (Batchversuch)
exp	experimenteller Wert
f	Lösungs-/Schmelzvorgang
fix	festgelegter Wert
in	Integration (Wachstum)
l	Flüssigkeitsbezug
m	Molekülbezug
max	Maximalwert
min	Minimalwert
mng	mononukleares Wachstum
mr	Mischungsregel
n	Partikeln
ok	orthokinetische Agglomeration
ost	Ostwald-Reifung
ref	Referenz (Dosierversuch bei $w_p = 0.55$ und $T=30^\circ\text{C}$ )
sed	Sedimentation
sint	Sinterung

p	Polyol
pk	perikinetische Agglomeration
q	Verteilungsbezug
r	Kugelbezug
s	Salz (in Lösung)
t	Zeitbezug
ts	Schall-Laufzeit
v	Volumenbezug
vap	Verdunstung, Verdampfung
w	Wasser
x	Partikelgrößenbezug
<b><i>hochgestellte Indizes</i></b>	
*	Sättigungszustand, Phasengleichgewicht
#	Sättigungszustand (kristallgrößenabhängig)
0	Grenzwert, Zustand unendlicher Verdünnung
opt	optimierte Größe
<b><i>Abkürzungen</i></b>	
(101)	KDP: pyramidale Seite ( <i>Miller-Index</i> ) [66]
(100)	KDP: prismatische Seite 1 ( <i>Miller-Index</i> ) [66]
(010)	KDP: prismatische Seite 2 ( <i>Miller-Index</i> ) [66]
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(Ortho-)Phosphorsäure
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Dihydrogenphosphat-Ion
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Hydrogenphosphat-Ion
OH <sup>-</sup>	Hydroxid-Ion
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Phosphat-Ion
K(+)	Kalium(-Ion)
KDP	Kaliumdihydrogenphosphat, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
DKP	Dikaliumhydrogenphosphat, K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>



TKP	Trikaliumhydrogenphosphat, $K_3PO_4$
$RO^-$	Polyolat-Ion
ROH	Polyol
ASL	Modell von Abegg, Stevens und Larson
Abb.	Abbildung
Abschn.	Abschnitt
B&S	Birth & Spread Wachstumsmodell
BCF	Wachstumsmodell von Burton, Cabrera und Frank
F2...F2i	Modellvarianten gemäß Tab. 4.4
F3a...F3d	Modellvarianten gemäß Tab. 4.4
F4	Modellvarianten gemäß Tab. 4.4
Gl.	Gleichung
$G\langle x \rangle$	Größenabhängiges Kristallwachstum
LF	elektrische Leitfähigkeit
LLE	Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht
OK	Orthokinetische Agglomeration
PDH	Pitzer, Debye und Hückel
PK	Perikinetische Agglomeration
Pt100	Widerstands-Temperatursensor, Platin (100 $\Omega$ )
SHT	Simplified Hole Theory
SZ	Segment-Zahl
$S_{max}$	maximale Übersättigung, Metastabilität (Abb.3.11)
$S_{min,G}$	verbleibende Übersättigung, Wachstumstotzone (Abb.3.11)
$\Delta S/\Delta t$	Übersättigungsabbaugeschwindigkeit nach $S_{max}$ (Abb.3.11)
Tab.	Tabelle
Tol.	numerische Fehlertoleranz
VdW	Van der Waals
fallspez.	Symbol mit fallspezifischer Einheit
g	gasförmiger Zustand
l	flüssiger Zustand
s	fester Zustand

---

## TABELLENVERZEICHNIS

---

2.1	Thermodynamisches Modell - Parameter . . . . .	35
2.2	Keimbildungskinetik - Vorfaktor . . . . .	40
3.1	Leitfähigkeitsmodell - Parameter . . . . .	66
3.2	Zusammenfassung Übersättigungsverläufe . . . . .	70
3.3	Zusammenfassung Kristallgrößenverteilungen . . . . .	76
4.1	Partikelprozesse - Keimbildung/Wachstum . . . . .	89
4.2	Orthokinetische Agglomeration - Mechanismen . . . . .	95
4.3	Plackett-Burman-Faktorplan - Signifikanz der Parameter . . . . .	104
4.4	Parameterregression - Szenarien . . . . .	108
4.5	Temperaturunabhängige Parameter der Integrationsfrequenz . . . . .	115
4.6	Extrapolation Kristallbruch - Regimespezifische Parameter . . . . .	117
A.1	Phosphate - Physikalische Stoffwerte . . . . .	160
C.4.1	Schlaufenkristallisator - Versuchsparameter . . . . .	170
C.4.2	Schlaufenkristallisator - Versuchsparameter (Forts.) . . . . .	171
D.3	Empirisches Löslichkeitsmodell - Parameter . . . . .	176
D.4	Empirisches Diffusionskoeffizientenmodell - Parameter . . . . .	177
D.5	Partikelprozesse - Mechanismen kleiner Partikeln . . . . .	178
D.7	Partikelprozesse - Kristallbruch . . . . .	180
D.8	Partikelprozesse - Agglomerat-Sinterung . . . . .	181
D.9	Plackett-Burman-Faktorplan . . . . .	182
D.12	Grenzflächenenergiemodell - Abweichungen . . . . .	185
D.13	Modellvalidierung - Extrapolierte Parameter . . . . .	186
D.14	Prozessoptimierung/Parameterstudie - Parameter . . . . .	190

---

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

0.1	Künstliches Neuronales Netz - Ausbeutesteigerung . . . . .	2
0.2	Künstliches Neuronales Netz - Inter- und Extrapolation . . . . .	3
0.3	Hybrides Prozessmodell . . . . .	4
1.1	Polyolneutralisation - Physikalische Komplexität . . . . .	8
1.2	Struktur und Molmassenverteilung des Polyols . . . . .	10
1.3	Prozessoptimierung - Diagnose . . . . .	11
1.4	Polyol/Wasser/KDP - Experimenteller Arbeitsbereich . . . . .	13
2.1	pH-Abhängigkeit der Phosphatbildung . . . . .	17
2.2	Polyolneutralisation - Deterministischer Modellkern . . . . .	19
2.3	Zustandsgleichung - Simplified Hole Theory . . . . .	28
2.4	Zustandsgleichung - Polyol Segmentzahl . . . . .	30
2.5	Gemischviskositäten - Prädiktion mit Mischungsregeln . . . . .	32
2.6	Thermodynamisches Modell - Experimentelle Löslichkeiten . . . . .	34
2.7	Thermodynamisches Modell - Validierung . . . . .	36
2.8	Thermodynamisches Modell - Ionischer Aktivitätskoeffizient . . . . .	37
2.9	Diffusionskoeffizient - Mischungsregeln . . . . .	39
2.10	Keimbildungskinetik - Experimenteller Aufbau . . . . .	41
2.11	Keimbildungskinetik - Induktionszeitversuche . . . . .	42
2.12	Keimbildungskinetik - Tensiometrie . . . . .	43
2.13	Keimbildungskinetik - Grenzflächenenergie . . . . .	44
2.14	Kristallwachstum - Experimenteller Aufbau . . . . .	45
2.15	Kristallwachstum - Kristallmorphologie . . . . .	46
2.16	Kristallwachstum - Einfluss Polyolanteil und Übersättigung . . . . .	47
3.1	Kristallisationsversuche - Schlaufenkristallisator . . . . .	52
3.2	Kristallisationsversuche - Mischzeit Schlaufenkristallisator . . . . .	52
3.3	Kristallisationsversuche - Anlagenperipherie . . . . .	54
3.4	Kristallisationsversuche - Versuchsplan . . . . .	55
3.5	Modifizierte Schallsonde - Skizze . . . . .	59
3.6	Modifizierte Schallsonde - Messung Gas-Solid-Liquid . . . . .	61
3.7	Salzkonzentration - Atomemissions-Spektroskopie . . . . .	62

3.8	Leitfähigkeitsmodell - Kalibrierung . . . . .	66
3.9	Leitfähigkeitsmodell - Empirische Korrektur . . . . .	68
3.10	Dosierversuche - Verlauf pH-Wert . . . . .	69
3.11	Dosierversuche - Leitfähigkeits-/Übersättigungsverlauf . . . . .	70
3.12	Dosierversuche - Maximale Übersättigung . . . . .	71
3.13	Dosierversuche - Wachstumstotzone . . . . .	72
3.14	Dosierversuche - Kristallgrößenverteilungen . . . . .	77
3.15	Sedimentation im Schlaufenkristallisator . . . . .	78
3.16	Mikroskop - Kristallpopulationen . . . . .	79
3.17	Abkühlversuche - Kristallgrößenverteilungen . . . . .	81
3.18	Mikroskop - Filterkuchen Abkühlversuch . . . . .	82
4.1	PARSIVAL - Simulationsmodus . . . . .	87
4.2	PARSIVAL - Programmiererebene . . . . .	88
4.3	Gesamtmodell - Parameterstudie Keimbildung/Wachstum . . . . .	90
4.4	Prozesse kleiner Partikeln . . . . .	93
4.5	Kernelfunktionen der Agglomeration . . . . .	96
4.6	Kernelfunktionen des Kristallbruchs . . . . .	98
4.7	Gesamtmodell - Numerische Optimierung . . . . .	102
4.8	Parameterbestimmung - Agglomeration . . . . .	109
4.9	Parameterbestimmung - Vergleich mit Experiment . . . . .	111
4.10	Parameterbestimmung - Kristallpopulation (zeitlicher Verlauf) . . . . .	112
4.11	Modellextrapolation - Diffusionsfrequenz . . . . .	114
4.12	Modellextrapolation - Bruchparameter . . . . .	116
4.13	Modellextrapolation - Bruchrelevante Partikelgröße . . . . .	118
4.14	Modellextrapolation - Modellvarianten . . . . .	119
4.15	Modellextrapolation - Korrektur der Grenzflächenenergie . . . . .	121
4.16	Modellgüte - Mittlere Kristallgröße . . . . .	123
4.17	Modellgüte - Gelöste Salzkonzentration . . . . .	124
4.18	Modellgüte - Kristallgrößenverteilung . . . . .	125
5.1	Versuchsaufbau Neutralisationsexperimente . . . . .	128
5.2	Prozessoptimierung - Wasseranteil . . . . .	130
5.3	Prozessoptimierung - Dosiergeschwindigkeit . . . . .	131
5.4	Prozessoptimierung - Temperatur . . . . .	132
5.5	Prozessoptimierung - Synergieeffekte . . . . .	133
B.1	Diffusionskoeffizient - Konzentrationsabhängigkeit . . . . .	161
B.2.1	Keimbildung - Momentaufnahmen Induktionszeit . . . . .	162
B.2.2	Keimbildung - Versuchsaufbau Induktionszeit . . . . .	163
B.3	Kristallwachstum - Messzelle/Impfkristalle . . . . .	164
C.1.1	Schlaufenkristallisator - Photos/Einbauten . . . . .	166
C.1.2	Schlaufenkristallisator - Anlagenperipherie . . . . .	167

C.2	Schlaufenreaktor - Fluiddynamisches Regime . . . . .	168
C.3	Modifizierte Schallsonde (Liquid-Gas) . . . . .	169
C.5.1	Abdampfversuch - Kristallgrößenverteilungen . . . . .	172
C.5.2	Abdampfversuch - Übersättigungsverlauf . . . . .	173
D.1	Kristallisationsmodell - Adaptives Galerkin h-p Verfahren . . .	174
D.1	Partikelprozesse - Mechanismen kleiner Partikeln . . . . .	178
D.6	Partikelprozesse - Orthokinetische Agglomeration . . . . .	179
D.7	Partikelprozesse - Kristallbruch . . . . .	180
D.8	Partikelprozesse - Agglomerat-Sinterung . . . . .	181
D.10	Parameterbestimmung - 2D Rastersuche . . . . .	183
D.11	Modellextrapolation - Brucheffizienz . . . . .	184
D.13	Modellextrapolation - 70% Polyol, 30°C . . . . .	187
D.13	Modellextrapolation - 70% Polyol, 40°C . . . . .	187
D.13	Modellextrapolation - 70% Polyol, 50°C . . . . .	188
D.13	Modellextrapolation - 85% Polyol, 50°C . . . . .	188
D.13	Modellextrapolation - 85% Polyol, 70°C . . . . .	189
D.13	Modellextrapolation - 85% Polyol, 90°C . . . . .	189
D.14	Prozessoptimierung/Parameterstudie - Kristallpopulation . . .	191

---

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [1] ABEGG, C.F., J.D. STEVENS und M.A. LARSON: *Crystal size distributions in continuous crystallizers when growth rate is size dependent*. *AIChE J.*, 14(1):118–122, 1968. Zitiert auf S. 92
- [2] ALLEN, E., P. SMITH und J. HENSHAW: *A review of particle agglomeration*. Technischer Bericht, US Department of Energy, April 2001. Zitiert auf S. 107, 115
- [3] ARLT, W., O. SPUHL und A. KLAMT: *Challenges in thermodynamics*. *Chem. Eng. Process.*, 43:221–238, 2004. Zitiert auf S. 10
- [4] BATES, R.L., P.L. FONDY und R.R. CORPSTEIN: *An examination of some geometric parameters of impeller power*. *Ind. Eng. Proc. Des. Devel.*, 2(4):310–314, 1963. Zitiert auf S. 168
- [5] BEGGEL, F.: *Messung und Simulation der Hydrodynamik in einem Polyol-Rührkesselreaktor*. Studienarbeit, Brandenburgische Technische Universität, Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik, 2006. Zitiert auf S. 51, 52
- [6] BÖNKE, K.: *Aufbau und Inbetriebnahme eines Schlaufenreaktors zur Durchführung von Kristallisations-Batchversuchen in Polyol/Wasser-Gemischen*. Studienarbeit, Brandenburgische Technische Universität, Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik, 2008. Zitiert auf S. 53
- [7] BRUNSTEINER, M., A.G. JONES, F. PRATOLA, S.L. PRICE und S.J.R. SIMONS: *Toward a molecular understanding of crystal agglomeration*. *Cryst. Growth Des.*, 5(1):3–16, 2005. Zitiert auf S. 96, 100
- [8] BUCHER, M. und T.L. PORTER: *Analysis of the Born model for hydration of ions*. *J. Phys. Chem.*, 90:3406–3411, 1986. Zitiert auf S. 65
- [9] CHACRON, M. und I. L'HEUREUX: *A new model of periodic precipitation incorporating nucleation, growth and ripening*. *Phys. Lett. A*, 263:70–77, 1999. Zitiert auf S. 40

- [10] CHAO, X.: *Ermittlung der Induktionszeit und Oberflächenspannung im gerührten System  $KH_2PO_4$ /Polyol/Wasser*. Studienarbeit, Brandenburgische Technische Universität, Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik, 2008. Zitiert auf S. 41
- [11] DE LUCAS, A., P. CANIZARES, A. PEREZ, M.J. GOMEZ und J.F. RODRIGUEZ: *An improved method for the purification of polyether-polyols using phosphoric acid as neutralization agent*. *Org. Proc. Res. Dev.*, 3:166–171, 1999. Zitiert auf S. 16, 17, 128, 130, 131, 134, 137
- [12] DE LUCAS, A., P. CANIZARES und J.F. RODRIGUEZ: *Removal of alkaline catalyst from polyols by ion exchange: Regeneration process optimization*. *Sep. Sci. Technol.*, 30(6):949–961, 1995. Zitiert auf S. 16
- [13] DE LUCAS, A., P. CANIZARES und J.F. RODRIGUEZ: *Removal of alkaline catalysts from polyols by ion exchange: Selection of an ion exchange resin*. *Sep. Sci. Technol.*, 30(1):125–140, 1995. Zitiert auf S. 16
- [14] DE LUCAS, A., P. CANIZARES und J.F. RODRIGUEZ: *Ion exchange kinetics for the removal of potassium from crude polyols on strong acid resins*. *Sep. Sci. Technol.*, 32(11):1805–1820, 1997. Zitiert auf S. 16
- [15] DE LUCAS, A., P. CANIZARES, J.F. RODRIGUEZ und I. GRACIA: *Potassium removal from water-methanol-polyol mixtures by ion exchange on Amberlite 252*. *Chem. Eng. J.*, 66:137–147, 1997. Zitiert auf S. 16
- [16] DECHEMA und VDI-GVC: *Selbstdarstellung der Fachsektion Prozessintensivierung*. <http://processnet.org/PAAT/Prozessintensivierung/>, 2008. Zitiert auf S. 1
- [17] DEE, G.T.: *Patterns produced by precipitation at a moving reaction front*. *Phys. Rev. Lett.*, 57(3):275–278, 1986. Zitiert auf S. 40
- [18] DEUFLHARD, P. und F. BORNEMANN: *Numerische Mathematik II. Gewöhnliche Differentialgleichungen*. De Gruyter, Berlin, 2002. Zitiert auf S. 25
- [19] FONTAINE, J.L. und A. GERMAIN: *Model based neural networks*. *Comp. Chem. Eng.*, 25:1045–1054, 2001. Zitiert auf S. 3
- [20] FUOSS, R.M.: *Ion association. III. The equilibrium between ion pairs and free ions*. *J. Am. Chem. Soc.*, 80:5059–5061, 1958. Zitiert auf S. 64
- [21] FUOSS, R.M.: *The Conductance of Symmetrical Electrolytes. IV. Hydrodynamic and Osmotic Terms in the Relaxation Field*. *J. Phys. Chem.*, 68:1–8, 1964. Zitiert auf S. 63

- [22] FUOSS, R.M. und L. ONSAGER: *The Conductance of Symmetrical Electrolytes. I. Potential of Total Force.* J. Phys. Chem., 66:1722–1726, 1962. Zitiert auf S. 63
- [23] FUOSS, R.M. und L. ONSAGER: *The Conductance of Symmetrical Electrolytes. II. The Relaxation Field.* J. Phys. Chem., 67:621–628, 1963. Zitiert auf S. 63
- [24] FUOSS, R.M. und L. ONSAGER: *The Conductance of Symmetrical Electrolytes. III. Electrophoresis.* J. Phys. Chem., 67:628–632, 1963. Zitiert auf S. 63
- [25] FUOSS, R.M., L. ONSAGER und J.F. SKINNER: *The Conductance of Symmetrical Electrolytes. V. The Conductance Equation.* J. Phys. Chem., 69:2581–2594, 1965. Zitiert auf S. 63
- [26] GARSIDE, J. und S.J. JANCIC: *Growth and dissolution of potash alum crystals in the subsieve size range.* AIChE J., 22:887–894, 1976. Zitiert auf S. 92
- [27] GARSIDE, J., V.R. PHILLIPS und M.B. SHAH: *On size-dependent crystal growth.* Ind. Eng. Chem. Fund., 15(3):230–233, 1976. Zitiert auf S. 92
- [28] GEORGIEVA, P., M.J. MEIRELES und S. FEYO DE AZEVEDO: *Knowledge-based hybrid modelling of a batch crystallisation when accounting for nucleation, growth and agglomeration phenomena.* Chem. Eng. Sci., 58:3699–3713, 2003. Zitiert auf S. 4
- [29] GMEHLING, J., T.F. ANDERSON und J.M. PRAUSNITZ: *Solid-liquid equilibria using UNIFAC.* Ind. Eng. Chem. Fund., 17:269–273, 1978. Zitiert auf S. 176
- [30] GROSCH, R. und H. BRIESEN: *Getting Started with Parsival.* Technischer Bericht, Computing in Technology GmbH, RWTH Aachen, 2004. Zitiert auf S. 20, 21, 22, 24, 98
- [31] GUPTA, B.S. und S. IBRAHIM: *Mixing and Crystallization.* Kluwer Academic Publishers, Norwell, 2000. Zitiert auf S. 8
- [32] HANKE-BOURGEOIS, M.: *Grundlagen der Numerischen Mathematik und des Wissenschaftlichen Rechnens.* Teubner, Stuttgart, 2002. Zitiert auf S. 102
- [33] HARNBY, N., M.F. EDWARDS und A.W. NIENOW: *Mixing in the Process Industries.* Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001. Zitiert auf S. 168



- [34] HARTEL, R.W. und A.D. RANDOLPH: *Mechanisms and kinetic modeling of calcium oxalate crystal aggregation in a urinelike liquor*. AIChE J., 32(7):1186–1195, 1986. Zitiert auf S. 95
- [35] HEISERER, D.: *Genetic Algorithm Toolbox*. GNU Octave Quellcode, <http://velveeta.che.wisc.edu/octave/lists/archive//octave-sources.1999/msg00023.html>, 1999. Zitiert auf S. 65
- [36] HILL, P.J. und K.M. NG: *New discretization procedure for the breakage equation*. AIChE J., 41:1204–1216, 1995. Zitiert auf S. 97
- [37] HILL, P.L. und K.M. NG: *Statistics of multiple particle breakage*. AIChE J., 42(6):1600–1611, 1996. Zitiert auf S. 97
- [38] HINDS, W.C.: *Aerosol Technology*. John Wiley and Sons, New York, 1999. Zitiert auf S. 74
- [39] HOOK, A. VAN: *Crystallization: Theory and Practice*. Reinhold Publishing, New York, 1961. Zitiert auf S. 21
- [40] HUBER, M.: *Wissenswertes über die pH-Messung*. Broschüre, <http://www.schottinstruments.com/produkte-anwendungen/labor-elektroden/anwendungen/ph-messung/>, 2008. Zitiert auf S. 69
- [41] HUDDAR, M.M.: *To Study the Growth Kinetics of KDP in Polyol-Water Mixtures*. Masters Thesis, Brandenburgische Technische Universität, Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik, 2006. Zitiert auf S. 46, 80, 164
- [42] JACOB, H.G.: *Rechnergestützte Optimierung statischer und dynamischer Systeme*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1982. Zitiert auf S. 65
- [43] JOSHI, M.S. und A. ANTONY: *Nucleation in supersaturated potassium dihydrogen orthophosphate solutions*. J. Cryst. Growth, 46:7–9, 1979. Zitiert auf S. 113, 121, 185
- [44] KLEPPMANN, W.: *Taschenbuch Versuchsplanung*. Hanser Verlag, München, 2003. Zitiert auf S. 103
- [45] LEPPKES, R.: *Polyurethane - Werkstoff mit vielen Gesichtern*. Die Bibliothek der Technik (Band 91). Verlag Moderne Industrie, 2002. Zitiert auf S. 15
- [46] MACHEFER, S.: *Modellierung und Optimierung von Polyolneutralisationsprozessen mittels anorganischer Säuren*. Interner Bericht, BASF Schwarzheide GmbH, 2003. Zitiert auf S. 8

- [47] MACHEFER, S.: *Parameterstudie zur Polyolneutralisation im kleinen Maßstab*. Interner Bericht, BASF Ludwigshafen AG, 2006. Zitiert auf S. 17, 128, 134
- [48] MACHEFER, S.: *Modellierung und Optimierung von Polyolneutralisationsprozessen*. Projekt-Abschlussbericht, BASF Ludwigshafen AG, 2007. Zitiert auf S. 58, 62, 68, 81
- [49] MACHEFER, S., M.M. HUDDAR und K. SCHNITZLEIN: *Effect of polymer admixtures on the growth habit of ionic crystals. Study on crystal growth kinetics of potassium dihydrogen phosphate in polyol/water mixtures*. submitted to J. Cryst. Growth, 2008. Zitiert auf S. , 14, 27, 37, 45, 49, 73, 89, 100, 108, 113, 136
- [50] MACHEFER, S. und K. SCHNITZLEIN: *Ideal mixing rules for the viscosity of complex polymer/solvent mixtures. Assessment of segment-fraction approximations*. Ind. Eng. Chem. Res., 47:7293–7300, 2006. Zitiert auf S. , 14, 27, 31, 49, 64, 136
- [51] MACHEFER, S. und K. SCHNITZLEIN: *Relevanz eines informationstheoretischen Preprocessings bei der Prozessmodellierung mit Neuronalen Netzen*. Chem. Ing. Techn., 78(1+2):56–63, 2006. Zitiert auf S. 2, 5, 135
- [52] MACHEFER, S. und K. SCHNITZLEIN: *Inline concentration monitoring of binary liquid mixtures in the presence of a dispersed gas phase with a modified speed of sound immersion probe*. Chem. Eng. Technol., 30(10):1381–1390, 2007. Zitiert auf S. , 50, 51, 58, 83, 136
- [53] MACHEFER, S. und K. SCHNITZLEIN: *Simple determination of segment numbers for complex polymer-solvent systems*. Chem. Eng. Technol., 30(2):193–201, 2007. Zitiert auf S. , 14, 27, 28, 49, 64, 136
- [54] MACHEFER, S. und K. SCHNITZLEIN: *Experimental study on the effect of polyol admixtures on the interfacial surface tension of potassium dihydrogen phosphate in aqueous solutions. Induction time experiments versus drop shape analysis*. submitted to Ind. Eng. Chem. Res., 2008. Zitiert auf S. , 14, 27, 40, 49, 113, 136, 185
- [55] MACHEFER, S. und K. SCHNITZLEIN: *Modeling the mean ionic activity coefficient of inorganic salts in complex polymer/water-mixtures. Application of the segment eNRTL-model*. Ind. Eng. Chem. Res., 47:231–242, 2008. Zitiert auf S. , 14, 27, 34, 49, 64, 65, 88, 136
- [56] MACHEFER, S. und K. SCHNITZLEIN: *Surface specific mixing rule for ionic diffusion coefficients at infinite dilution in polymer/water mixtures*.

- Chem. Eng. Technol., Seite im Druck, 2008. Zitiert auf S. , 14, 27, 38, 49, 65, 88, 114, 136
- [57] MACHEFER, S., K. SCHNITZLEIN und S. PAPADOKONSTANTAKIS: *Prozessmodellierung mit Neuronalen Netzen: Bedeutung des Daten-Preprocessing*. Chem. Ing. Techn., 76(9):1357, 2004. Zitiert auf S. 2, 5, 135
- [58] MERSMANN, A.: *Calculation of interfacial tensions*. J. Cryst. Growth, 102:841–847, 1990. Zitiert auf S. 43
- [59] MERSMANN, A.: *Crystallization Technology Handbook*. Marcel Dekker, New York, 2001. Zitiert auf S. 1, 9, 20, 21, 40, 92, 93, 95, 96, 115, 184
- [60] MERSMANN, A., K. BARTOSCH, B. BRAUN, A. ELBLE und C. HEYER: *Möglichkeiten einer vorhersagenden Abschätzung der Kristallisationskinetik*. Chem. Ing. Techn., 72(1+2):17–30, 2000. Zitiert auf S. 95
- [61] MEYER, R.J., F.PETERS, L. GMELIN, E.H.E. PIETSCH und M. BECKE-GOEHRING: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System-Nr. 22. Kalium*. Verlag Chemie, 1953. Zitiert auf S. 160
- [62] MOLGA, E. und R. CHERBANSKI: *Hybrid first-principle-neural-network approach to modeling of the liquid-liquid reacting system*. Chem. Eng. Sci., 54:2467–2473, 1999. Zitiert auf S. 4
- [63] MOTZ, S., A. MITROVIC und E.D. GILLES: *Comparison of numerical methods for the simulation of dispersed phase systems*. Chem. Eng. Sci., 57:4329–4344, 2002. Zitiert auf S. 25
- [64] MULLIN, J.W.: *Crystallization*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001. Zitiert auf S. 1, 40
- [65] MYDLARZ, J.: *Empirical size-dependent growth rate models*. Collect. Czech. Chem. Commun., 57:309–325, 1992. Zitiert auf S. 92
- [66] MYERSON, A.S.: *Handbook of Industrial Crystallization*. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002. Zitiert auf S. 1, 23, 40, 144
- [67] NIELSEN, A.E.: *Kinetics of Precipitation*. Pergamon Press, Oxford, 1964. Zitiert auf S. 40, 80, 87, 92
- [68] NIELSEN, A.E.: *Electrolyte crystal growth mechanisms*. J. Cryst. Growth, 67:289–310, 1984. Zitiert auf S. 100, 114
- [69] NYVLT, J., O. SÖHNEL, M. MATUCHOVA und M. BROUL: *The Kinetics of Industrial Crystallization*. Elsevier Science, Amsterdam, 1985. Zitiert auf S. 1, 9

- [70] PAPADOKONSTANTAKIS, S., S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN und A.I. LYGEROS: *Variable selection and data pre-processing in NN modelling of complex chemical processes*. Comp. Chem. Eng., Seiten 1647–1659, 2005. Zitiert auf S. 2, 3, 5, 8, 135
- [71] PAPOULIS, A. und S.U.PILLAI: *Probability, Random Variables, and Stochastic Processes*. McGraw-Hill Publishing Co., 2002. Zitiert auf S. 75
- [72] PATNAIK, P.: *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill, New York, 2002. Zitiert auf S. 160
- [73] PERES, J., R. OLIVEIRA und S. FEYO DE AZEVEDO: *Knowledge based modular networks for process modelling and control*. Comp. Chem. Eng., 25:783–791, 2001. Zitiert auf S. 3
- [74] PSICHOGIOS, D.C. und L.H. UNGAR: *A hybrid neural networks - first principles approach to process modeling*. AIChE J., 38(10):1499–1511, 1992. Zitiert auf S. 3
- [75] RAMKRISHNA, D.: *Population Balances*. Academic Press, San Diego, 2000. Zitiert auf S. 9
- [76] RASHIN, A.A. und B. HONIG: *Reevaluation of the Born Model of Ion Hydration*. J. Phys. Chem., 89:5588–5593, 1985. Zitiert auf S. 65
- [77] REDLICH, O. und A.T. KISTER: *Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions*. Ind. Eng. Chem., 40:345–348, 1946. Zitiert auf S. 176
- [78] RIEBEL, U.: *Grundlagen der Verfahrenstechnik - Mechanische Verfahrenstechnik*. Vorlesungsmanuskript, Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik, BTU Cottbus, 1999. Zitiert auf S. 75, 107, 115
- [79] RIEBEL, U., U.ZIETZMANN und F. LÖFFLER: *Mechanische Beanspruchung suspendierter Partikeln am Leitrohr-Propellerrührer*. Chem. Ing. Techn., 59:436–437, 1987. Zitiert auf S. 184
- [80] ROBINSON, R.A. und R.H. STOKES: *Electrolyte Solutions*. Dover Publications, Minneola, 2002. Zitiert auf S. 63, 65
- [81] ROETHELE, S.: *Laser diffraction: Millenium link for particle size analysis*. In: *Pharmaceutical Manufacturing International 2000*, 2000. Zitiert auf S. 74
- [82] SCHWIDDER, S., S. MACHEFER und K. SCHNITZLEIN: *Konzentrationsmonitoring bei Gas/Flüssig-Reaktionen mittels einer modifizierten Schallgeschwindigkeits-Sonde*. Chem. Ing. Techn., 80(3):389–392, 2008. Zitiert auf S. 58, 136

- [83] TARCA, L.A., B.P.A. GRANDJEAN und F. LARACHI: *Artificial neural network meta models to enhance the prediction and consistency of multiphase reactor correlations*. Ind. Eng. Chem. Res., 42:1707–1712, 2003. Zitiert auf S. 3
- [84] THOMPSON, M.L. und M.A. KRAMER: *Modeling chemical processes using prior knowledge and neural networks*. AIChE J., 40(8):1328–1340, 1994. Zitiert auf S. 3
- [85] TIAN, Y., J. ZHANG und J. MORRIS: *Modeling and optimal control of a batch polymerization reactor using a hybrid stacked recurrent neural network model*. Ind. Eng. Chem. Res., 40:4525–4535, 2001. Zitiert auf S. 3
- [86] TITZ-SARGUT, S. und J. ULRICH: *Application of a protected ultrasound sensor for the determination of the width of the metastable zone*. Chem. Eng. Process., 42:841–846, 2003. Zitiert auf S. 63
- [87] TOLMAN, R.C.: *The effect of drop-size on surface tension*. J. Chem. Phys., 17:333–337, 1948. Zitiert auf S. 21
- [88] TORBACKE, M. und A.C. RASMUSON: *Influence of different scales of mixing in reaction crystallization*. Chem. Eng. Sci., 56:2459–2473, 2001. Zitiert auf S. 8
- [89] TSEN, A.Y.D., S.S. JANG, D.S.H. WONG und B. JOSEPH: *Predictive control of quality in batch polymerization using hybrid ANN models*. AIChE J., 42(2):455–465, 1996. Zitiert auf S. 3
- [90] ULRICH, J. und J. HEINRICH: *Reaktivkristallisation*. Chem. Ing. Techn., 77(10):1759–1772, 2005. Zitiert auf S. 8, 137
- [91] VOGEL, C.: *Keimbildungskinetik im System  $KH_2PO_4$ /Polyol/Wasser*. Diplomarbeit, Brandenburgische Technische Universität, Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik, 2004. Zitiert auf S. 41, 63, 113
- [92] WEY, J.S. und J.P. TERWILLIGER: *On size-dependent crystal growth rates*. AIChE J., 20(6):1219–1221, 1974. Zitiert auf S. 92
- [93] WULKOW, M.: *Parsival - Simulation Package for Particle Balances*. Computing in Technology GmbH, 2001. Zitiert auf S. 20, 21, 23, 86, 106
- [94] WULKOW, M., A. GERSTLAUER und U. NIEKEN: *Modeling and simulation of crystallization processes using Parsival*. Chem. Eng. Sci., 56:2575–2588, 2001. Zitiert auf S. 25, 26, 174

- [95] ZAUNER, R.: *Scale-Up of Precipitation Processes*. Doktorarbeit, Ramsey Memorial Laboratory of Chemical Engineering, University College London, 1999. Zitiert auf S. 8, 115, 116, 137
- [96] ZAUNER, R. und A.G. JONES: *Determination of nucleation, growth, agglomeration and disruption kinetics from experimental precipitation data: The calcium oxalate system*. Chem. Eng. Sci., 55:4219–4232, 2000. Zitiert auf S. 98
- [97] ZAUNER, R. und A.G. JONES: *On the influence of mixing on crystal precipitation processes - application of the segregated feed model*. Chem. Eng. Sci., 57:821–831, 2002. Zitiert auf S. 137

# ANHANG

## PHOSPHATE

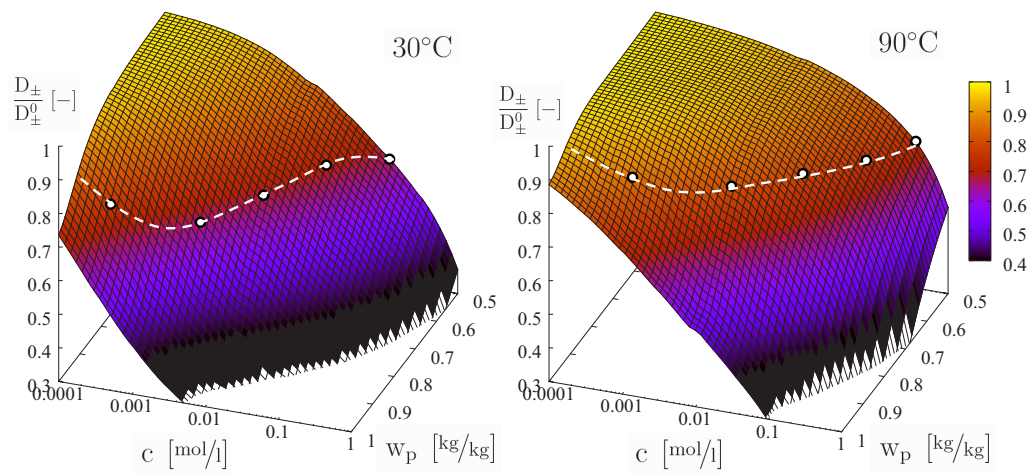
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		
<i>Hydrat</i> (Temperaturbereich)	·0 H <sub>2</sub> O	·6 H <sub>2</sub> O −12 ... 14°C	·3 H <sub>2</sub> O 14 ... 48°C	·0 H <sub>2</sub> O > 48°C
<i>Löslichkeit</i> [g/kg(H <sub>2</sub> O)]	150 (0°C) ... 810 (90°C)	580(−12°C) ... 1500(14°C)	1500(14°C) ... 2400(48°C)	2400(48°C) ... 2800(90°C)
<i>Hygroskopie</i>	keine	stark	stark	stark
<i>Morphologie</i>	prismatisch- bipyramidal	amorph, Plätt- chen, Nadeln <sup>a</sup>	monoklin (Prismen, Nadeln)	k. A.
<i>Löslichkeit in Alkoholen</i>	schlecht	sehr gut	sehr gut	sehr gut
	<sup>a</sup> : verschiedene, teils widersprüchliche Angaben			
	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			
<i>Hydrat</i> (Temperaturbereich)	·7 H <sub>2</sub> O −10 ... 46°C	·3 H <sub>2</sub> O > 46°C	·0 H <sub>2</sub> O k. A.	
<i>Löslichkeit</i> [g/kg(H <sub>2</sub> O)]	750(−10°C) ... 1700(46°C)	1700(46°C) ... 1800(60°C)	k. A.	
<i>Hygroskopie</i>	stark	stark	stark	
<i>Morphologie</i>	hexagonale Prismen	rechteckige Blättchen	kleine Nadeln	
<i>Löslichkeit in Alkoholen</i>	schlecht	schlecht	schlecht	

Tab. A.1: Kristallisationsrelevante Eigenschaften der Kaliumphosphate [61, 72].



## KRISTALLISATIONSKINETIK

### B.1 Diffusionskoeffizient



*Fig. B.1:* Einfluss der Salzkonzentration und des Polyolanteils auf die Abweichungen vom Zustand unendlicher Verdünnung.  $D_{\pm}$  aus Gl. 2.34,  $D_{\pm}^0$  aus Gl. 2.36. Weiße Punkte: Sättigungszustand.

B.2 Keimbildungsexperimente

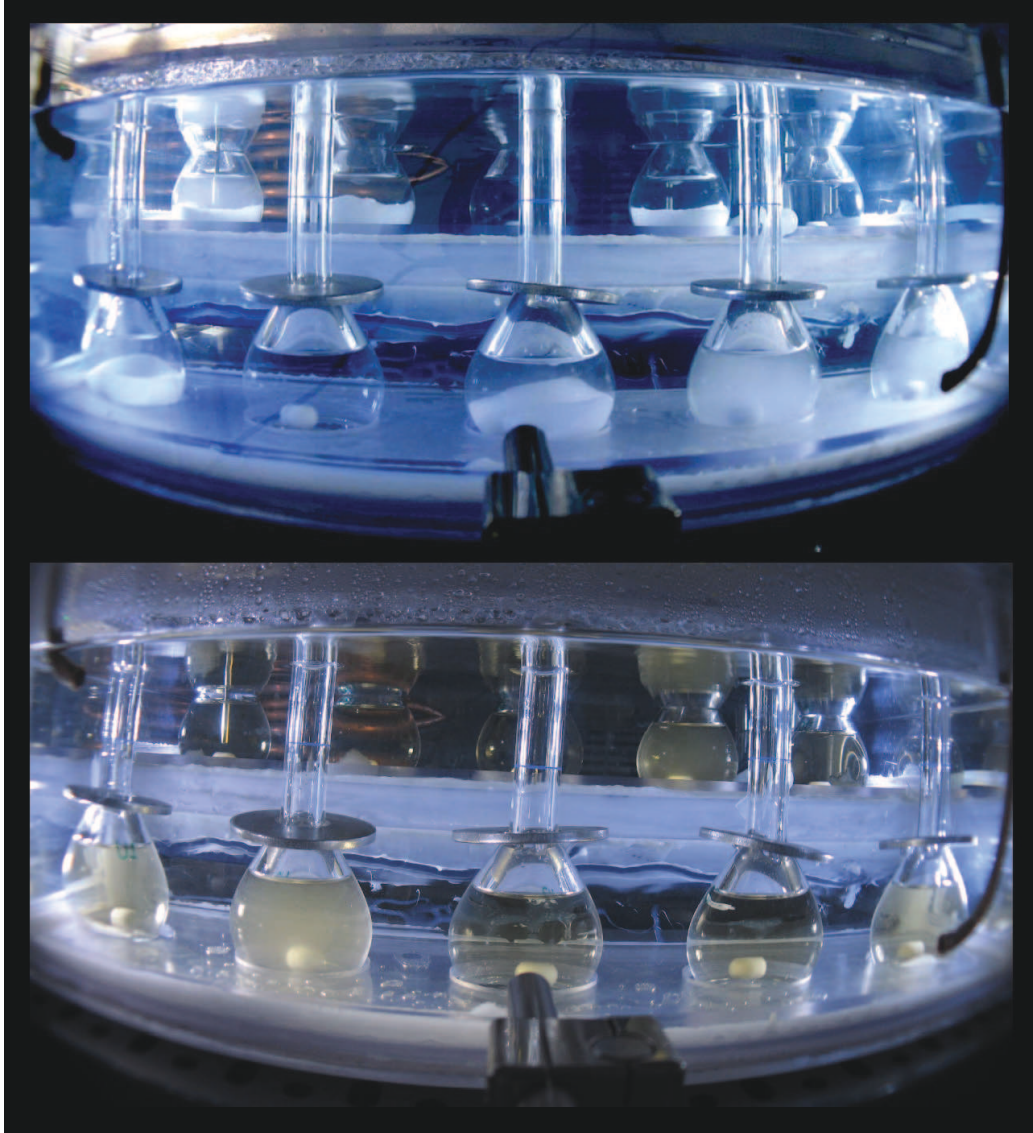


Fig. B.2.1: Momentaufnahmen zweier Induktionszeitversuche zeigen die Kolben vor der Keimbildung (klare Lösung) und nach der Keimbildung (Trübung bzw. Sediment) bei 30°C. Oben: Versuch in reinem Wasser (Übersättigung  $(c - c^*) = 83\text{g/l}$ ). Unten: Gemisch mit 55% Polyol ( $(c - c^*) = 7\text{g/l}$ ).

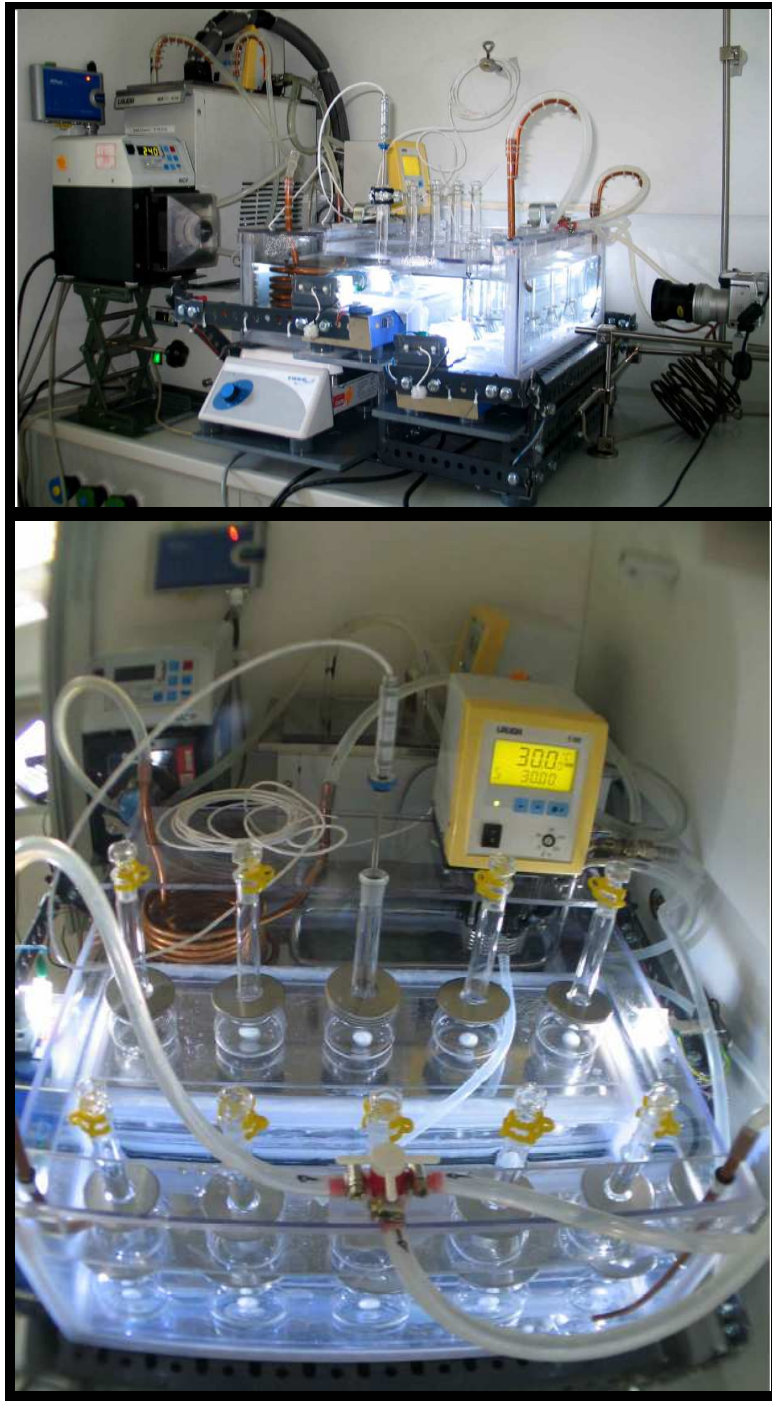


Fig. B.2.2: Maßangefertigte Keimbildungskammer (ca. 40 l) zur Durchführung von Induktionszeitversuchen in zehn gerührten 100ml-Langhalskolben (Mehrstellen-Magnetrührer auf zwei Ebenen). Separat regelbare Kühl- und Heizkreisläufe, homogene Badumwälzung, seitliche Beleuchtung jeder Ebene mit Weißlicht-LEDs. Simultane Erfassung aller Kolben mit Digitalkamera/Semi-Fisheye-Objektiv.



B.3 Wachstumsexperimente

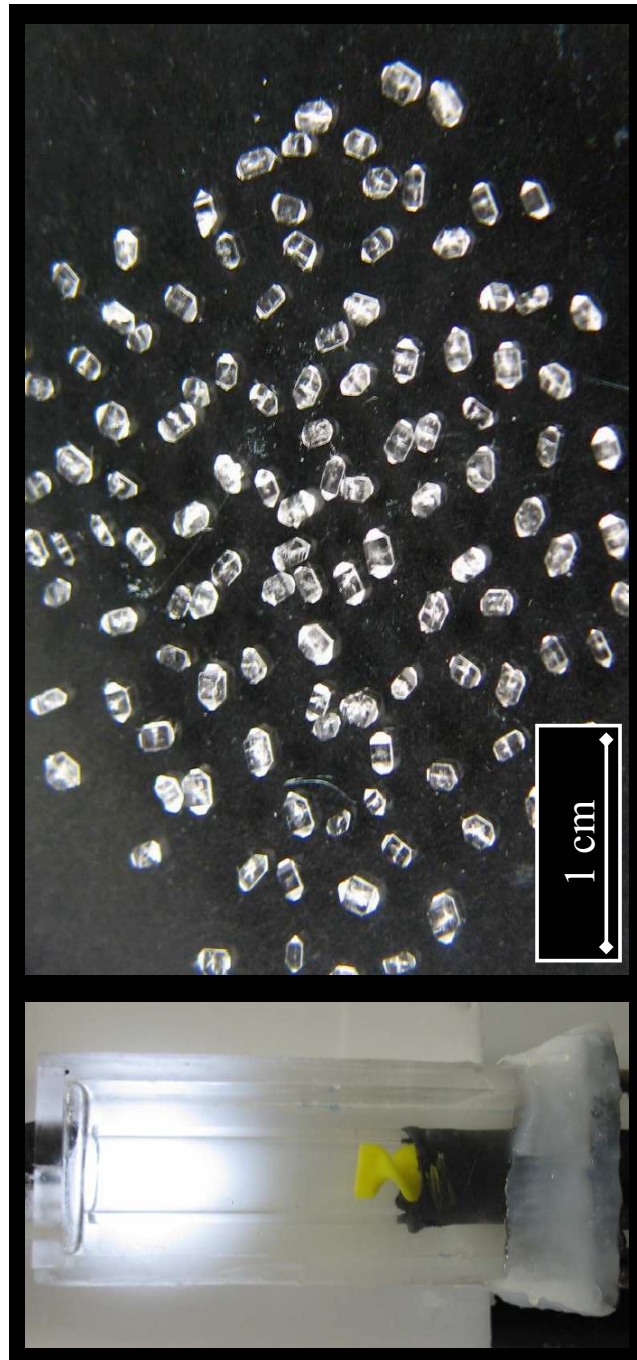


Fig. B.3: Links: Messzelle zur Bestimmung der Wachstumskinetik am Einzelkristall. Rechts: Ausgangskristalle [41].



---

# SCHLAUFENKRISTALLISATOR

---

## *C.1 Versuchsaufbau*

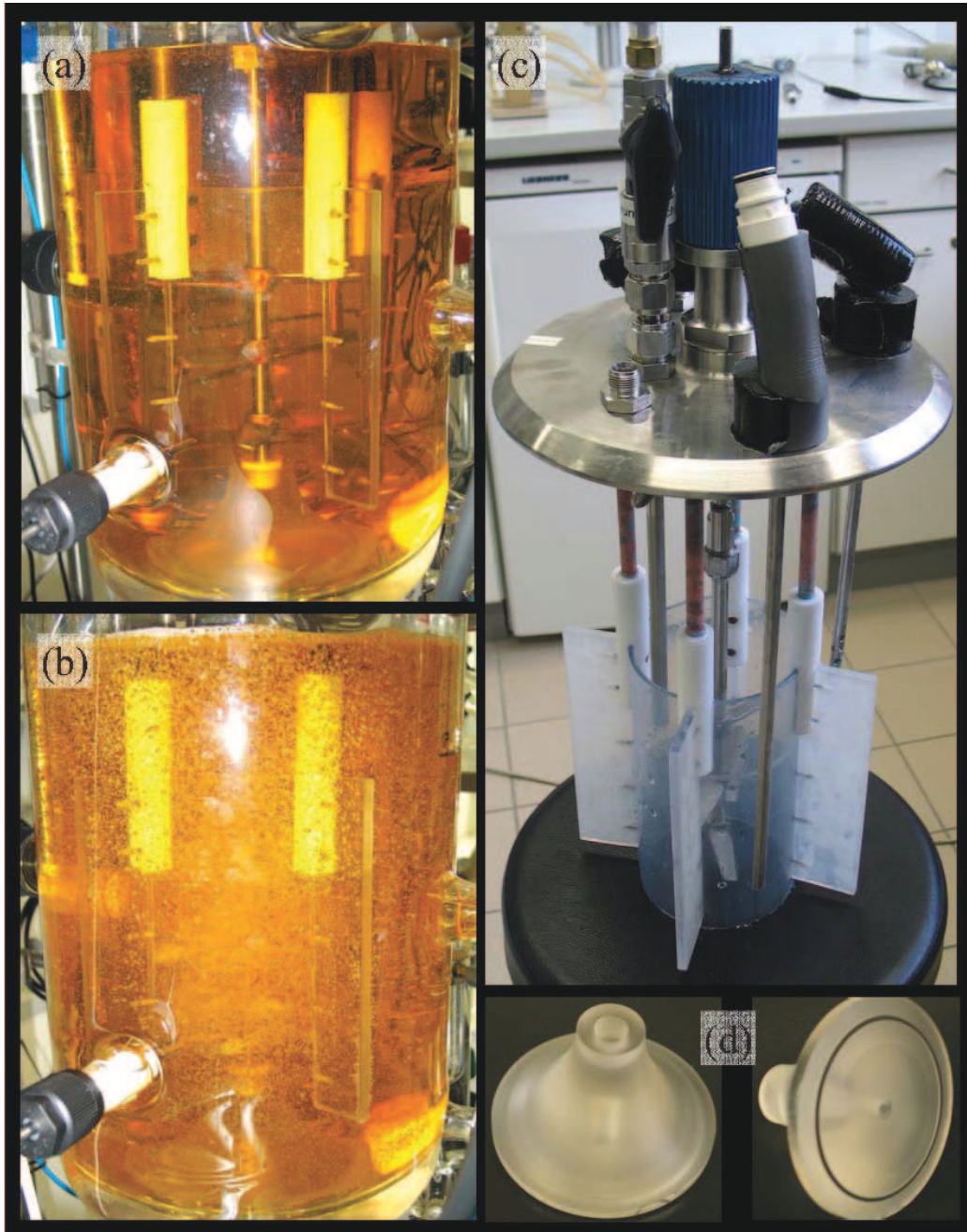


Fig. C.1.1: Schlaufenkristallisator: (a) befüllt mit Polyol/Wasser-Gemisch; (b) dito, siedend; (c) Einbauten als Einhängung in Verbund mit Reaktordeckel; (d) hyperbolischer Bodenkegel.



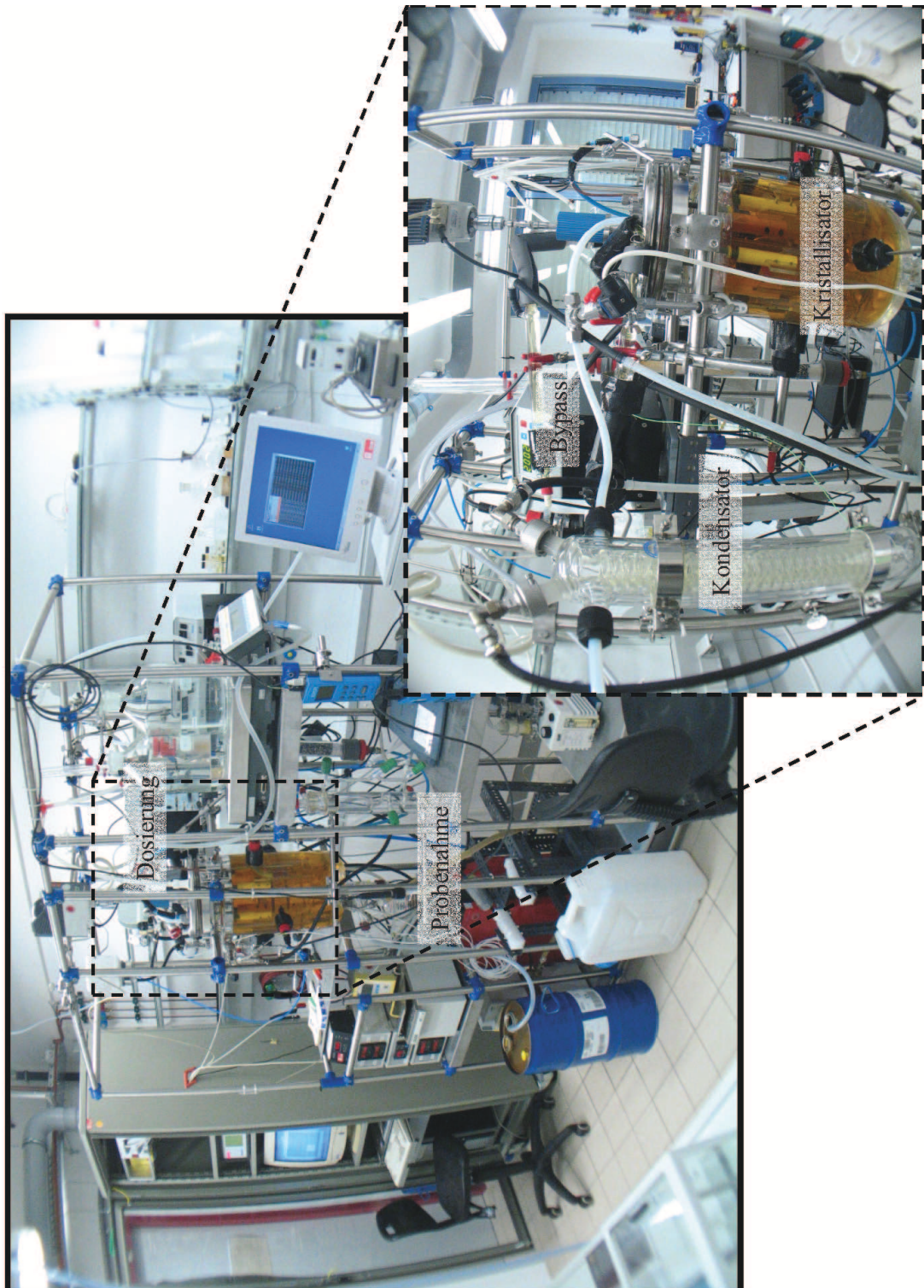


Fig. C.1.2: Versuchsanlage zur Durchführung von Kristallisationsexperimenten (Dosier-, Abkühl- und Abdampfversuche) in einem 101 Schlaufenkristallisator.

C.2 Fluidynamisches Regime

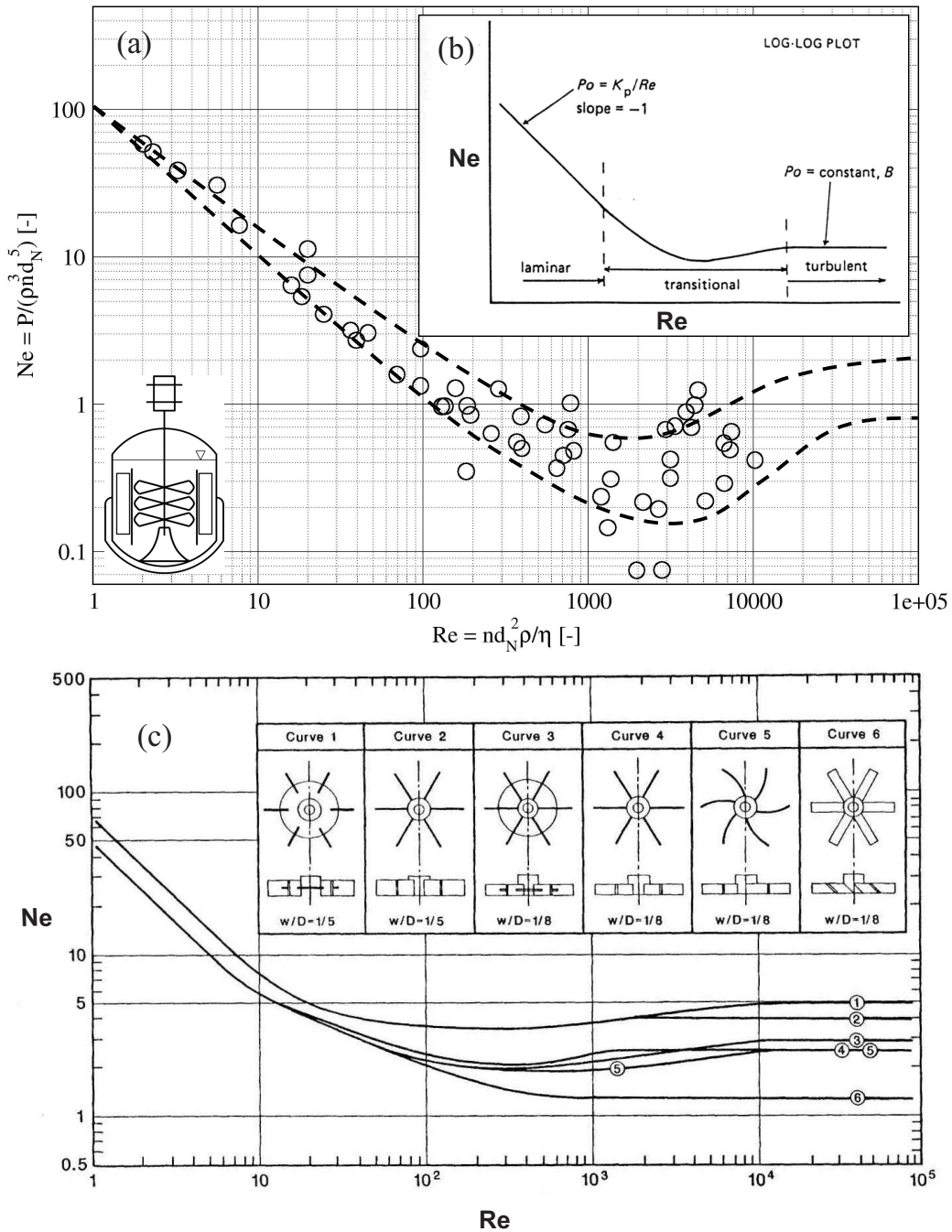


Fig. C.2: (a) Newton-Zahl als Funktion der Reynolds-Zahl für den Schlaufenkristallisor. (b) Charakterisierung der Regime [33]. (c) Zum Vergleich: Messdaten der Literatur für konventionelle Rührkessel [4].



C.3 Modifizierte Schallsonde

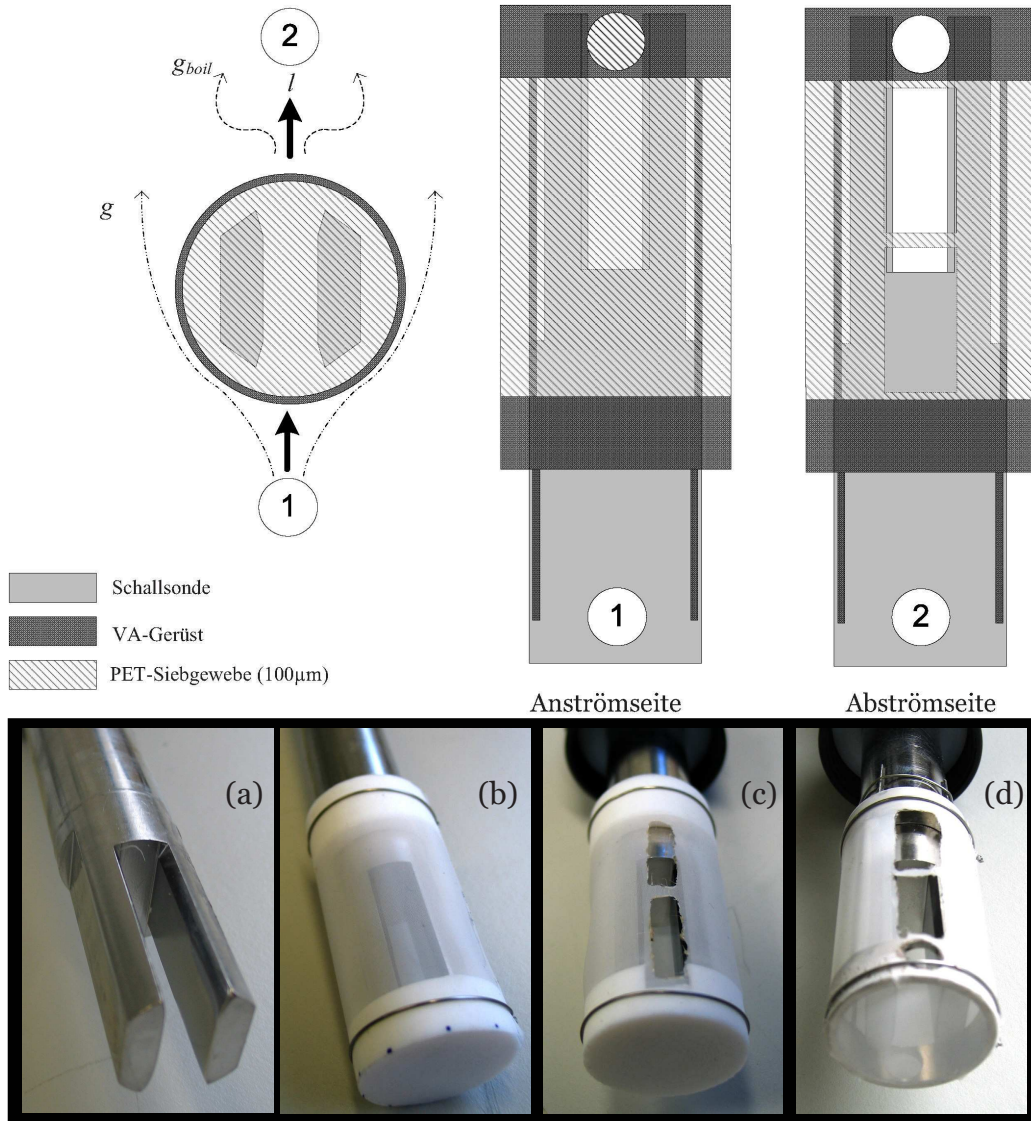


Fig. C.3: Oben: Skizze der modifizierten Schallsonde für Konzentrationsmessung von flüssigen Phasen (l) in Gas/Liquid-Systemen. Abschirmung des Sondenkopfes von dispersen Phasen (g,l). Ablassöffnung für Dampfblasen ( $g_{boil}$ ). Unten: Entwicklungsstufen der modifizierten Schallsonde für Systeme mit dispersen Gasphasen (ohne Feststoff). (a) ohne Modifikation; (b) Polyester-Siebgewebe ( $100\mu\text{m}$ ) auf Teflon-Gerüst; (c) dito, in Abströmrichtung offen (Teflon-Gerüst); (d) verbesserter Wärme- und Stofftransport (mantel- und kopfseitig offenes Stahlgerüst).

## C.4 Versuchsparameter

Versuch	Spezifikation									Dosierung <sup>b</sup>			Rührer <sup>c</sup>			
	w <sub>p</sub> (w <sub>p0</sub> ) <sup>a</sup> [kg/kg]	T [°C]	m <sub>0</sub> [kg]	ρ* [kg/m <sup>3</sup> ]	c* [g/kg]	S <sub>max</sub> <sup>d</sup> [-]	D <sub>±</sub> [μm <sup>2</sup> /s]	α [-]	m <sub>dos</sub> [kg]	t <sub>dos</sub> [min]	Pumpe	n <sub>1</sub> /n <sub>2</sub> [1/min]	η [mPas]	Re <sub>1</sub> /Re <sub>2</sub> [-]	P <sub>1</sub> /P <sub>2</sub> [W]	
<i>Dosierversuche</i>																
1906	0.55 (0.610)	30	10	1092	13.65	2	86.9	0.60	1.18	159	Schlauchp.	350/700	23.9	2663/5326	0.1/0.9	
2106	0.55 (0.610)	30	10	1092	13.65	2	86.9	0.60	1.18	165	Schlauchp.	350/700	23.9	2663/5326	0.1/0.9	
2506	0.55 (0.610)	30	10	1092	13.65	2	86.9	0.60	1.18	157	Schlauchp.	350/700	23.9	2663/5326	0.1/0.9	
2706	0.70 (0.710)	30	10	1101	2.29	2	31.8	0.58	0.171	150	Schlauchp.	450/900	81.5	1013/2026	1.1/4.6	
1207	0.70 (0.713)	40	10	1096	2.92	2	47.5	0.54	0.218	168	Schlauchp.	600/1000	45.4	2414/4023	1.2/3.4	
1007	0.70 (0.716)	50	10	1090	3.66	2	68.1	0.50	0.275	162	Schlauchp.	600/1000	27.5	3960/6606	0.8/2.2	
2409	0.85 (0.854)	50	11	1096	0.23	5	23.9	0.58	0.065	156	Perfusor	500/1000	113.8	803/1605	1.8/7.8	
1809	0.85 (0.857)	70	11	1080	0.354	5	49.6	0.49	0.101	150	Perfusor	500/1000	39.9	2255/4511	0.7/3.1	
2009	0.85 (0.859)	90	11	1063	0.512	5	95.0	0.43	0.140	151	Perfusor	650/1000	17.8	6470/9953	0.6/1.5	
2609	0.85 (0.859)	90	11	1063	0.512	5	95.0	0.43	0.140	151	Perfusor	900/1000	17.8	8958/9953	1.2/1.5	
<i>Abkühlversuche</i>																
2006	0.55	70	10	1083	31.24 <sup>e</sup>	2	240	0.37			(Beginn)	350	5.4	11700	0.1	
	0.55	30	10	1053	13.65		86.9	0.60			(Ende)	700	23.9	5326	0.9	
2206	0.55	70	10	1083	31.24 <sup>e</sup>	2	240	0.37			(Beginn)	350	5.4	11700	0.1	
	0.55	30	10	1053	13.65		86.9	0.60			(Ende)	700	23.9	5326	0.9	
2606	0.55	70	10	1083	31.24 <sup>e</sup>	2	240	0.37			(Beginn)	350	5.4	11700	0.1	
	0.55	30	10	1053	13.65		86.9	0.60			(Ende)	700	23.9	5326	0.9	
<i>Abdampfersuch</i>																
0210	0.71	95	12	1058	7.5 <sup>e</sup>	200	278	0.48			(Beginn)	700	5.4	25000	0.23	
	0.955	105	9	1053	0.034		72.5	0.62			(Ende)	700	25	5000	1.0	

<sup>a</sup>: Bedingungen zu Beginn des Experimentes (Index 0)

<sup>b</sup>: Wässrige KDP-Lösung mit c<sub>dos</sub> = 205.1g/kg und ρ<sub>dos</sub> = 1130kg/m<sup>3</sup> (25°C)

<sup>c</sup>: Dosier-/Nachrührphase (Index 1) bzw. Intensivrührphase (Index 2)

<sup>d</sup>: Hypothetisch maximale Übersättigung (ohne Kristallisation)

<sup>e</sup>: Startbedingungen im LLE-Gebiet

Tab. C.4.1: Experimente im Schlaufenkristallisator - Versuchsparameter

Versuch	Probenahme <sup>f</sup>								Kommentar	
	t <sub>B</sub> <sup>g</sup> [min]	Δt <sub>1</sub> [min]	Δt <sub>2</sub> [min]	Δt <sub>3</sub> [min]	Δt <sub>4</sub> [min]	Δt <sub>5</sub> [min]	t <sub>ges</sub> [min]	pH <sup>i</sup> [-]		K <sub>σ</sub> <sup>h</sup> [1/cm]
<i>Dosierversuche</i>										
1906	43	5	125	185	275	-	318	6.5 - 4.5 - 4.5	0.1	
2106	41	7	126	190	280	-	321	6.5 - 4.5 - 4.5	0.1	
2506	39	7	122	183	273	-	312	7.0 - 5.0 - 5.0	0.1	
2706	98	15	55	125	215	-	313	7.0 - 5.5 - 7.0	0.1	Sedimentation (Einbauten)
1207	75	40	91	141	231	-	306	7.0 - 5.5 - 7.0	0.475	Sedimentation (Einbauten)
1007	70	30	90	160	240	-	310	7.0 - 5.5 - 7.0	0.1	Sedimentation (Einbauten)
2409	70	20	130	180	270	-	340	8.5 - 7.0 - 8.5	0.475	
1809	40	30	105	205	300	-	340	8.0 - 7.0 - 8.0	0.475	
2009	35	30	180	220	310	-	345	8.0 - 7.0 - 8.0	0.475	Sedimentation (Einbauten+Reaktorwand)
2609	35	30	143	208	293	-	328	8.0 - 7.0 - 8.0	0.475	Sedimentation (Einbauten+Reaktorwand)
<i>Abkühlversuche</i>										
2006	89 (38.3 °C, S=1.66)	6	141	-	231	-	320	6.5 - 5.0 - 5.0	0.1	2-Phasen (Beginn)
2206	66 (40.9 °C, S=1.57)	5	140	-	230	-	296	6.5 - 4.5 - 4.5	0.1	2-Phasen (Beginn)
2606	75 (39.3 °C, S=1.62)	6	141	-	231	-	306	6.0 - 5.0 - 5.0	0.1	2-Phasen (Beginn)
<i>Abdampfversuch</i>										
0210	185 ( <sub>p</sub> =0.788, T=102.6 °C, S=3.4)	10	70	145	205	257	390	5.5 - 8.5	0.475	2-Phasen (Beginn), Sedimentation zwischen t <sub>2</sub> und t <sub>3</sub>

<sup>f</sup>: Δt<sub>i</sub>=Zeitlicher Abstand zum Zeitpunkt der Keimbildung (t<sub>B</sub>)

<sup>g</sup>: Bezug: t(S = 1)

<sup>h</sup>: Zellkonstante der zur Messung der Übersättigungsverläufe eingesetzten Leitfähigkeitsmesszelle

<sup>i</sup>: pH (Beginn - S<sub>max</sub> - S<sub>min,G</sub>)

Tab. C.4.2: Experimente im Schlaufenkristallisator - Versuchsparameter (Forts.)

C.5 Abdampfversuch

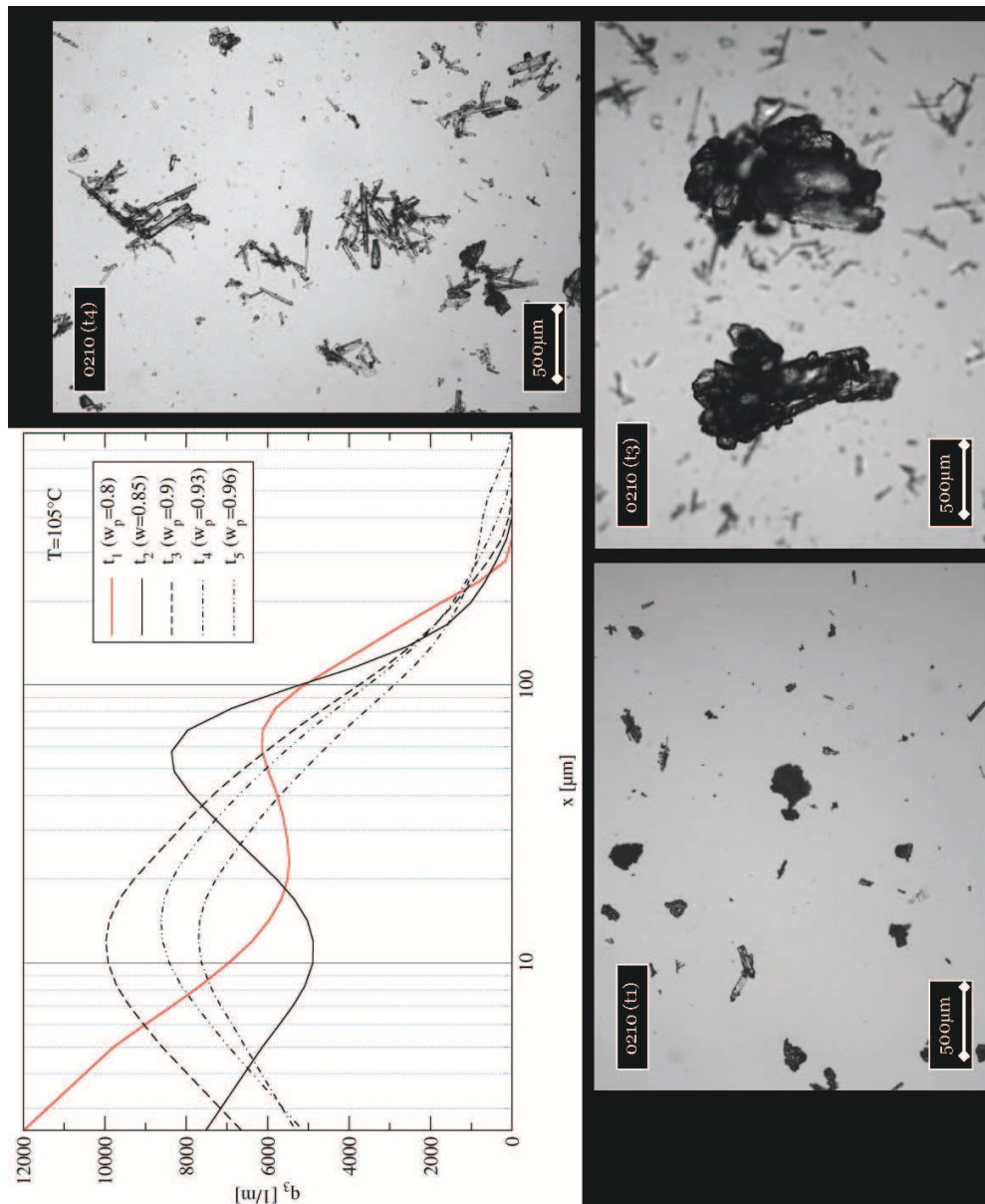


Fig. C.5.1: Kristallgrößenverteilungen des Abdampfversuches sowie Mikroskopaufnahmen für ausgewählte Zeitpunkte (Tab. C.4.1).

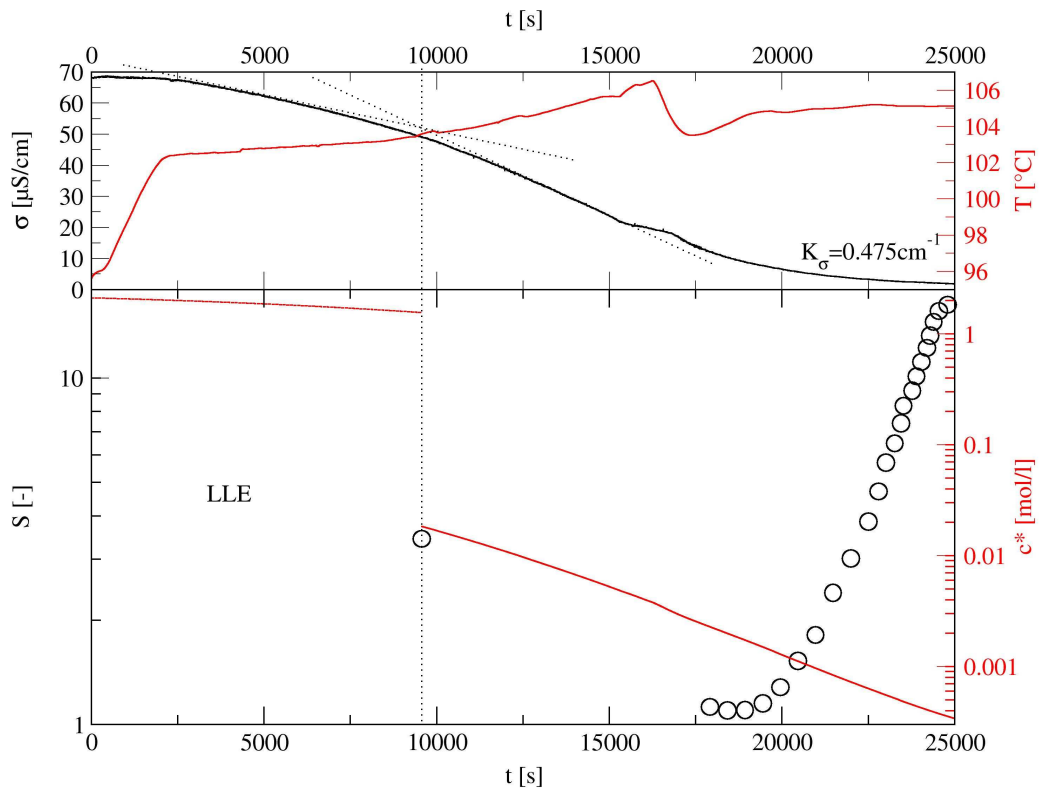


Fig. C.5.2: Typischer Verlauf der Leitfähigkeit und der daraus abgeschätzten Übersättigung für den Abdampfversuch. Unten: Sättigungskonzentration für das LLE-Gebiet (gestrichelt dargestellt) als Löslichkeit in der reinen Wasserphase. Annahme einer instantanen Phasenvereinigung/Keimbildung.

## KRISTALLISATIONSMODELL

### D.1 Numerisches Verfahren zur Lösung der Bilanzgleichungen des Kristallisationsmodells im Simulator PARSIVAL (Adaptives Galerkin h-p Verfahren)

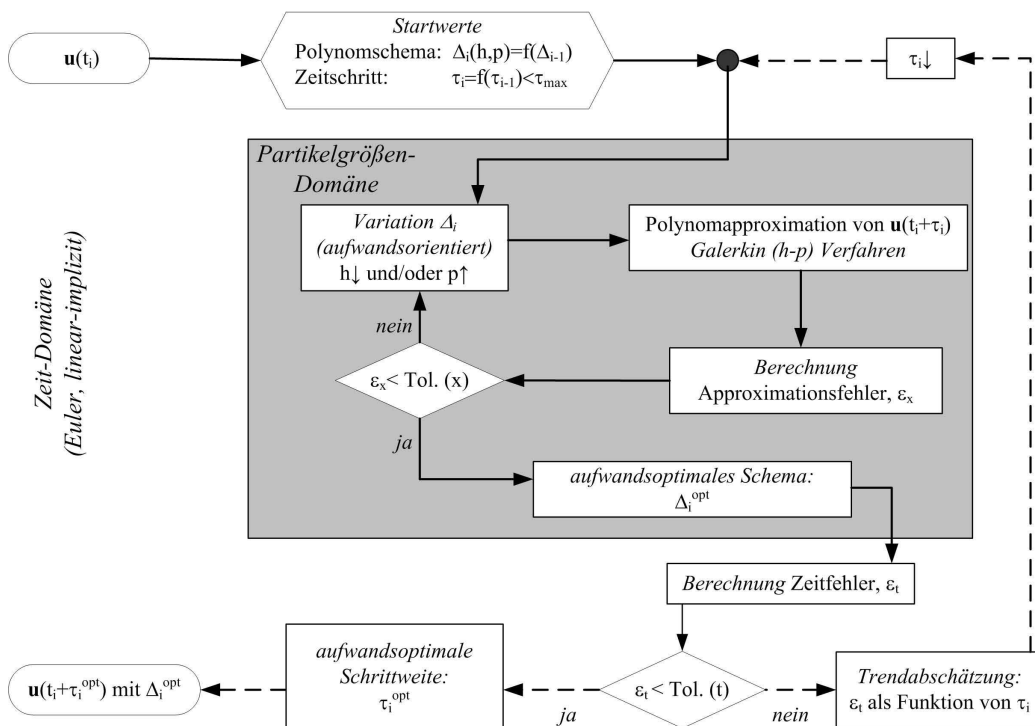


Fig. D.1: Adaptives Galerkin h-p Verfahren zur Berechnung der stationären Bilanzgleichungen für Kristallisationsprozesse (Simulator PARSIVAL.) [94] (Abschn. 2.2.2).

## D.2 Kugelvolumenäquivalentes Wachstum

Gegeben sei ein Kristall mit der Form eines (geraden) Prismas mit den Kantenlängen  $x_{101}$ ,  $x_{100}$  und  $x_{010}$  und dem Volumen:

$$V = \frac{x_{101}^3}{\psi_{101,100}\psi_{101,010}} \quad \text{mit} \quad \psi_{101,100} = \frac{x_{101}}{x_{100}} \quad \text{und} \quad \psi_{101,010} = \frac{x_{101}}{x_{010}} \quad (\text{D.1})$$

mit den Seitenverhältnissen  $\psi_{101,100}$  und  $\psi_{101,010}$ .

Volumengleichheit mit einer Kugel vom Durchmesser  $x_r$  bedingt:

$$\frac{\pi}{6} x_r^3 = \frac{x_{101}^3}{\psi_{101,100}\psi_{101,010}} \Leftrightarrow x_r = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{1}{\psi_{101,100}\psi_{101,010}}} x_{101} \quad (\text{D.2})$$

Volumengleichheit muss auch für jedes zeitliche Volumeninkrement gelten:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\pi}{6} x_r^3 \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\psi_{101,100}\psi_{101,010}} x_{101}^3 \right) \quad (\text{D.3})$$

Für zeitlich lineares Wachstum gilt:

$$x_r = G_r t + x_{r,0} \quad x_{101} = G_{101} t + x_{101,0} \quad (\text{D.4})$$

Gl. D.4 substituiert in Gl. D.3 ergibt dann nach Ableitung (Kettenregel) folgende Bedingung, die es zu erfüllen gilt:

$$3(G_r t + x_{r,0})^2 G_r = \frac{6}{\pi \psi_{101,100}\psi_{101,010}} 3(G_{101} t + x_{101,0})^2 G_{101} \quad (\text{D.5})$$

Es lässt sich zeigen, dass Gl. D.5 für zeitlich konstante Seitenverhältnisse erfüllt ist, wenn gilt:

$$x_{r,0} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{1}{\psi_{101,100}\psi_{101,010}}} x_{101,0} \quad (\text{D.6})$$

sowie

$$\boxed{G_r = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{1}{\psi_{101,100}\psi_{101,010}}} G_{101}} \quad (\text{D.7})$$



### D.3 Empirisches Löslichkeitsmodell

Grundlage ist die physikalische Gleichung für den Temperatureffekt auf den Löslichkeits-Molenbruch  $x^*$  nicht-ionischer Feststoffe [29]:

$$x^* \langle x_w, T \rangle = \exp \left\{ -\frac{\Delta H_f^*}{kT} \left( 1 - \frac{T}{T_f^*} \right) \right\} \frac{1}{\gamma^*} \quad \left( c^* = \frac{x^*}{1-x^*} \frac{\rho}{M} \right) \quad (\text{D.8})$$

mit Schmelztemperatur  $T_f^* = 525\text{K}$  (KDP) sowie *Redlich-Kister* Mischungsregel [77] für (pseudo-) Lösungs-Enthalpie:

$$\Delta H_f^* \langle x_w \rangle = \Delta H_{f,p}^* (1 - x_w) + \Delta H_{f,w}^* x_w + x_w (1 - x_w) \left[ \sum_0^N h_n (2x_w - 1)^n \right] \quad (\text{D.9})$$

und (pseudo-) Aktivitätskoeffizienten:

$$\gamma^* \langle x_w \rangle = \gamma_p^* (1 - x_w) + \gamma_w^* x_w + x_w (1 - x_w) \left[ \sum_0^N g_n (2x_w - 1)^n \right] \quad (\text{D.10})$$

Man beachte, dass die Temperatur ausschließlich in die Ausgangsgleichung D.8 einfließt.

Parameteranpassung an (modellgenerierte) Daten zweier Bereiche ergibt:

	$w_p = 0.4 \dots 0.6$	$w_p = 0.7 \dots 1$		$w_p = 0.4 \dots 0.6$	$w_p = 0.7 \dots 1$
	$T = 30 - 100^\circ\text{C}$			$T = 30 - 100^\circ\text{C}$	
$\Delta H_{f,w}^*$	$1.459 \times 10^4$	$1.576 \times 10^4$	$\gamma_w^*$	$4.583 \times 10^0$	$0.215 \times 10^3$
$\Delta H_{f,p}^*$	$1.952 \times 10^4$	$2.168 \times 10^4$	$\gamma_p^*$	$5.265 \times 10^3$	$4.346 \times 10^3$
$h_0$	$-8.303 \times 10^4$	$6.719 \times 10^3$	$g_0$	$-4.608 \times 10^3$	$3.752 \times 10^3$
$h_1$	$1.663 \times 10^5$	$4.184 \times 10^3$	$g_1$	$-7.313 \times 10^2$	$-5.390 \times 10^3$
$h_2$	0	$6.798 \times 10^2$	$g_2$	0	$-8.317 \times 10^3$
$h_3$	0	$1.189 \times 10^3$	$g_3$	0	$-2.236 \times 10^3$
$h_4$	0	$1.139 \times 10^4$	$g_4$	0	$2.638 \times 10^3$
$h_5$	0	$1.027 \times 10^4$			

Tab. D.3: Parameter des empirischen Löslichkeitsmodells

### D.4 Empirisches Diffusionskoeffizientenmodell

Korrektur der Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (Gl. 2.36):

$$D_{\pm}\langle c, w_p, T \rangle = D_{\pm}^0\langle w_p, T \rangle f_D\langle c, w_p, T \rangle \quad (\text{D.11})$$

mit der empirischen Korrekturfunktion ( $c$  [mol/l]):

$$f_D\langle c, w_p, T \rangle = \left( 1 + \alpha c + \beta \exp\{c\} + \gamma \ln(c) + \delta \frac{1}{c} \right)^{-1} \quad (\text{D.12})$$

mit

$$\alpha = \alpha_1(1 - w_p) + \alpha_2, \quad (w_p = 0.4 \dots 0.6) \quad \alpha = \alpha_1 \exp\{\alpha_2(1 - w_p)\}, \quad (w_p = 0.7 \dots 1)$$

$$\beta = \beta_1(1 - w_p) + \beta_2 \quad \gamma = \gamma_1(1 - w_p) + \gamma_2 \quad \delta = \delta_1(1 - w_p) + \delta_2$$

$$\alpha_1 = \alpha_{11}T^2 + \alpha_{12}T + \alpha_{13} \quad \alpha_2 = \alpha_{21}T^2 + \alpha_{22}T + \alpha_{23}$$

$$\beta_1 = \beta_{11}T + \beta_{12} \quad \beta_2 = \beta_{21}T + \beta_{22}$$

$$\gamma_1 = \gamma_{11}T + \gamma_{12} \quad \gamma_2 = \gamma_{21}T + \gamma_{22}$$

$$\delta_1 = \delta_{11}T + \delta_{12} \quad \delta_2 = \delta_{21}T + \delta_{22}$$

Parameteranpassung an (modellgenerierte) Daten zweier Bereiche ergibt:

	w <sub>p</sub> = 0.4 ... 0.6	w <sub>p</sub> = 0.7 ... 1		w <sub>p</sub> = 0.4 ... 0.6	w <sub>p</sub> = 0.7 ... 1
	T = 30 – 130°C			T = 30 – 130°C	
$\alpha_{11}$	$-1.939 \times 10^{-1}$	$4.770 \times 10^{-2}$	$\gamma_{11}$	$4.234 \times 10^{-2}$	$1.208 \times 10^{-2}$
$\alpha_{12}$	$7.475 \times 10^1$	$-3.630 \times 10^1$	$\gamma_{12}$	$-1.661 \times 10^1$	$-4.698 \times 10^0$
$\alpha_{13}$	0	$6.998 \times 10^3$	$\gamma_{21}$	$-2.399 \times 10^{-2}$	$-4.819 \times 10^{-3}$
$\alpha_{21}$	$1.107 \times 10^{-1}$	$-1.100 \times 10^{-3}$	$\gamma_{22}$	$9.416 \times 10^0$	$1.888 \times 10^0$
$\alpha_{22}$	$-4.244 \times 10^1$	$8.182 \times 10^{-1}$	$\delta_{11}$	$2.854 \times 10^{-3}$	0
$\alpha_{23}$	0	$-1.758 \times 10^2$	$\delta_{12}$	$-1.114 \times 10^0$	0
$\beta_{11}$	$9.886 \times 10^{-2}$	$1.342 \times 10^{-1}$	$\delta_{21}$	$-1.488 \times 10^{-3}$	$-5.500 \times 10^{-8}$
$\beta_{12}$	$-3.860 \times 10^1$	$-5.202 \times 10^1$	$\delta_{22}$	$5.820 \times 10^{-1}$	$2.219 \times 10^{-5}$
$\beta_{21}$	$-6.076 \times 10^{-2}$	$-5.013 \times 10^{-2}$			
$\beta_{22}$	$2.375 \times 10^1$	$1.956 \times 10^1$			

Tab. D.4: Parameter des empirischen Diffusionskoeffizientenmodells

*Bemerkung:* Die Modellfehler der empirischen Anpassungsgleichungen für die Löslichkeit und den Diffusionskoeffizienten sind im Vergleich zum experimentellen Fehler der zu Grunde liegenden Messdaten vernachlässigbar (Abschn. 2.3.3, 2.3.4).

D.5 Partikelprozesse - Mechanismen kleiner Partikeln

	Mechanismus	Parameter
Szenario 2a	Gl. 4.6, 4.7	$n_{\text{ost}} = 2, k_{\text{ost}}^0 = 0.1^1/\text{s}, k_a \sigma_{\text{cl}} = 0.9\text{N}/\text{m}$
Szenario 2b	Gl. 4.8	$n_G = 2, x_t = 1 \times 10^{-5}\text{m}$
Szenario 2c	Gl. 4.9	$W_{\text{eff}} = 1$
Szenario 2d	Gl. 4.8, 4.9	$n_G = 2, x_t = 1 \times 10^{-5}\text{m}, W_{\text{eff}} = 1$

Tab. D.5: Parameterszenarien für Ostwald-Reifung, größenabhängiges Wachstum und perikinetische Agglomeration (Basis: Szenario 2 mit  $\tilde{w}_p = 0$ ).

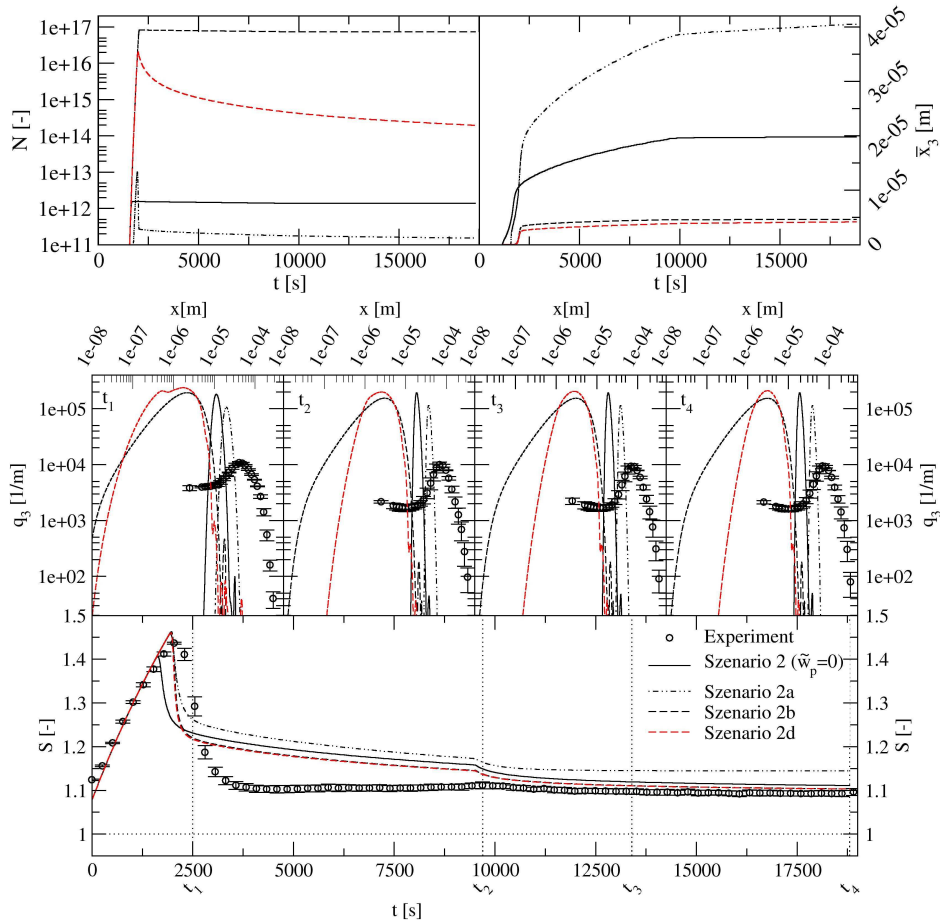


Fig. D.1: Simulationsergebnisse für den Referenz-Dosierversuch ( $w_p = 0.55$  und  $T = 30^\circ\text{C}$ ) bei Prozessen kleiner Partikeln (Szenarien gemäß Tab. D.5). Oben: Charakteristische Prozessvariablen. Unten: Übersättigungsverlauf und Volumendichteverteilungen für Simulation und Experiment.

D.6 Partikelprozesse - Orthokinetische Agglomeration

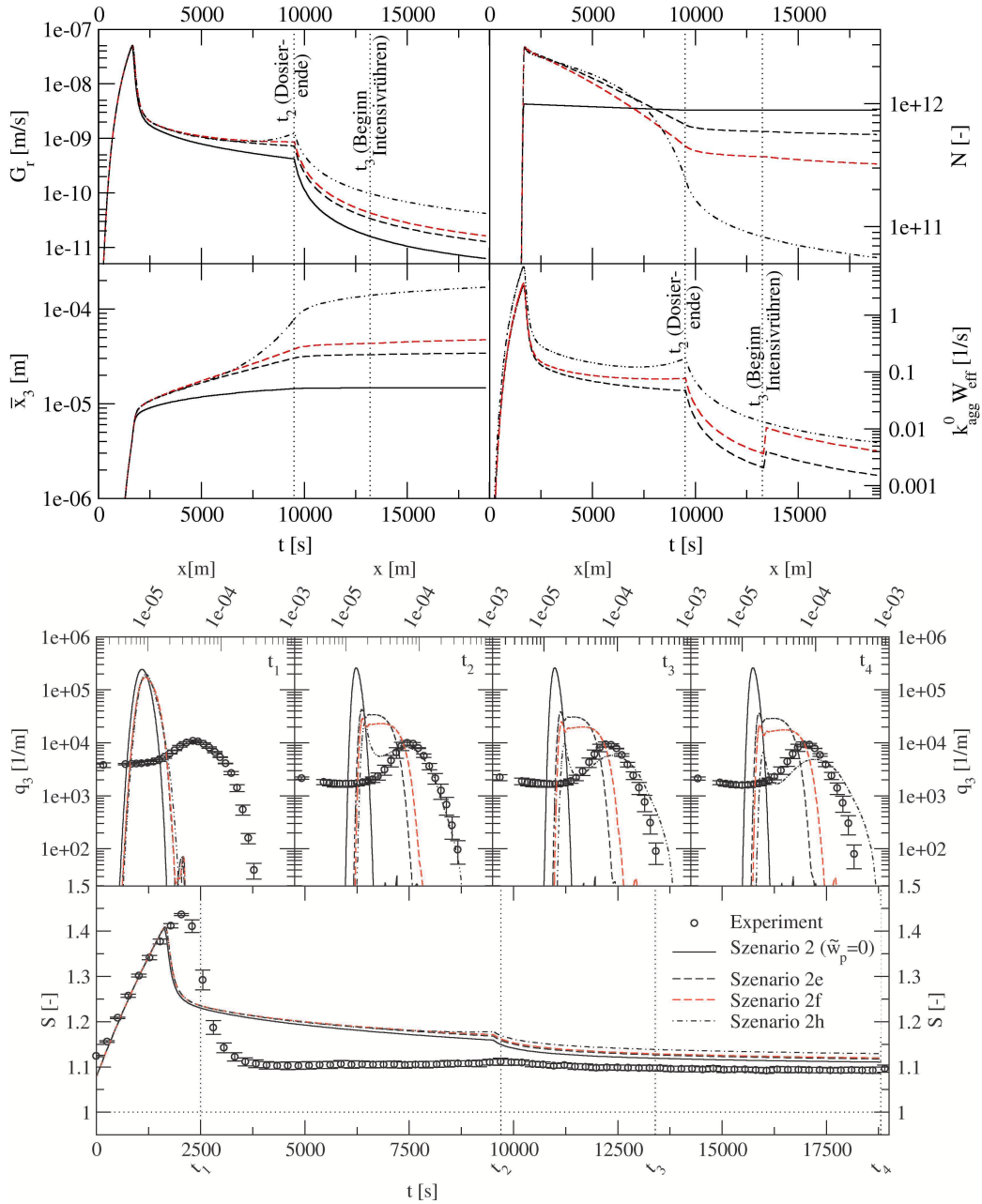


Fig. D.6: Simulationsergebnisse für den Referenz-Dosierversuch ( $w_p = 0.55$  und  $T = 30^\circ\text{C}$ ) für orthokinetische Agglomerationsmechanismen (Szenarien gemäß Tab. 4.2,  $n_{\text{agg}} = 1$ ,  $G_{\text{max}} = 1 \times 10^{-6}\text{m/s}$ ). Oben: Charakteristische Prozessvariablen. Unten: Übersättigungsverlauf und Volumendichteverteilungen für Simulation und Experiment.

D.7 Partikelprozesse - Kristallbruch

	Bruchkernel	Parameter
Szenario 2i	Gl. 4.12	$p = 2, q = 0$
Szenario 2j	Gl. 4.12	$p = 2, q = 8$
Szenario 2k	Gl. 4.12	$p = 10, q = 0$
Szenario 2l	Gl. 4.13	-

Tab. D.7: Parameter verschiedener Bruch-Kernelfunktionen.

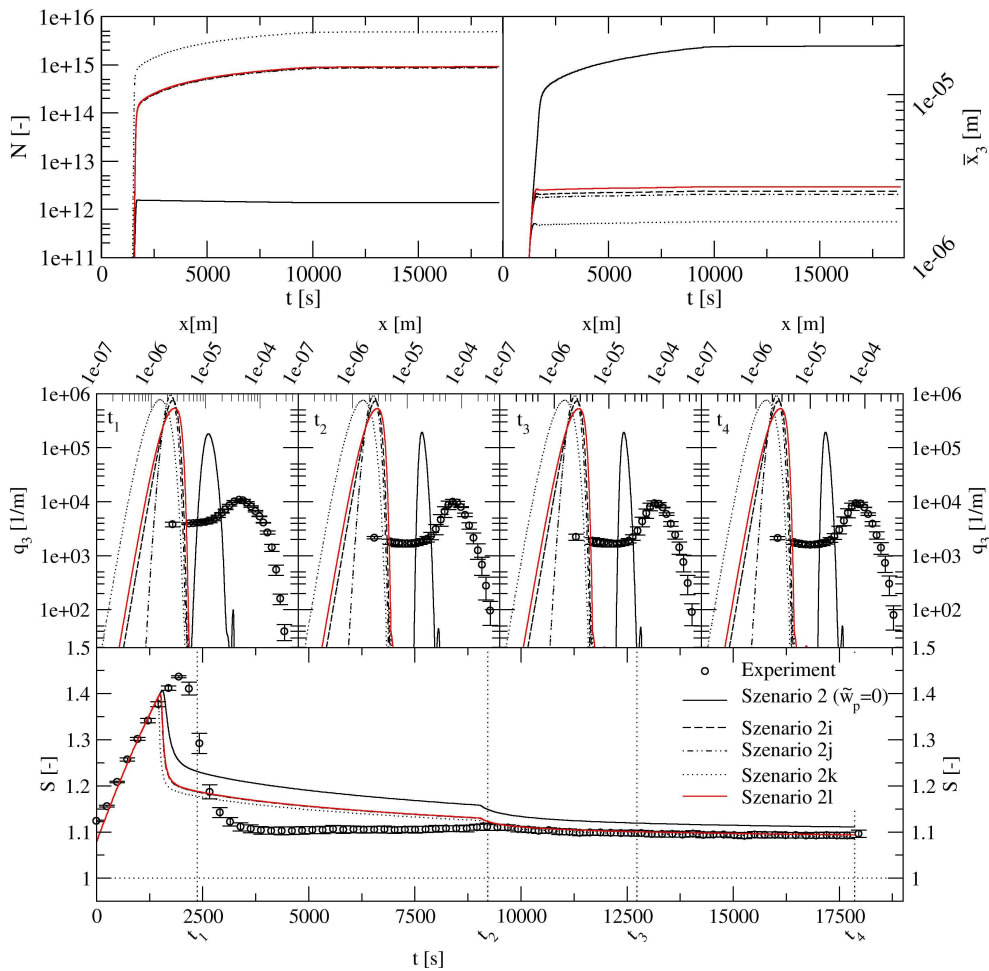


Fig. D.7: Simulationsergebnisse für den Referenz-Dosiersversuch ( $w_p = 0.55$  und  $T = 30^\circ\text{C}$ ) bei Kristallbruch (Szenarien gemäß Tab.D.7,  $n_{br} = 1$ ,  $G_{max} = 1 \times 10^{-06}\text{m/s}$ ). Oben: Charakteristische Prozessvariablen. Unten: Übersättigungsverlauf und Volumendichteverteilungen für Simulation und Experiment.

D.8 Partikelprozesse - Sinterung

Parameter	
Szenario 2m	$k_{\text{sint}} = 2 \times 10^{-9} \text{ m/s}, n_{\text{sint}} = 0.5$
Szenario 2n	$k_{\text{sint}} = 2 \times 10^{-9} \text{ m/s}, n_{\text{sint}} = 1$
Szenario 2o	$k_{\text{sint}} = 2 \times 10^{-9} \text{ m/s}, n_{\text{sint}} = 1.5$

Tab. D.8: Parameterszenarien für Agglomerat-Sinterung, aufbauend auf Szenario 2 ( $\tilde{w}_p = 0, \sigma_{\text{cl,p}} = 0.038 \text{ N/m}$ ) mit Agglomeration und Bruch (jeweils konstante Parameter).

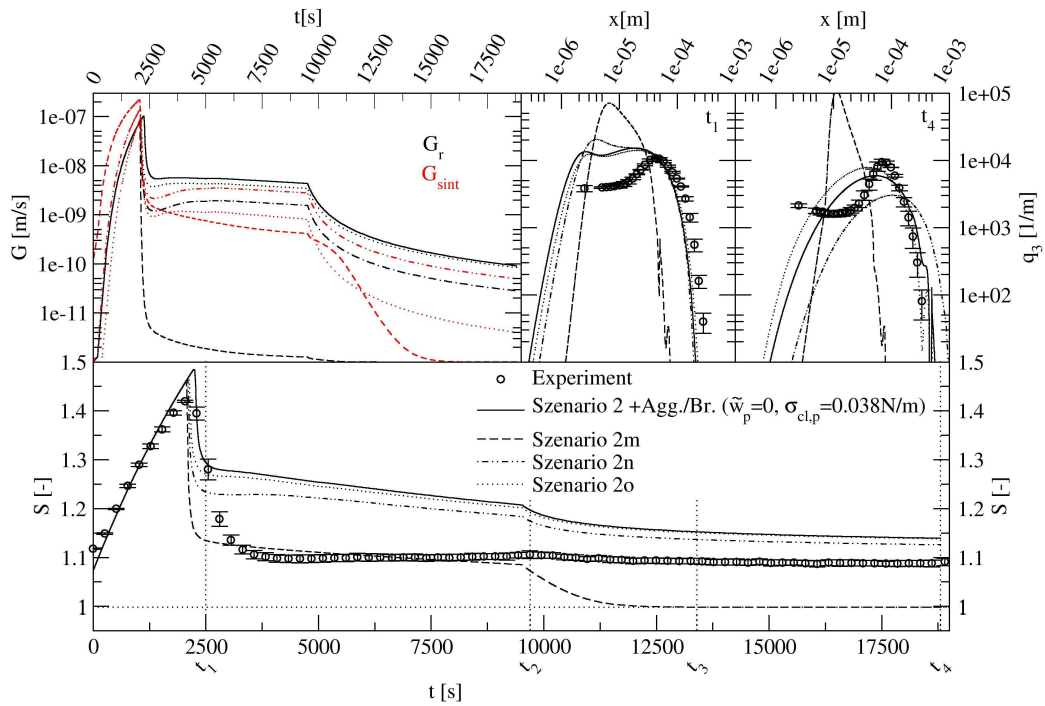


Fig. D.8: Simulationsergebnisse für den Referenz-Dosierversuch ( $w_p = 0.55$  und  $T = 30^\circ\text{C}$ ) bei Agglomerat-Sinterung (Szenarien gemäß Tab.D.8,  $G_{\text{max}} = 1 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ ). Oben links: Beiträge zum Kristallwachstum (Reguläres Wachstum, Sinterung) Prozessvariablen. Unten sowie oben rechts: Übersättigungsverlauf bzw. Volumendichteverteilungen für Simulation und Experiment.

D.9 Plackett-Burman-Faktorplan

	G(x)		Bruch				Agglomeration			Sinterung		Zielgrößen									
	x <sub>t</sub>	n <sub>G</sub>	q	p	k <sub>br</sub> <sup>0</sup>	n <sub>br</sub>	β <sub>agg</sub>	k <sub>agg</sub> <sup>0</sup>	n <sub>agg</sub>	k <sub>agg,G</sub>	n <sub>agg,G</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	y <sub>4</sub>	y <sub>5</sub>	y <sub>6</sub>	y <sub>7</sub>	y <sub>8</sub>	y <sub>9</sub>	y <sub>10</sub>
min(-)	5e-	0.5	0	2	500	0.8	fd	50	0.8	1e-	0.8										
max(+)	75e-	2	2	10	2000	1.2	sed	200	1.2	95e-	1.2										
	[m]	[-]	[-]	[-]	[kg <sup>2/3</sup> /s]	[-]	[m <sup>3</sup> ]	[1/s]	[-]	[m]	[-]	[μm]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
1	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	12.4	42	4.45	1.92	0.57	1.25	0.97	1.49	1.13	0.32
2	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	2.64	0.8	0.97	1.89	0.58	1.10	1.00	1.51	1.10	0.31
3	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	164	2.2	0.98	4.38	0.72	0.99	1.00	1.48	1.14	0.22
4	++	++	-	++	++	++	-	-	-	++	-	16.5	0.8	0.98	1.14	0.29	1.28	1.01	1.53	1.11	0.31
5	+++	+++	-	+++	+++	+++	-	-	-	+++	-	43.6	15	1.10	1.70	0.50	1.03	1.01	1.53	1.20	0.11
6	++++	++++	-	++++	++++	++++	-	-	-	++++	-	19.5	7.5	1.04	1.40	0.50	1.02	1.00	1.49	1.12	0.28
7	.....	.....	-	.....	.....	.....	-	-	-	.....	-	8.32	1.5	1.02	1.43	0.44	1.22	1.00	1.51	1.11	0.28
8	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	112	5.7	1.08	2.17	0.54	0.93	1.01	1.49	1.14	0.23
9	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	3.26	0.8	0.99	1.57	0.49	1.09	1.00	1.48	1.09	0.30
10	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	35.9	10	3.16	1.97	0.68	1.03	1.01	1.51	1.15	0.24
11	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	8.66	18	3.22	1.14	0.30	1.72	1.00	1.52	1.15	0.29
12	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	18.4	19	1.07	1.31	0.38	1.35	1.02	1.53	1.15	0.19
13	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	18.0	3.2	0.65	1.19	0.36	1.43	0.92	1.53	1.13	0.27
14	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	100	23	3.87	1.41	0.55	0.96	1.00	1.50	1.15	0.26
15	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	7.36	1.7	1.02	1.21	0.31	1.26	1.00	1.53	1.11	0.30
16	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	144	1.1	2.28	4.87	0.70	0.99	1.01	1.49	1.17	0.18
17	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	2.79	1.4	1.02	1.46	0.47	1.16	1.02	1.49	1.05	0.32
18	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	14.1	13	1.04	1.82	0.63	1.14	1.01	1.51	1.14	0.28
19	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	111	2.6	1.18	2.22	0.50	1.00	1.00	1.51	1.12	0.23
20	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	6.52	7.1	1.05	1.64	0.51	1.35	1.00	1.52	1.12	0.30
21	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	26.9	29	1.26	1.33	0.41	1.22	1.01	1.53	1.20	0.13
22	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	12.1	1.3	0.90	1.53	0.49	1.11	1.03	1.51	1.11	0.28
23	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	26.5	1.3	0.91	2.50	0.70	1.04	1.01	1.49	1.10	0.29
24	.....	.....	+	.....	.....	.....	+	+	+	.....	+	6.20	3.3	1.08	1.54	0.50	1.44	1.00	1.48	1.12	0.27
Σ(y <sub>1</sub> )	-2.9	0.8	1.2	-0.7	-0.4	1.2	-4.5	6.5	-3.8	0.9	0.0	73.2	1.4	1.03	3.86	0.64	0.88	0.99	1.44	1.09	0.32
Σ(y <sub>2</sub> )	0.3	0.5	-0.3	-0.4	-0.4	1.2	-0.5	-0.6	-1.1	0.3	-0.3	(1E-04)									
Σ(y <sub>3</sub> )	0.0	0.5	-0.3	0.2	0.2	1.3	0.2	0.0	-1.3	0.1	-0.5	(1E+02)									
Σ(y <sub>4</sub> )	-3.8	-0.7	-0.3	9.2	1.1	0.3	-11	9.1	-5.4	-0.3	3.3	(1E+01)									
Σ(y <sub>5</sub> )	0.0	0.0	-0.2	1.9	-0.2	0.1	-1.3	1.4	-0.5	0.3	-0.1	(1E+01)									
Σ(y <sub>6</sub> )	0.0	0.6	0.8	-0.5	0.1	0.3	1.8	-2.2	0.0	-0.9	1.1										
Σ(y <sub>7</sub> )	0.0	0.2	-0.7	0.4	0.4	0.4	-1.2	-1.0	-0.3	0.6	-0.7	(1E-01)									
Σ(y <sub>8</sub> )	0.8	-0.4	0.1	-2.4	-1.7	0.4	0.1	-1.9	0.3	-1.6	0.4	(1E-01)									
Σ(y <sub>9</sub> )	0.6	0.4	-0.4	-2.7	-2.7	4.0	-2.9	1.3	-1.8	-1.7	2.3	(1E-01)									
Σ(y <sub>10</sub> )	-0.3	1.2	-0.2	4.3	4.2	-4.0	6.7	-4.3	2.6	1.9	-3.4	(1E-01)									
Signifikanz:																					
(y <sub>1</sub> )	*	o	o	o	o	o	***	****	**	o	o										
(y <sub>2</sub> )	o	*	o	o	o	o	****	*	*	****	o										
(y <sub>3</sub> )	o	**	*	o	o	o	****	o	o	****	o										
(y <sub>4</sub> )	*	o	o	***	o	o	****	****	****	*	o										
(y <sub>5</sub> )	o	o	o	****	o	o	o	****	****	*	o										
(y <sub>6</sub> )	o	*	*	*	*	*	****	****	****	o											
(y <sub>7</sub> )	o	**	*	*	*	*	****	****	****	*	**										
(y <sub>8</sub> )	*	o	o	****	***	o	o	****	****	o	**										
(y <sub>9</sub> )	o	o	o	***	***	o	****	***	***	*	*										
(y <sub>10</sub> )	o	o	o	***	***	**	****	***	***	*	**										

Tab. D.9: Plackett-Burman-Faktorplan für die Parameter des Kristallisationsmodells. Zielgrößen y<sub>i</sub>: Kennwerte der Kristallgrößenverteilung/Übersättigungsverlauf. Grau hinterlegt: Min./max. (G<sub>max</sub> = 2 × 10<sup>-7</sup> m/s).



D.10 Parameterbestimmung - 2D-Rastersuche

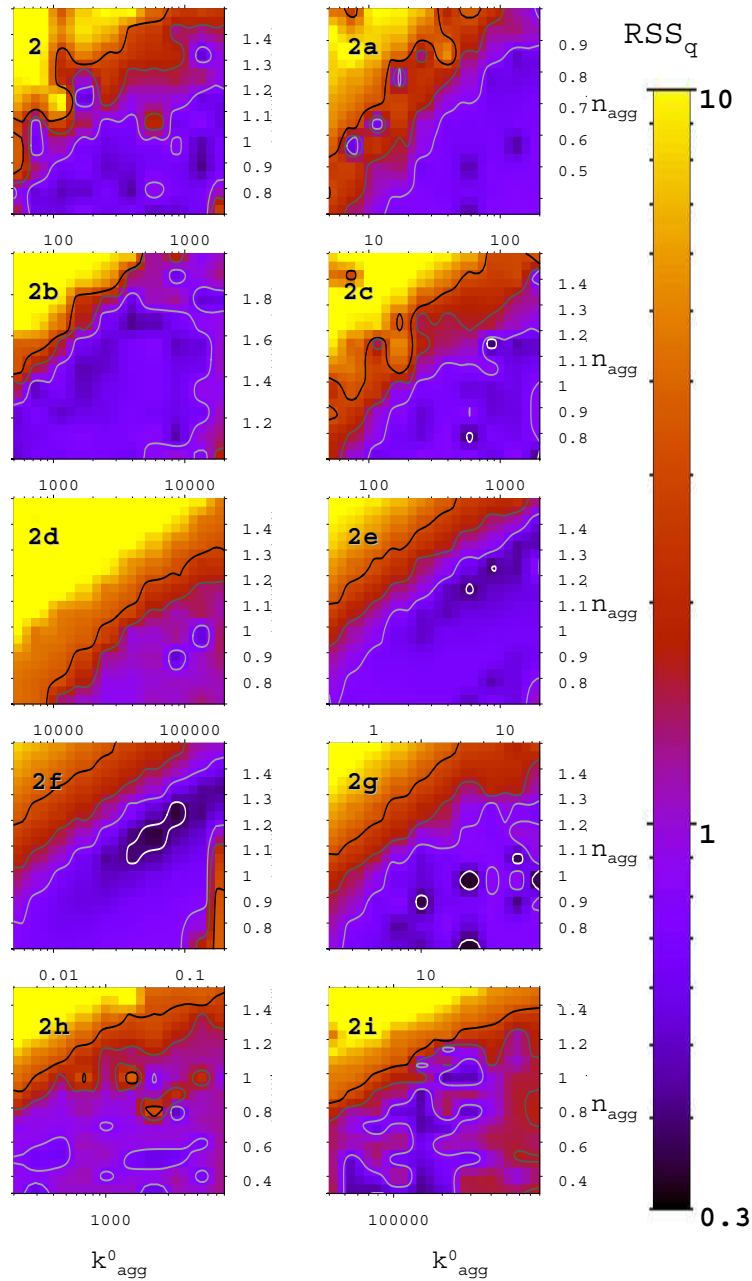


Fig. D.10: Zweidimensionale Rastersuche verschiedener Modellvarianten (Tab.4.4) für zwei Agglomerationsparameter ( $k_{agg}^0$ ,  $n_{agg}$ ). Als Zielfunktion dient die Modellabweichung bzgl. der Kristallgrößenverteilungen ( $RSS_q$ ).

## D.11 Einfluss des Lösungsmittels auf den Kristallbruch

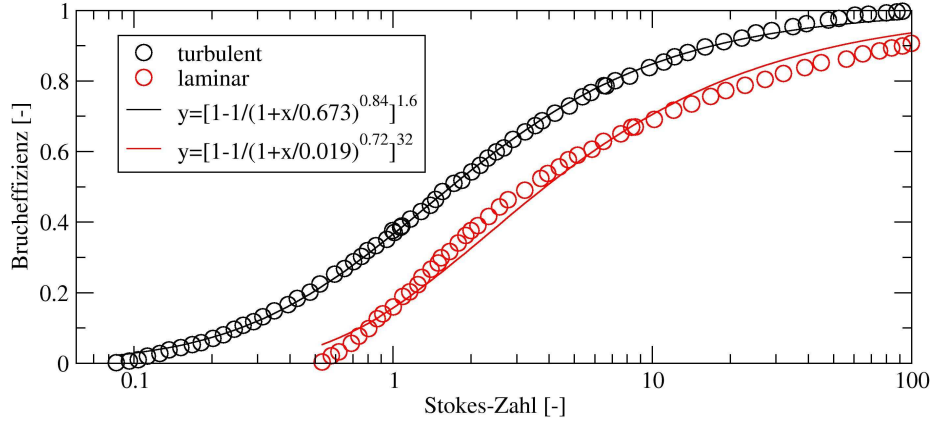


Fig. D.11: Brucheffizienz als Funktion der Stokes-Zahl [59, 79]

Aus Abb. D.11 lässt sich auf Basis der *Stokes-Zahl*  $St^1$  eine Referenzbeziehung für den kinetischen Bruchkoeffizienten definieren (Verhältnis der Brucheffizienz):

$$\frac{k_{br}^0}{k_{br,ref}^0} = \frac{\left[1 - \left(1 + St/b_1\right)^{-b_2}\right]^{b_3}}{\left[1 - \left(1 + St_{ref}/b_1\right)^{-b_2}\right]^{b_3}} \quad (D.13)$$

Die Parameter  $b_1$ ,  $b_2$  und  $b_3$  hängen vom Strömungsregime ab (Abb. D.11, Tab. 4.6).

Weil mit der ursprünglichen Definition der Stokes-Zahl [59] für das gegebene System Zahlenwerte außerhalb des (sinnvollen) Definitionsbereichs von Abb. D.11 bzw. Gl. D.13 berechnet werden ( $St < 0.1$ ), wurde  $St$  umdefiniert:

$$St = \frac{u_l x^2 (\rho_c - \rho_l)}{18\eta d_N} \approx \frac{u_l x (\rho_c - \rho_l)}{18\eta} \quad (D.14)$$

Hierbei wird angenommen, dass bei nadelförmigen Kristallen (konstanter Dicke) die Anströmfläche vorwiegend von der Länge bestimmt wird, die Stokes-Zahl damit linear proportional zu  $x$  ist. Dadurch fällt die Rührerblattbreite  $d_N$  aus der Definition heraus. Nimmt man weiterhin an, dass  $u_l \propto 1/\sqrt{\eta}$  gilt [59], dann ergibt sich schließlich (Gl. D.14 in D.13):

$$\frac{k_{br}^0}{k_{br,ref}^0} = \frac{\left\{1 - \left[1 + u_{l,ref} \sqrt{\frac{\eta_{ref}}{\eta}} x (\rho_c - \rho_l) (18\eta b_1)^{-1}\right]^{-b_2}\right\}^{b_3}}{\left\{1 - \left[1 + u_{l,ref} x (\rho_c - \rho_{l,ref}) (18\eta_{ref} b_1)^{-1}\right]^{-b_2}\right\}^{b_3}} \quad (D.15)$$

<sup>1</sup> Für eine Partikelströmung um ein Hindernis (Rührer) drückt die Stokes-Zahl aus, inwiefern Partikeln den Stromlinien folgen ( $St \ll 1$ ) oder ausbrechen und mit dem Hindernis kollidieren ( $St \gg 1$ ).

### D.12 Empirisches Modell der Grenzflächenenergie

Eine lineare Mischungsregel auf Basis von Molenbrüchen erweist sich als geeignet für die Beschreibung der Abhängigkeit der Grenzflächenenergie  $\sigma_{cl}$  von der Polyol/Wasser-Zusammensetzung ( $M_w = 0.018\text{kg/mol}$ ,  $M_p = 0.493\text{kg/mol}$ ) :

$$\sigma_{cl} = x_p \sigma_{cl,p} + (1 - x_p) \sigma_{cl,w} \quad \text{mit} \quad x_p = \frac{w_p M_p^{-1}}{w_p M_p^{-1} + (1 - w_p) M_w^{-1}} \quad (\text{D.16})$$

Aus Literaturdaten ([43], überarbeitet in [54]) ergibt sich ein nichtlinearer Zusammenhang für die Grenzflächenenergie des reinen Wassers:

$$\sigma_{cl,w} = 2.57 \times 10^{-5} \exp \left\{ \frac{1770.2}{T} \right\} \quad (\text{D.17})$$

Für das reine Polyol hingegen wurde ein linearer Zusammenhang gefunden:

$$\sigma_{cl,p} = 0.951 - 2.166 \times 10^{-3} T \quad (\text{D.18})$$

Gl. D.18 wurde über Parameterregression ermittelt. Als Datengrundlage dienten hierzu die in Abschn. 4.4.2 aus den Dosierversuchen abgeschätzten und korrigierten Grenzflächenenergien (Abb. 4.15). Das Modell ist in Tab. D.12 den experimentellen Werten gegenübergestellt.

$w_p$	$x_p$	T	Experi-	Modell				$\delta_{\sigma_{cl}}$	Bemerkung
			ment	$\sigma_{cl,w}$	$\sigma_{cl,p}$	$\sigma_{cl}$			
[kg/kg]	[mol/mol]	[K]	$\sigma_{cl}$	[N/m]	[N/m]	[N/m]	[N/m]	[%]	
0.000	0.000	303.15	<b>0.0089</b>	0.0088	0.2948	<b>0.0088</b>	-0.80	[43]	
0.000	0.000	308.15	<b>0.0079</b>	0.0080	0.2840	<b>0.0080</b>	1.70	[43]	
0.000	0.000	313.15	<b>0.0074</b>	0.0073	0.2732	<b>0.0073</b>	-1.00	[43]	
0.000	0.000	318.15	<b>0.0067</b>	0.0067	0.2624	<b>0.0067</b>	0.10	[43]	
0.550	0.043	303.15	<b>0.0187</b>	0.0088	0.2948	<b>0.0211</b>	12.6	Abschn. 4.4	
0.700	0.079	303.15	<b>0.0287</b>	0.0088	0.2948	<b>0.0313</b>	9.10	Abschn. 4.4	
0.700	0.079	313.15	<b>0.0259</b>	0.0073	0.2732	<b>0.0282</b>	8.90	Abschn. 4.4	
0.700	0.079	323.15	<b>0.0266</b>	0.0062	0.2515	<b>0.0254</b>	-4.40	Abschn. 4.4	
0.850	0.172	323.15	<b>0.0505</b>	0.0062	0.2515	<b>0.0483</b>	-4.50	Abschn. 4.4	
0.850	0.172	343.15	<b>0.0417</b>	0.0045	0.2082	<b>0.0394</b>	-5.30	Abschn. 4.4	
0.850	0.172	363.15	<b>0.0289</b>	0.0034	0.1649	<b>0.0311</b>	7.50	Abschn. 4.4	

Tab. D.12: Abweichungen des empirischen Grenzflächenenergiemodells (Gl. D.16...D.18) von experimentellen Werten für Wasser ([43], überarbeitet in [54]) und von abgeschätzten Werten für Polyol/Wasser-Gemische aus den Dosierexperimenten (Abschn. 4.4.2).

D.13 Modellvalidierung

		<i>Basisgrößen, (Gl. 4.29 ... 4.32)</i>					
$w_p$	T	$\eta$	$\rho$	$D_{\pm,w}^*$	$D_{\pm}^*$	$G_{\max}^0$	
[kg/kg]	[°C]	[Pa s]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[m <sup>2</sup> /s]	[m <sup>2</sup> /s]	[m/s]	
0.55	30	0.0239	1092	$1.1 \times 10^{-9}$	$6.0 \times 10^{-11}$	$1.3 \times 10^{-7}$	
0.7	30	0.0815	1101	$1.1 \times 10^{-9}$	$3.1 \times 10^{-11}$	$3.7 \times 10^{-8}$	
0.7	40	0.0454	1096	$1.2 \times 10^{-9}$	$4.6 \times 10^{-11}$	$1.1 \times 10^{-7}$	
0.7	50	0.0275	1090	$1.3 \times 10^{-9}$	$6.3 \times 10^{-11}$	$2.3 \times 10^{-7}$	
0.85	50	0.1138	1096	$1.3 \times 10^{-9}$	$2.0 \times 10^{-11}$	$2.8 \times 10^{-8}$	
0.85	70	0.0399	1080	$1.4 \times 10^{-9}$	$4.3 \times 10^{-11}$	$1.7 \times 10^{-7}$	
0.85	90	0.0178	1063	$1.2 \times 10^{-9}$	$8.1 \times 10^{-11}$	$1.9 \times 10^{-6}$	
		<i>Modellparameter</i>					
		<i>angepasst</i>		<i>extrapoliert, (Gl. 4.29 ... 4.32)</i>			
$w_p$	T	$\sigma_{cl}$	$G_{\max}$	$\nu_{in}$	$k_{sint}$	$k_{agg}^0$	$k_{br}^0$
[kg/kg]	[°C]	[N/m]	[m/s]	[1/s]	[m/s]	[1/s]	[kg <sup>2/3</sup> /s]
0.55	30	0.0187	$1.0 \times 10^{-7}$	$2.6 \times 10^4$	$1.9 \times 10^{-7}$	2500	1613
0.7	30	0.0287	$2.9 \times 10^{-8}$	$9.9 \times 10^3$	$9.7 \times 10^{-8}$	1349	175
0.7	40	0.0259	$7.9 \times 10^{-8}$	$2.2 \times 10^4$	$2.4 \times 10^{-7}$	1810	569
0.7	50	0.0266	$1.2 \times 10^{-7}$	$5.0 \times 10^4$	$5.4 \times 10^{-7}$	2333	1324
0.85	50	0.0544	$2.5 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^4$	$1.7 \times 10^{-7}$	1147	85.3
0.85	70	0.0467	$9.3 \times 10^{-8}$	$8.1 \times 10^4$	$9.1 \times 10^{-7}$	1943	729
0.85	90	0.0544	$1.0 \times 10^{-6}$	$4.4 \times 10^5$	$3.8 \times 10^{-6}$	2930	2360

Tab. D.13: Extrapolation des Kristallisationsmodells (Gl. 4.29 ... 4.32). Grau hinterlegt: Referenzsimulation (F3a).

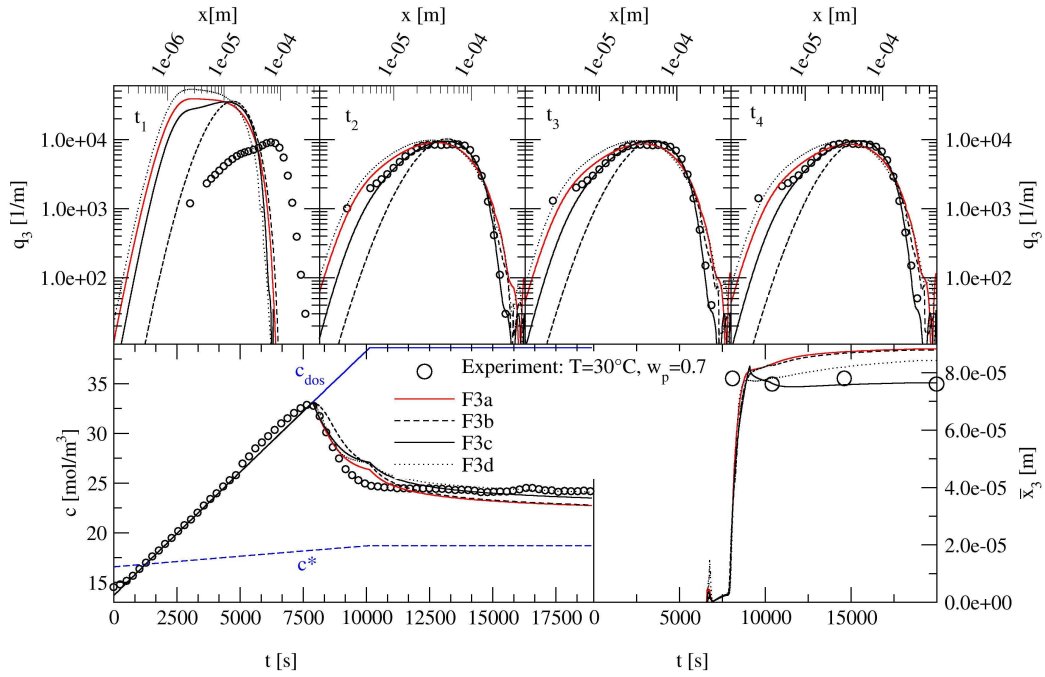


Fig. D.13.1: Modellextrapolation und experimentelle Daten:  $w_p = 0.7$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ .

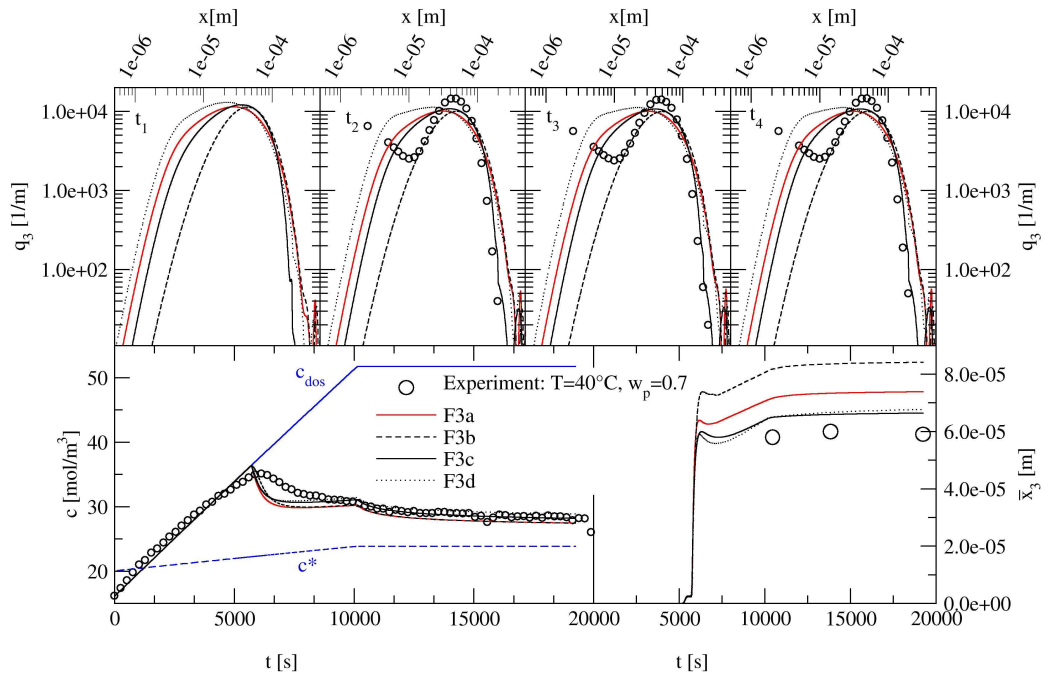


Fig. D.13.2: Modellextrapolation und experimentelle Daten:  $w_p = 0.7$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ .

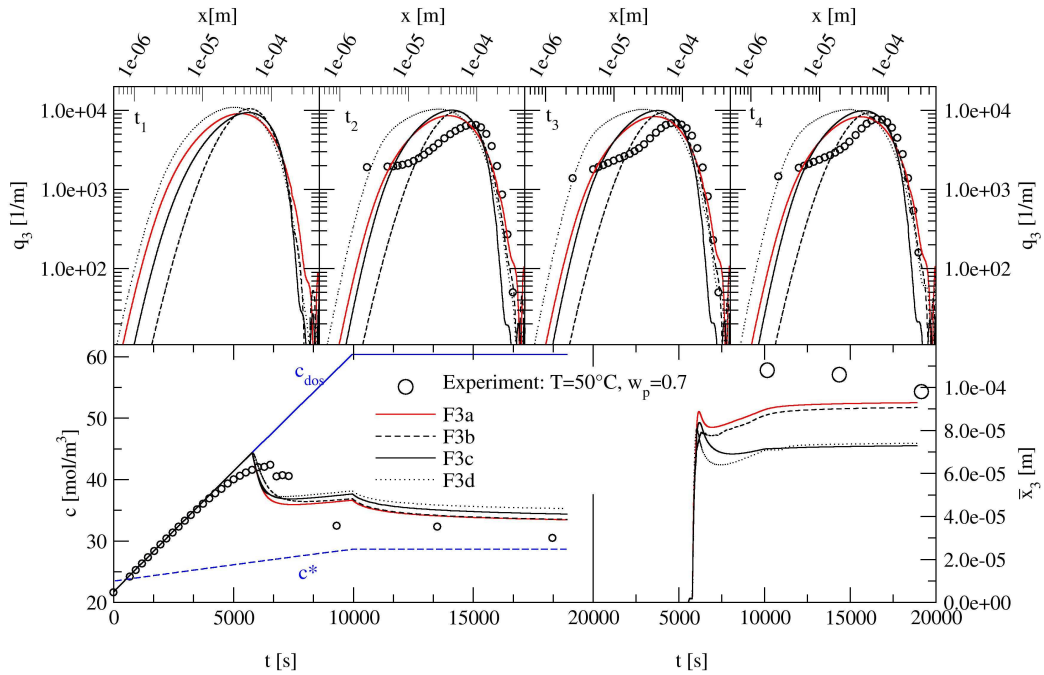


Fig. D.13.3: Modellextrapolation und experimentelle Daten:  $w_p = 0.7$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ .

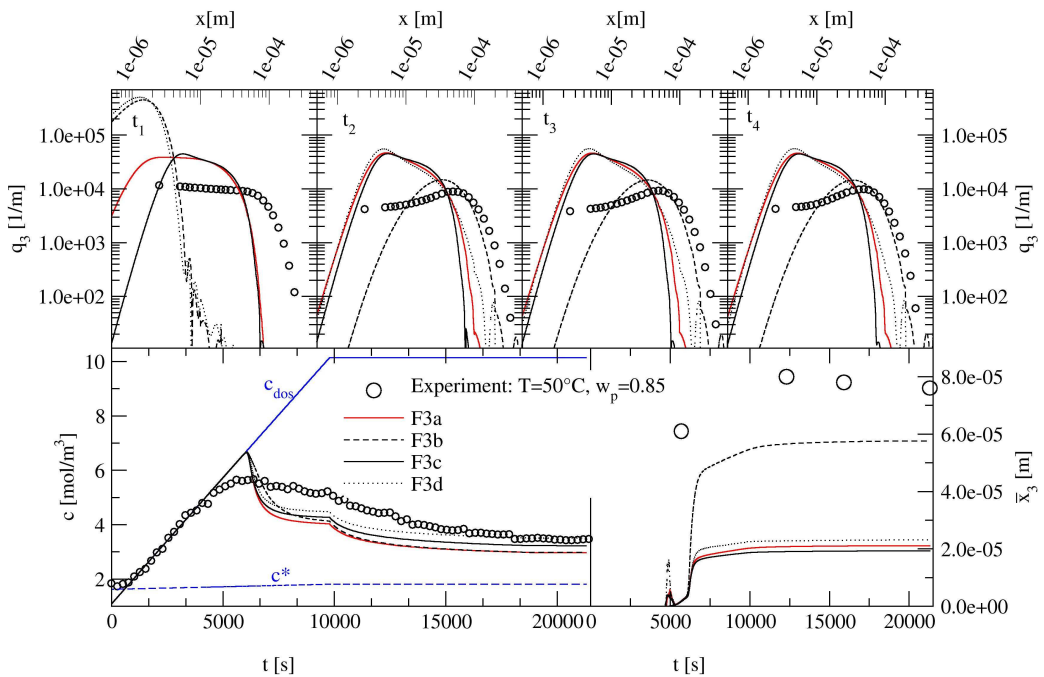


Fig. D.13.4: Modellextrapolation und experimentelle Daten:  $w_p = 0.85$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ .

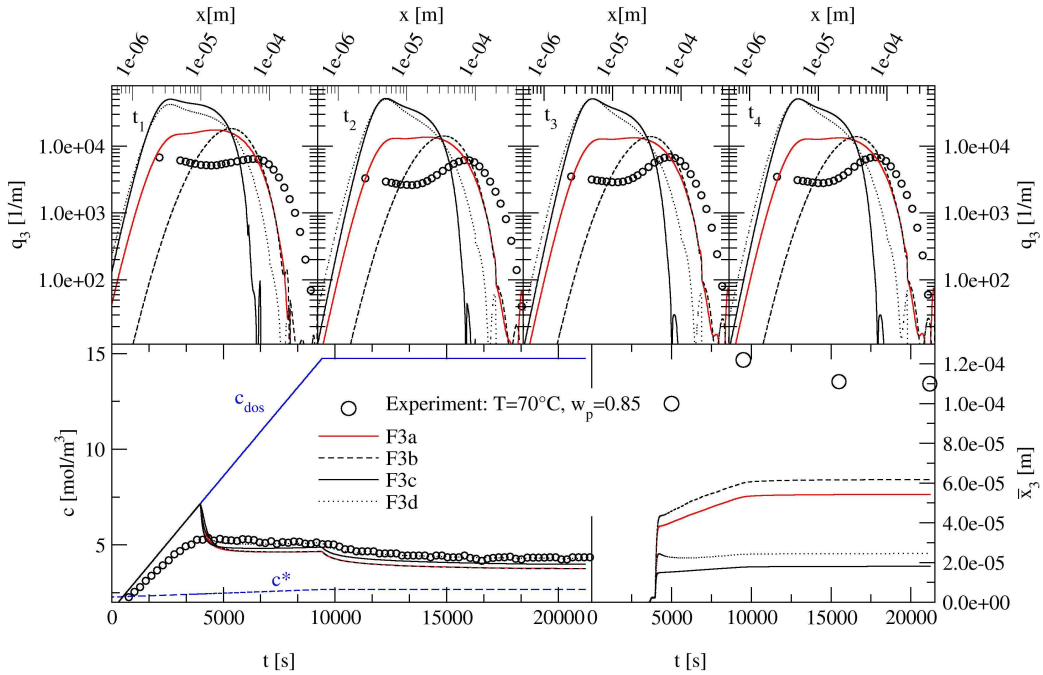


Fig. D.13.5: Modellextrapolation und experimentelle Daten:  $w_p = 0.85$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$ .

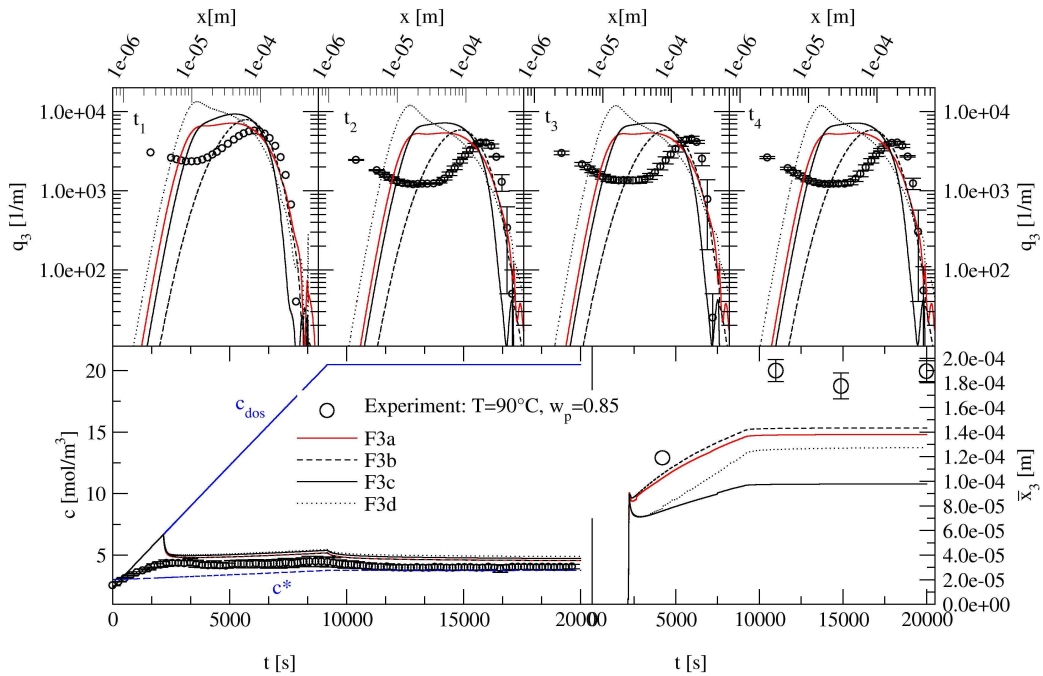


Fig. D.13.6: Modellextrapolation und experimentelle Daten:  $w_p = 0.85$ ,  $T = 90^\circ\text{C}$ .



D.14 Modellgestützte Parameterstudie

$w_w$ [kg/kg]	T [°C]	$t_{\text{dos}}$ [s]	primitives Modell	Gesamtmodell (Variante F3a)		
			$\bar{x}_3(t_{\text{end}})$ [μm]	$\bar{x}_3(t_{\text{end}})$ [μm]	$S_{\text{max}}$ [-]	$S_{\text{min,G}}$ [-]
0.025	90	30	0.60	<b>1.00</b>	29.4	2.35
0.025	95	30	0.72	<b>1.25</b>	20.4	2.00
0.025	100	30	0.94	<b>1.35</b>	14.1	1.85
0.050	90	30	0.74	<b>0.80</b>	7.90	1.50
0.925	90	30	1.30	<b>1.80</b>	3.90	1.25
0.100	90	30	2.60	<b>22.3</b>	2.60	1.15
0.025	90	600	3.10	<b>12.9</b>	20.0	2.25
0.025	90	1200	4.60	<b>20.7</b>	18.6	2.25
0.025	90	1800	5.70	<b>24.3</b>	18.0	2.25
0.025	90	3600	8.60	<b>20.9</b>	16.8	2.25
0.025	90	5400	11.0	<b>18.5</b>	16.0	2.35
0.025	95	1800	7.70	<b>39.1</b>	12.9	1.90
0.025	100	1800	11.0	<b>44.9</b>	9.50	1.70
0.050	90	1800	11.0	<b>61.9</b>	5.50	1.45
0.050	95	1800	17.0	<b>434.0</b>	4.50	1.35

Tab. D.14: Parameterstudie zur Optimierung der Polyolneutralisation. Variation von Wasseranteil, Temperatur und Dosierdauer. Vergleich des primitiven Modells (nur Keimbildung und Wachstum) mit dem vollständigen Modell (Variante F3a, Tab. 4.4).

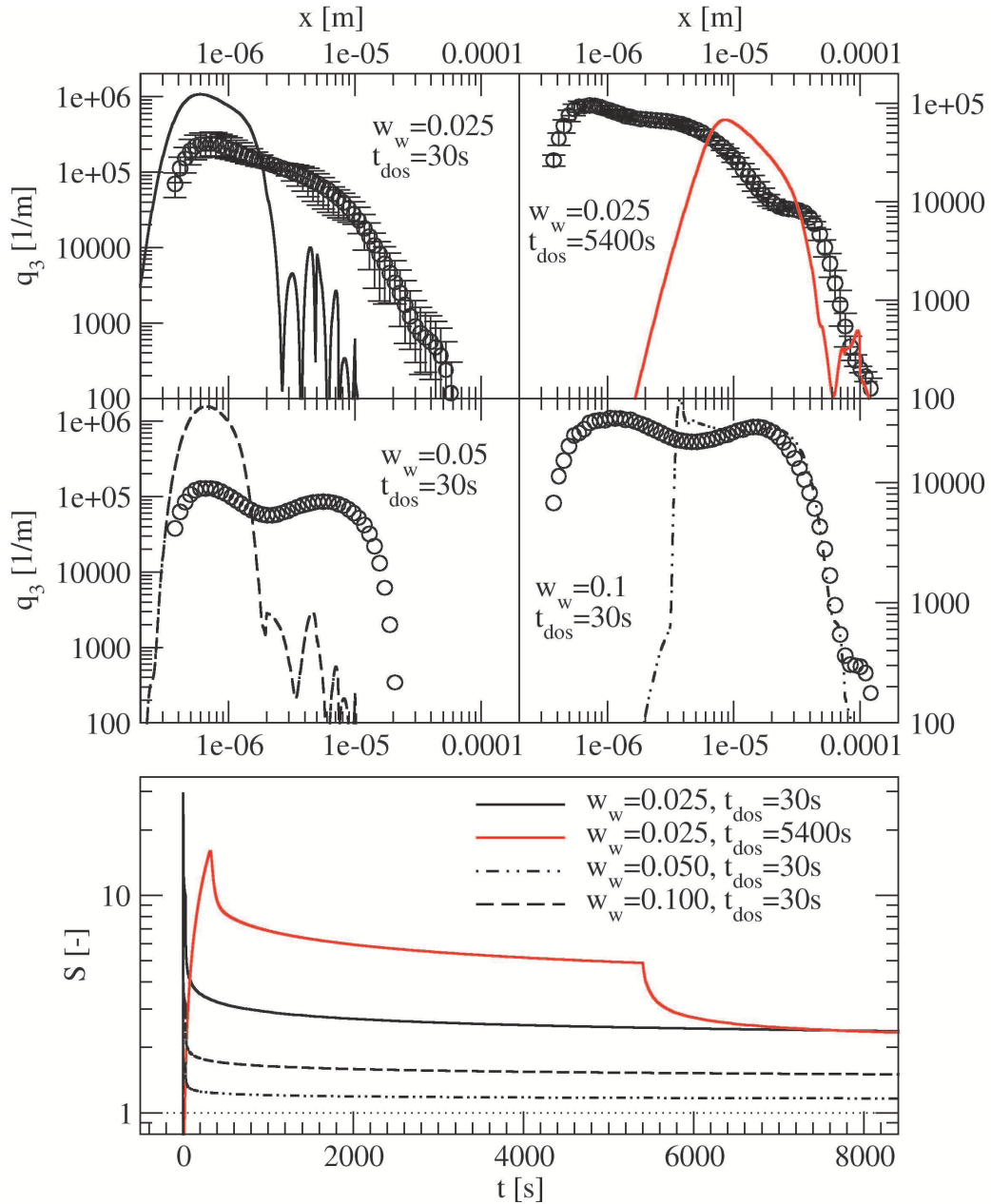


Fig. D.14: Oben: Vergleich der vom Modell (Variante F3a, Tab. 4.4) vorausgerechneten Kristallgrößenverteilungen mit den experimentellen Werten aus den Polyolneutralisationsversuchen im Labor-Reaktor für unterschiedliche Wasseranteile und Dosierzeiten. Unten: Vergleich der berechneten Übersättigungsverläufe.

---

## EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG

---

Ich versichere an Eides statt, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt habe, alle benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe und dass die elektronische und gedruckte Fassung meiner Dissertation übereinstimmen.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht (siehe „Publikationen“).

Eine Anmeldung der Promotionsabsicht habe ich an keiner anderen Fakultät oder Hochschule beantragt.

Nach Prüfung durch den Kooperationspartner, der BASF SE, Ludwigshafen erkläre ich, dass die Dissertation bestehende Schutzrechte nicht verletzt.

Cottbus, im Frühjahr 2009

A handwritten signature in green ink, reading "Stephan Wieders". The signature is written in a cursive style with a long, sweeping tail on the letter 's'.

---

## LEBENS LAUF

---

	Geboren am 20. Januar 1976 in Chaumont (Frankreich)
<i>1982-1986</i>	Besuch der Grundschule am Schwarzwasser in Ahe
<i>1986-1995</i>	Besuch des Erftgymnasiums in Bergheim
<i>1995</i>	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife am 9. Juni 1995
<i>1995-1996</i>	Zivildienst im Seniorenwohnheim der Arbeiterwohlfahrt in Elsdorf
<i>1996-2002</i>	Studium des Umweltingenieurwesens und der Verfahrenstechnik, Abschlussrichtung Verfahrenstechnik, an der Brandenburgischen Technischen Universität in Cottbus
<i>2000</i>	Halbjähriges Praktikum bei BP Chemicals in Kingston upon Hull (Großbritannien)
<i>2002</i>	Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs am 4. September 2002, Auszeichnung der Diplomarbeit mit dem Universitätspreis der Brandenburgischen Technischen Universität
<i>seit 2002</i>	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik des Instituts für Verfahrenstechnik an der Brandenburgischen Technischen Universität in Cottbus

---

## PUBLIKATIONEN

---

als Hauptautor:

- (i) S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Relevanz eines informationstheoretischen Preprocessings bei der Prozessmodellierung mit Neuronalen Netzen. *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78(1/2), 56-63.
- (ii) S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Ideal mixing rules for the viscosity of complex polymer-solvent mixtures: Assessment of segment-fraction approximations. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, 7293-7300.
- (iii) S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Simple determination of segment numbers for complex polymer-solvent systems. *Chemical Engineering & Technology* **2007**, 30(2), 193-201.
- (iv) S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Inline concentration monitoring of binary liquid mixtures in the presence of a dispersed gas phase with a modified speed of sound immersion probe. *Chemical Engineering & Technology* **2007**, 30(10), 1381-1390.
- (v) S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Modelling the mean ionic activity coefficient of inorganic salts in complex polymer/water mixtures. Application of the Segment-eNRTL model *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 231-242.
- (vi) S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Surface specific mixing rule for ionic diffusion coefficients at infinite dilution in polymer/water mixtures. *Chemical Engineering & Technology* **2008**, 31, 1066-1071.
- (vii) S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Experimental study on the effect of polyol admixtures on the interfacial surface tension of potassium dihydrogen phosphate in aqueous solutions. Induction time experiments versus drop shape analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, im Druck.

- (viii) S. MACHEFER, M.M. HUDDAR, K. SCHNITZLEIN Effect of polymer admixtures on the growth habit of ionic crystals. Study on crystal growth kinetics of potassium dihydrogen phosphate in polyol/water mixtures. *Journal of Crystal Growth* **2008**, im Druck.

als Koautor, Konferenzbeitrag:

- (ix) S. PAPADOKONSTANTAKIS, S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN, A.L. LYGEROS Variable selection and data pre-processing in NN modelling of complex chemical processes *Computers & Chemical Engineering* **2005**, 29, 1647-1659.
- (x) S. SCHWIDDER, S. MACHEFER, K. SCHNITZLEIN Konzentrationsmonitoring bei Gas/Flüssig-Reaktionen mittels einer modifizierten Schallgeschwindigkeits-Sonde *Chemie Ingenieur Technik* **2008**, 80, 389-392.
- (xi) S. MACHEFER, S. PAPADOKONSTANTAKIS, K. SCHNITZLEIN Prozessmodellierung mit Neuronalen Netzen: Bedeutung des Daten-Pre-processing. *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76(9), 1357.