

KURZFASSUNGEN

12. – 13. März 2019

Welcome Kongresshotel · Bamberg

Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Zerkleinern und Klassieren, Kristallisation und Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse

www.processnet.org/ZER_KRI_GFSP2019



INHALTSVERZEICHNIS

Kurzfassungen der Vorträge

Plenarvorträge	ab Seite 03
Zerkleinern und Klassieren	ab Seite 07
Kristallisation	ab Seite 33
Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse	ab Seite 63

Kurzfassungen der Poster

Zerkleinern und Klassieren	ab Seite 83
Kristallisation	ab Seite 92
Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse	ab Seite 123

Kurzfassungen der Plenarvorträge

Kristallisation – Dynamische Prozesse zwischen Wachstum und Abtrag an Grenzflächen

*Matthias Rauls, Andreas Bauder Frank Müller
RCP Process Engineering, BASF SE Ludwigshafen*

In einem vereinfachten Bild erfolgt das Wachstum von Kristallen durch fortgesetzte Anlagerung von Molekülen an Grenzflächen. Analysiert man die hierbei ablaufenden Prozesse im Detail, so stellt man fest, dass tatsächlich eine Vielzahl von Einzelvorgängen dazu beitragen. Kristallkeime entstehen entweder durch spontane Erzeugung einer neuen Grenzfläche aus homogenem Medium oder durch Abrieb und damit einhergehender Zerkleinerung von bereits vorhandenen Kristallen. Die neugeschaffene feste Oberfläche steht in einem dynamischen Gleichgewicht mit dem umgebenden fluiden Medium. Adsorption und Integration von arteigenen und -fremden Molekülen konkurrieren miteinander um geeignete Oberflächenplätze. Allen Einzelvorgängen lassen sich die Leistung einer Arbeit, die Dissipation einer gewissen Menge Energie und oft auch die Überwindung einer Aktivierungsenergie zuordnen. Daraus resultiert ein dynamisches Gleichgewicht aus Prozessen höchst unterschiedlicher Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur.

In der industriellen Anwendung steht oft nur die Erzeugung eines Produktes einer gewünschten Reinheit und Partikelgrößenverteilung im Vordergrund. Auch für diesen einfachen Anwendungszweck müssen die zuvor beschriebenen Prozesse (normalerweise ohne tiefreichende Detailkenntnis) implizit so zueinander abgestimmt werden, dass das Ergebnis des technischen Prozesses die Anforderungen konstant erfüllt. Dies gilt umso mehr, als dass heute viele Produkte erst aus der Gestaltung von innerer Struktur und äußerer Grenzfläche Nutzen und Wert ziehen. Die Anwendung von Kenntnissen aus den Schnittmengen der Fachgruppen wird anhand einiger Beispiele aus der industriellen Praxis diskutiert.

Particle surface engineering for crystallization and comminution

Wolfgang Peukert

Institute of Particle Technology

Center for Functional Particle Systems

Friedrich-Alexander-University Erlangen (FAU)

Product design is the formation, formulation, handling, manufacturing, and characterization of complex multiphase products with specific properties. Particles can be produced by top-down or bottom-up processes, i.e. by size reduction or crystallization as well as precipitation. The talk addresses grand challenges related to particle interface science and technology in the context of particle formation. The following aspects will be discussed:

- A fresh view on interfaces during crystallization and fracture.
- Hidden links between adsorption, crystal growth, adhesion and even fracture.
- Stressed interfaces and their relation to crystallization and comminution.
- Particle stability as key to the formation of fine particles.
- Non-classical crystallization: Crystallization of particles through self-assembly.

A particular important aspect in the design of advanced particle systems is the characterization of particulate surfaces. Particle surfaces and particle interactions are highly relevant for particle formation, colloidal stabilization and self-assembly. In particular, solid-liquid interfaces of particles are poorly understood. We present examples for (nano-)particle surface characterization in liquids based on linear and nonlinear optical spectroscopy, analytical ultracentrifugation and related SAXS/SANS studies. These techniques are applied to study particle surfaces during processing including colloidal stabilization, dynamics of ligand exchange and self-assembly of particles towards novel hierarchical materials.

Wie kann die Zerkleinerung und Klassierung von Kompetenzen im Bereich der Grenzflächenchemie und Kristallisation profitieren?

Arno Kwade, Institut für Partikeltechnik, TU Braunschweig,

Frank Müller, BASF, Ludwigshafen

Moderne Zerkleinerungsverfahren sollen immer feinere Produkte erzeugen, in nasser wie auch in trockener Umgebung. Die Handhabung und insbesondere Dispergierung der Partikel erfordert eine Steuerung der Grenzflächen derart, dass die Partikel stabil gegenüber Agglomerationseffekten sind. Neuste Untersuchungen haben aber auch gezeigt, dass eine maximale Stabilisierung nicht das Optimum hinsichtlich des spezifischen Energiebedarfs darstellt. Es ist somit entscheidend, die richtigen Partikel-Partikel-Wechselwirkungen einzustellen, wobei sich auch eine Anpassung während des Prozesses für den spezifischen Energiebedarf als durchaus günstig herausgestellt hat. Im Vortrag werden Beispiele sowie der sich daraus ergebende Forschungsbedarf dargestellt.

Nachdem jahrzehntelang vor allem die Zerkleinerung anorganischer Produkte wie Mineralien und Keramiken im Vordergrund der Forschungsaktivitäten stand, rücken derzeit organische Materialien stärker in den Fokus. So hat sich bei der Feinstzerkleinerung organischer Wirkstoffe gezeigt, dass je nach Wirkstoff, Stabilisierung, Lösungsmittel und Temperatur es während der Zerkleinerung durchaus zu einer Rekristallisation kommen kann. Anhand von Beispielen wird gezeigt, dass über tiefere Kenntnisse der Kristallisationsbedingungen die Rekristallisationseffekte deutlich minimiert oder gar vermieden werden können.

Schlussendlich können die Beanspruchungen in Mühlen auch zur Synthese genutzt werden. So werden im Labormaßstab schon seit längerem Feststoffsynthesen, sogenannte mechanochemische Partikelsynthesen entwickelt, die aber bislang kaum den Weg in die industrielle Umsetzung gefunden haben. Ein Grund hierfür ist, dass bislang kein allgemeines Verständnis zwischen dem Ergebnis der Kristallisation und den eingestellten Betriebsparametern der Mühle existiert. Die Beanspruchungen werden dabei in der Regel genutzt, um bei endothermen Reaktionen Energie zuzuführen und gleichzeitig eine sehr hohe Durchmischung sowie die stetige Bildung neuer Oberflächen sicher zu stellen. Mühlen können aber auch dazu genutzt werden, bei Partikelsynthesen eine Aggregation der gebildeten Partikel zu minimieren.

Zerkleinern und Klassieren

Kurzfassungen der Vorträge

Numerical investigation of breakage behavior of bicomponent agglomerates

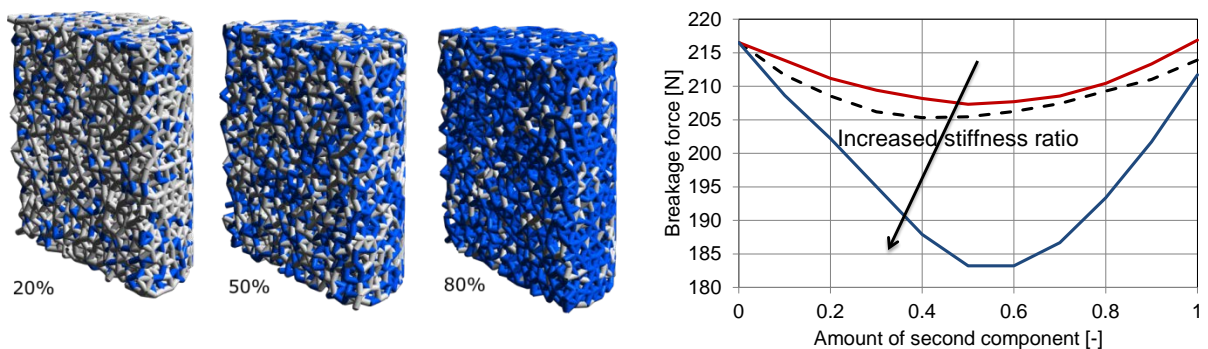
M. Dosta, K. Jarolin, Institute of Solids Process Engineering and Particle Technology, Hamburg University of Technology

S. Antonyuk, Institute of Particle Process Engineering, University of Kaiserslautern

DEM is an effective approach for numerical investigation of micromechanical behavior of granules and agglomerates. In this contribution we apply an extension of DEM, namely bonded particle model (BPM), for modeling of breakage behavior of multicomponent cylindrical and spherical agglomerates during quasi-static compression. In order to validate the model a set of experimental investigations has been performed.

Four different case studies have been performed: bi-modal particles of same material; two different materials of solid bonds; varied stiffness ratio of bonds to particles; two different materials of primary particles.

Analysis of the obtained results has shown that the microstructure and chemical composition of bicomponent aggregates have a significant influence on their mechanical properties such as stiffness or strength. For example, the breakage force of cylindrical agglomerates with two different bond materials reveals distinctive minima for specific mixtures (Fig. 1). This occurs due to the large heterogeneity in the stressing of the bonds network. Furthermore, the complex non-linear behavior has been observed in the case when agglomerates consist of primary particles of different size. Here the breakage force strongly depends on the mixing ratio and reach its minimum at about 50%.



a) cross-cut of bonds network of cylindrical agglomerate b) influence of varied bonds content and stiffness on breakage force

Fig. 1. Simulation of cylindrical agglomerate with bicomponent bonds.

We gratefully acknowledge financial support from the DFG, grant number DO 2026/5-1.

Simulation der Beanspruchungsenergieverteilung von nass und trocken betriebenen Rührwerksmühlen mit einem gekoppelten CFD-DEM-Ansatz

Christoph Thon^{1,2}, Paul Prziwara¹, Arno Kwade^{1,2}, Carsten Schilde^{1,2}

¹ Institut für Partikeltechnik, Technische Universität Braunschweig, Volkmaroder Str. 5, 38104 Braunschweig, Germany, e-mail: c.thon@tu-braunschweig.de

² Zentrum für Pharmaverfahrenstechnik (PVZ), Technische Universität Braunschweig, Germany

Rührwerkskugelmühlen sind in der chemischen, pharmazeutischen, sowie der Erz- oder Farbenindustrie zur Feinvermahlung und Dispergierung von Produktpartikeln bis zu einer Zielpartikelgröße von wenigen Mikrometern und teils noch feineren Partikeln weit verbreitet. Neben dem Bruch von Partikeln, Agglomeraten und Aggregaten mit anschließendem Stabilisierungsprozess sind Emulgierprozesse, sind der Aufschluss von einzelligen Mikroorganismen, die Partikelsynthese oder chemische Reaktionen mögliche Anwendungsgebiete für Rührwerksmühlen.

Hauptziel dieser Studie ist es über Simulationen der trocken betriebenen Rührwerksmühlen den Einfluss von Additiven auf die Fließeigenschaften des Produktes und die daraus resultierende Zerkleinerungsperformance zu untersuchen, um Mahl- und Dispergierprozesse besser vorhersagen und über die Beanspruchungsenergieverteilung optimieren zu können. Validiert wurden die Simulationen über einen Abgleich mit experimentellen Daten. Der Effekt von Produktpartikeln und Mahladitiven auf die Mahlkörper und die dadurch beeinflusste Interaktion der Mahlkörper miteinander und mit der Mühle wurde über die entsprechenden Reibparameter und Restitutionskoeffizienten der Mahlkörper eingestellt. Diese Betrachtung erfolgt, da die direkte Simulation der Produktpartikel einen nicht realisierbaren Rechenaufwand mit sehr langen Simulationszeiten bedingen würde. Es wurden zwei Mahlhilfsmittel mit unterschiedlichen Auswirkungen auf die Partikelfließfähigkeit eingesetzt und deren Auswirkungen auf die Zerkleinerungsperformance untersucht. Variiert wurden hierbei Rührerumfangsgeschwindigkeit und Produktfüllgrad. Bei der untersuchten trocken betriebenen Rührwerksmühle handelte es sich um eine Vertikalmühle im Batchbetrieb, die am Institut für Partikeltechnik der TU Braunschweig gebaut wurde.

Für die Simulation nass betriebener Rührwerkskugelmühlen wurden gekoppelte, nicht aufgelöste CFD-DEM-Simulationen im Makromaßstab durchgeführt, wobei der Schwerpunkt auf der Betrachtung der Bewegung der Mahlkörper und der Energieverteilung in der Mühle lag. Untersucht wurde der kontinuierliche Betrieb einer horizontalen Rührwerkskugelmühle (PML2, Bühler).

Sowohl in der trockenen als auch in der nassbetriebenen Rührwerksmühle sind die wichtigsten Informationen aus der makroskopischen CFD-DEM-Simulation die Kontaktfrequenz der Mahlkörper sowie die Kontaktenergieverteilung.

Experimental and numerical characterization of the comminution behaviour in a pin mill

E. Diez, M. Dosta, V. Skorych, S. Heinrich

Institute of Solids Process Engineering and Particle Technology, Hamburg University of Technology, Denickestraße 15, 21073 Hamburg, Germany

Pin mills belong to the class of impact mills and are mainly used for grinding of middle-size grains. The use of such mills implies that, on the one hand, the final particle size distribution of the discharged material depends on the process conditions like collision rates and stress intensities. On the other hand, material properties like granule strength, coefficient of restitution, material density, etc. have a decisive influence on the breakage behaviour.

This study focuses on the analysis of the particle breakage mechanics in a pin mill, which is used as a peripheral apparatus in a continuous granulation process, where it is applied to grind the oversize material obtained after granulation. A special attention has been paid on the investigation of the mechanical properties of the spherical feed particles. The obtained experimental data have been used in this study to feed the numerical models of a DEM simulation with the required parameters.

In order to obtain unknown material properties and to validate the model, several experimental studies have been employed. To measure material stiffness and strength, uniaxial compression tests have been performed for particles of different diameters (2 mm, 3 mm and 4 mm). The obtained data were subsequently used for the calibration of a bonded-particle model used in DEM (Fig. 1). For simulation, spherical granules from the experiments have been represented as agglomerates of smaller primary particles, bonded to each other by solid bridges.

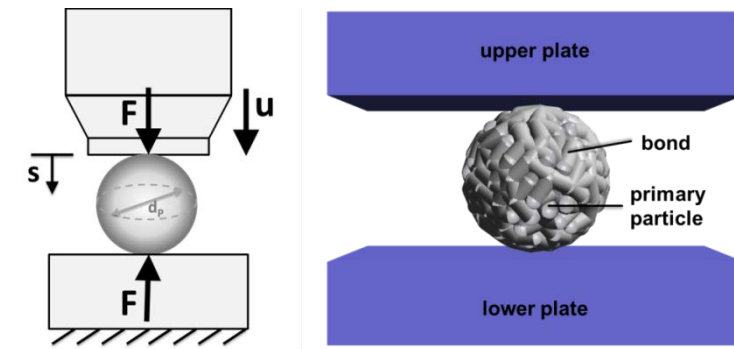


Fig. 1. Scheme of the experimental compression test setup (left) and DEM simulation of these compression tests using the bonded-particle model (right).

After the model calibration, the DEM simulations in the real geometry of the pin mill have been carried out. The results obtained have been compared to the experimental data under the variation of the rotational speed of the pin mill and the initial diameter of granules (Fig. 2).

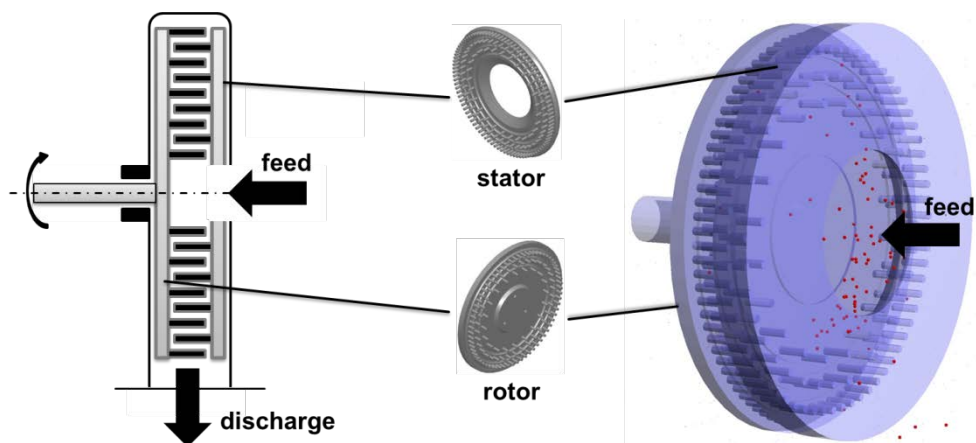


Fig. 2. Scheme of the pin mill principle (left), pictures of the configuration (middle) and calculation of instantaneous particle dynamics using DEM simulation (right).

Acknowledgment: The financial support of the German Research Foundation (DFG) within the priority program SPP1679 under the grant number HE4526/13-3 is gratefully acknowledged.

Viskositätseinfluss bei der dynamischen Fließschemasimulation von Rührwerkskugelmühlen

Ann-Christin Böttcher, Greta Fragnière, Didier Schons, Andreas Sandner,

Carsten Schilde, Arno Kwade

Institut für Partikeltechnik, Technische Universität Braunschweig,

Braunschweig/ Deutschland

Die Feinstzerkleinerung in nassbetriebenen Rührwerkskugelmühlen ist ein wichtiger Prozessschritt in der Industrie und beeinflusst über die resultierende Partikelgrößenverteilung wesentlich die weiteren Prozessschritte und die Produkteigenschaften. In dieser Studie soll die Einbindung der Suspensionsviskosität in ein dynamisches Prozessmodell für die Feinstzerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen, welches als Teilprojekt im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes „Dynamische Simulation vernetzter Feststoffprozesse“ entwickelt wird, gezeigt werden. Die Suspensionsviskosität stellt bei der dynamischen Simulation der Feinstzerkleinerung ein wesentlicher Parameter dar, da sie zum einen durch die vorliegenden Suspensionseigenschaften wie Partikelgrößenverteilung, Massenkonzentration und Temperatur beeinflusst wird und zum anderen die Beanspruchungsbedingungen in der Mühle prägt.

Zur Entwicklung des Viskositätsmodells werden Zerkleinerungsversuche mit verschiedenen Massenkonzentrationen und Partikelgrößen durchgeführt. Dabei werden an mehreren Stellen des horizontal orientierten Mahlraums Proben genommen, für die die Partikelgrößenverteilung sowie die Viskosität bestimmt werden. Parallel wird an diesen axialen Positionen auch die Temperatur, die im Mahlraum vorherrscht, gemessen und bei der Viskositätsmessung mit dem Rheometer vorgegeben. Unterschiedliche Viskositätsmodelle werden verglichen, um den Einfluss von Partikelgröße und Feststoffkonzentration (> 10 Gew.%) auf die Viskosität zu beschreiben.

Zur Untersuchung des Einflusses der Viskosität auf den Produkttransport und die Mahlkörperverteilung innerhalb des Mahlraums werden Versuche mit einem Modellfluid durchgeführt. Verschiedene Viskositäten werden dabei durch ein Gemisch aus Wasser und Polyethylenglykol eingestellt. Der Produkttransport wird über Leitfähigkeitsmessung am Mühlenausgang nach einer Stoßinjektion von einer

Kochsalzlösung am Eingang gemessen. Die axiale Mahlkörperverteilung wird mittels radiometrische Dichtemessung bestimmt.

Ziel ist es, den Einfluss der Viskosität auf den Produkt- und Mahlkörpertransport abzubilden. Dafür wird das Viskositätsmodell in das bestehende Mühlenmodell innerhalb der Fließschemasimulationssoftware *Dyssol* (Skorych et al., Pow.Tech. 2017) integriert. Anschließend wird der Wirkung des Viskositätsmodells auf die Produktpartikelgrößenverteilung bei der dynamischen Simulation gezeigt.

Einflüsse der Formulierungsstrategie bei der Silizium-Zerkleinerung auf die elektrochemische Performance von Lithium-Ionen Batterie-Anoden

M. Nöske, C. Nowak, S. Breitung-Faes, W. Haselrieder, A. Kwade, Technische Universität Braunschweig, Institut für Partikeltechnik, Braunschweig

Die Nutzung neuartiger Aktivmaterialien ist ein Ansatz zur Erhöhung der Energiedichte in Lithium-Ionen Batterien. Anodenseitig bietet der Einsatz von Silizium theoretisch das Potential zur Steigerung um den Faktor 10 im Vergleich zu konventionellen Graphit-basierten Elektroden. Die enorme Volumenkontraktion der Silizium-Partikel (>300 vol.-%) während der Lithiierung beim Laden der Batteriezelle bzw. während der Delithiierung beim Entladen, stellt hohe Anforderungen an die Partikel sowie den Partikelverbund innerhalb der Elektrodenstruktur. So konnte gezeigt werden, dass die hohe Volumenkontraktion beim Einsatz mikro-skaligen Siliziums für den Bruch dieser Partikel sorgt. Dies hat wiederum zur Folge, dass zum einen der elektrische Kontakt zwischen Silizium-Partikel und Elektrodenstruktur verloren geht und zum anderen Lithium durch irreversible Reaktionen an der Grenzschicht zwischen neugeschaffener Partikeloberfläche und Elektrolyt verbraucht wird. Somit ist die Zyklenstabilität bisheriger Silizium-Anoden ungenügend. Silizium-Nanopartikel, welche feindispers in einer elektrisch leitfähigen, porösen und flexiblen Kohlenstoffmatrix eingebettet vorliegen, wird als vorteilhafte Elektrodenstruktur in der Literatur beschrieben.

Ein Ansatz ist daher die Mischung einer nanopartikulären Silizium-Suspension aus einem Zerkleinerungsprozess mit weiteren Komponenten der Beschichtungssuspension für die Elektrodenherstellung in einem Dispergierprozess. Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, dass neben der Qualität der Siliziumpartikel, welche maßgeblich durch die Primärpartikelgröße und den Oxidationsgrad der Partikel bestimmt wird, vor allem die Kompatibilität der Silizium-Suspension mit der Wasser-basierten Beschichtungssuspension sowie die kolloidale Stabilität der Partikel entscheidend für die elektrochemische Performance der Silizium-Anoden ist. Basierend auf den prozessseitigen und anwendungstechnischen Anforderungen bei der Elektrodenherstellung wurden die Formulierungs- und Prozessparameter sowie das Set-up bei der Feinstzerkleinerung des Siliziums angepasst und optimiert. Neben

der Partikelgröße (Ultraschallspektroskopie und Dynamische Lichtstreuung) wurde auch die Suspensionsstabilität durch rheologische und elektroakustische Messungen betrachtet und mit Hilfe der DLVO Theorie beschrieben. Strukturuntersuchungen der Siliziumpartikel wurden zudem mit der Elektronenmikroskopie und der Röntgendiffraktometrie unternommen. Die Herstellung von Silizium-Suspensionen mit angepassten Formulierungseigenschaften in Rührwerkskugelmühlen wird abschließend als vielversprechende Möglichkeit für die weitere Verarbeitung zu Silizium-Anoden für neuartige Lithium-Ionen Batterien mit erhöhter Energiedichte bewertet.

Evaluation of an in-/online particle sizer for the wet media milling of drug nanosuspensions

Michael Juhnke, Andreas Welle, Edgar John

Novartis Pharma AG, Technical R&D, Basel/Switzerland

Tailoring poorly water-soluble drugs into products with nanoparticulate size is a proven formulation approach to improve general issues in drug delivery [1]. The increase in specific surface area and corresponding dissolution rate is considered to be the main implication for the improvement of e.g. bioavailability by nanosized drug compounds [1, 2]. Nanosized crystalline drugs are mostly manufactured by wet-media milling technology, due to the availability from pre-clinical to commercial scale and regulatory acceptance [1, 2]. Drug nanosuspensions can be converted by conventional drying techniques into drug products with reliable shelf-life and in-vivo performance upon administration [1, 2].

The control of drug particle size upon wet media milling by in-/online techniques is of interest to support process transfer and scale-up activities during development, and to strengthen the control strategy and efficiency during commercial manufacturing. In this paper, the in-/online particle sizing equipment OPUS, Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld/Germany, was evaluated. The measurement principle is based on ultrasonic extinction spectrometry (UES) [3, 4]. Interestingly, the general application of ultrasonic extinction spectrometry is very limited within the pharmaceutical field [5]. Investigations were performed with Naproxen suspension of 20% w/w drug load. Complementary offline particle sizing was performed for micron-sized Naproxen by laser light diffraction HELOS, Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld/Germany, and for nano-sized Naproxen by dynamic light scattering Zetasizer Nano, Malvern Ltd., Malvern/UK, to support method development. Nanosuspensions were manufactured by using wet media milling technology, model Labstar, Netzsch Feinmahltechnik GmbH, Selb/Germany.

The UES particle sizing method was developed regarding frequency and gap width, considering suspension temperature and flow rate as milling process relevant parameters. The method could be developed with the required particle size range for the monitoring from process start to end, and optimized signal-to-noise ratio using a correlation of the normalized extinction spectra with offline particle size data. Finally, the inline measurement of the evolution of Naproxen particle size during wet media milling could be demonstrated by monitoring of the ultrasonic extinction spectra. However, the analytical resolution of the established UES particle sizing method is limited for nanosized suspension, compared to offline results obtained by dynamic light scattering.

[1] E. Merisko-Liversidge, G. G. Liversidge, *Adv. Drug Delivery Rev.* 63 (2011) 427-440.

[2] M. Li et al., *Pharmaceutics* 8 (2016) 17.

[3] S. Roethele et al., *Freiberger Forschungshefte A841* (1998) 54-65.

[4] W. Hess et al., *Powder Handl. Process.* 15 (2003) 238-245.

[5] G. Bonacucina et al., *Int. J. Pharm.* 503 (2016) 174-195.

Fine grinding of organic model crystals in stirred media mills

C. Konnerth; C. Damm; J. Schmidt and W. Peukert

Institute of Particle Technology (LFG),

Interdisciplinary Center for Functional Particle Systems (FPS)

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Germany

Many new drug candidates exhibit low solubility in aqueous media and therefore poor bioavailability. Size reduction of active pharmaceutical ingredients (API) to the sub- μm or even nanometer range results in enhanced oral bioavailability due to the higher dissolution rate [1,2].

We processed different crystalline organic model compounds in batch stirred media mills and varied the stressing conditions, the solvent and the temperature systematically with the aim to produce organic nanoparticles. As expected the stress energy and the number of stress events play an important role for the final particle size [3]. In particular, the mechanical stress induces changes in the particles surface which result in enhanced solubility with respect to the (apparent) equilibrium solubility of the crystalline feed material and in reduced dissolution enthalpy as derived from van't Hoff plots [4]. Thus, besides particle breakage also surface-mediated re-crystallization and ripening phenomena contribute to the final size and morphology of the product particles. Re-crystallization and ripening are governed by the solubility and can therefore be controlled by the temperature and formulation parameters [3]. In fact, only a close link between size reduction and formulation leads to small particles with enhanced bioavailability. With increasing temperature and/or in the presence of surfactants or polymers which enhance the solubility of the organic compounds crystalline particles are found [4]. In contrast, if the solubility of the organic crystals is suppressed (for example at low temperature) irregularly shaped product particles about 100-200 μm in size are obtained, as under these conditions the particle breakage governs the final morphology [4].

This project is a collaboration between the groups in Erlangen at LFG and TU Braunschweig (A. Kwade, IPAT).

References

- [1] F. Kesisoglou, S. Panmai, Y. Wu, Adv. Drug Deliver Rev. 59 (2007), 631-644
- [2] G. G. Liversidge, C.K. Cundy, Int. J. Pharm. 1 (1995), 91-97
- [3] C. Konnerth, F. Flach, S. Breitung-Faes, C. Damm, J. Schmidt, A. Kwade, W. Peukert, Powder Technol. 294 (2016) 71-79
- [4] C. Konnerth, C. Damm, J. Schmidt, W. Peukert, Adv. Powder Technol. 25 (2014) 1808-1816

Auswirkungen von Mahlhilfsmitteln auf die trockene Feinzerkleinerung in unterschiedlichen Mahl-Sicht-Prozessen

Prziwara P., Breitung-Faes S., Kwade A.

Institut für Partikeltechnik, Technische Universität Braunschweig

Die Nachfrage nach immer feineren Produkten im unteren Mikrometerbereich ist nach wie vor steigend. Die Feinzerkleinerung vieler solcher Produkte erfolgt in trocken betriebenen Mühlen, da so auf eine anschließende, energieintensive Trocknung des Mahlguts verzichtet werden kann. Aufgrund ihrer hohen Beanspruchungsintensitäten sowie -häufigkeiten bilden trocken betriebene Rührwerkskugelmühlen eine vielversprechende und derzeit aufstrebende Alternative insbesondere für eine energieeffiziente Feinzerkleinerung verschiedener Massenprodukte, wie Zement oder Kalkstein. Andere feinkörnige Produkte, so wie temperaturempfindliche Stoffe, harte bzw. stark schleißende Materialien oder kontaminationssensitive Produkte, werden hingegen häufig mit Strahlmühlen feinzerkleinert.

Unabhängig von dem verwendeten Mühlentyp stellen die mit zunehmender Mahlgutfeinheit steigenden, interpartikulären Wechselwirkungen eine große Herausforderung dar. Um diese kontrollieren zu können, ist bei der trockenen Feinzerkleinerung der Einsatz sogenannter Mahlhilfsmittel in der Regel unerlässlich. In den vergangenen Jahren wurden an dieser Stelle die Effekte dieser Additive hinsichtlich Produkteigenschaften und Zerkleinerungsmechanismen in absatzweise sowie kontinuierlich betriebenen Rührwerkskugelmühlen ausführlich vorgestellt. Der Einfluss dieser Mahlhilfsmittel auf die kontinuierliche Zerkleinerung im geschlossenen Kreislauf, ist bisher aber insbesondere für die Feinzerkleinerung im unteren Mikrometerbereich erst wenig untersucht.

Im Rahmen dieses Projekts wurde daher die kontinuierliche Feinzerkleinerung von Kalkstein in Mahl-Sicht-Prozessen mit unterschiedlichen Mühlentypen untersucht. Zum Einsatz kamen dabei eine horizontale Rührwerkskugelmühle im geschlossenen Mahl-Sicht-Kreislauf sowie eine vertikale Rührwerkskugelmühle, eine Fließbettgegenstrahlmühle und eine Dampfstrahlmühle, jeweils mit integriertem Feinstsichter. Ziel dieser Studien war es weniger, die verschiedenen Mühlentypen hinsichtlich ihrer Zerkleinerungsperformance zu vergleichen. Vielmehr wurde evaluiert, inwiefern sich verschiedene Mahlhilfen bei vergleichbaren Produktfeinheiten und Mahlhilfsmittel-

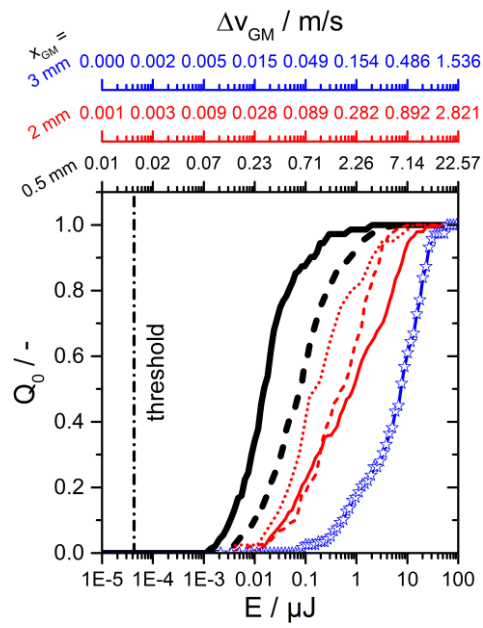
konzentrationen auf den Zerkleinerungsprozess auswirken können. Hierbei wurde deutlich, dass die Auswirkungen der Mahlhilfen stark von dem verwendeten Mühlen-
typ abhängen. Dies verdeutlicht, dass die Auswahl des einzusetzenden Additivs nicht
alleine auf Basis des Produkts und der Produktfeinheit, sondern ebenso unter Be-
rücksichtigung des verwendeten Zerkleinerungsverfahrens und der Prozessfahrweise
geschehen muss.

Partikelsonden zur Charakterisierung der Beanspruchungsbedingungen in Rührwerkskugelmühlen

S. Romeis, A. Strobel and W. Peukert

*Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik, Erlangen/Deutschland*

Die Zerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen wird durch die Häufigkeit und die Intensität der Kollisionen zwischen Mahlkugeln bestimmt. Wird ein Produktpartikel zwischen kollidierenden Mahlkugeln eingefangen kann Energie übertragen werden. Bei ausreichender übertragener Energie kommt es zum Bruch des beanspruchten Mahlgutpartikels. Bisher wurden die Einflüsse der verschiedenen Prozessparameter wie Rührerdrehzahl, Mahlkugelgröße oder eingetragene massenspezifische Energie weitgehend empirisch untersucht und die zugehörigen Verteilungen sind bisher nicht zugänglich. Um einen Einblick in die Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern und der Beanspruchungsenergie- und Beanspruchungszahl zu erhalten haben wir eine neue Methode entwickelt, die auf der Deformation von wohldefinierten sphärischen Partikeln (Partikelsonden) basiert [1,2]. Die Deformation der Partikelsonden in der Mühle kann mittels uniaxialen Kompressionsversuchen auf die entsprechende Energie bzw. Energieverteilung zurückgeführt werden (siehe Abbildung). Die Beanspruchungshäufigkeitsverteilung wird durch direktes Abzählen der Kontaktflächen erhalten. In diesem Beitrag präsentieren wir Ergebnisse zur Beanspruchung in einer horizontal betriebenen Rührwerkskugelmühle die in Passagenfahrweise betrieben wird. Die Einflüsse von Mahlkugelgröße, Viskosität und Passagenanzahl werden diskutiert.

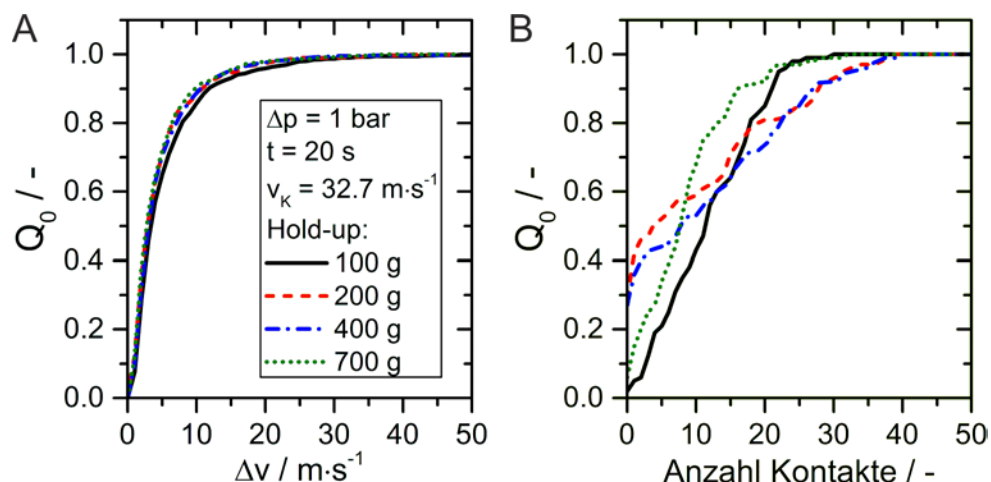


- [1] A. Strobel, S. Romeis, S. Wittpahl, P. Herre, J. Schmidt and W. Peukert, Powder Technol. 305, 652–661 (2017).
 [2] A. Strobel, J. Schwenger, S. Wittpahl, J. Schmidt, S. Romeis and W. Peukert, CHEM ENG RES DES 135, 859–869 (2018).

Bestimmung der Beanspruchungsbedingungen in Fließbettgegenstrahlmühlen

A. Strobel, B. Königer, S. Romeis, K.-E. Wirth, W. Peukert, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg/Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik, Erlangen/Deutschland.

Trotz des weiten Einsatzbereichs von Fließbettgegenstrahlmühlen, welche sich durch ihre Fähigkeit auszeichnen härteste Materialien bei gleichzeitig höchster Produktreinheit zu zerkleinern, sind die während der Zerkleinerung im Gasstrahl vorherrschenden Beanspruchungsbedingungen im Detail noch nicht vollständig verstanden. Um Einblick in die Zusammenhänge zwischen Prozessparametern wie Hold-up, Gasdruck, Mahldauer etc. und der Beanspruchungsenergie- und Beanspruchungszahlverteilung (siehe Abbildungen) zu erhalten werden sphärische Partikeln als partikuläre Sonden eingesetzt [1,2]: Geometrische Formänderungen von mechanisch wohl charakterisierten Metallpartikeln nach der Kollision mit Glaspartikeln identischer Größe werden unter Verwendung eines Finite-Elemente-Modells (FEM) herangezogen, um die ursprüngliche Relativgeschwindigkeit der Partikeln mit der resultierenden Verformung zu verknüpfen. Die Geometrieänderungen und Anzahl der Kontaktstellen sind hierbei durch bildgebende Verfahren leicht zugängliche.



Die Beanspruchungsbedingungen, welche durch die Betriebsparameter des jeweiligen Apparates vorgegeben und entsprechend verteilt sind, werden sowohl für

eine Labor- als auch eine kommerziell verwendete Fließbettgegenstrahlmühle untersucht. Die Basis für die Beschreibung des mechanischen Verhaltens der verwendeten Partikeln wird hierbei durch Einzelpartikelexperimente gelegt.

Literatur:

[1] A. Strobel, S. Romeis, S. Wittpahl, P. Herre, J. Schmidt and W. Peukert, Powder Technol. 305, 652–661 (2017).

[2] A. Strobel, J. Schwenger, S. Wittpahl, J. Schmidt, S. Romeis and W. Peukert, CHEM ENG RES DES 135, 859–869 (2018).

Selektive Zerkleinerung im idealen Gutbett

*Dipl.-Ing. Lisa Kühnel, Prof.-Ing. Holger Lieberwirth, TU Bergakademie Freiberg:
Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik, Freiberg/Deutschland*

Die Druckzerkleinerung von Partikelkollektiven im Gutbett ist eine wichtige Zerkleinerungsmethode. Sie ist unter anderem für den stetig wachsenden Markt der Walzenmühlen von hoher Bedeutung. Um darüber hinaus den beständig steigenden Rohstoffbedarf abdecken zu können, müssen effektivere Verfahren und Maschinen entwickelt werden. Die selektive Zerkleinerung gilt dabei als vielversprechender Ansatz, um Partikel partiell aufzuschließen und die Wertstoffanreicherung dadurch zu erleichtern.

In dem folgenden Beitrag wird die selektive Zerkleinerung als Systemeigenschaft für ein künstlich hergestelltes Gesteinsgemisch aus Quarzit und Kalkstein untersucht. Die Versuche werden im idealen Gutbett an einer hydraulischen Stempelpresse mit Auflasten bis zu 4000 kN durchgeführt. Dabei werden der Einfluss von Gesteinsfestigkeit, Partikelgröße und -form sowie die Mengenverhältnisse der Gesteinsanteile auf das Zerkleinerungsverhalten untersucht.

Ziel ist es dabei, eine Bewertung der Einflussparameter bezüglich der erreichten Selektivität vorzunehmen. Aktuelle Ergebnisse belegen insbesondere die Abhängigkeit der Selektivität von der Festigkeit der Gesteine sowie deren Mischungsverhältnis zueinander. Weiter ist zu erwarten, dass auch die Partikelform und die Breite der Partikelgrößenverteilung einen Einfluss auf das Zerkleinerungsverhalten besitzen. Neben der Durchführung und den Ergebnissen befasst sich der Beitrag mit dem Verfahren zur Trennung der Fraktionen.

Mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse zur selektiven Zerkleinerung soll es zukünftig möglich sein, Prognosen für das selektive Zerkleinerungsverhalten in Gutbettwalzenmühlen zu treffen. Eine Übertragung der Ergebnisse auf Erzanwendungen ist geplant.

Zum Einfluss der Größenverteilung des Aufgabeguts auf die Gutbettbeanspruchung

Lieven Schützenmeister¹ *lieven.schuetzenmeister@mvtat.tu-freiberg.de*

*Evi Schulze*¹

*Dr.-Ing. Thomas Mütze*¹

*Dr.-Ing. Guido Kache*²

¹ *TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik;* ² *thyssenkrupp Industrial Solutions AG*

Im Rahmen eines Kooperationsprojektes der TU Bergakademie Freiberg mit der Fa. thyssenkrupp Industrial Solutions AG wird mit den Zielen der Prozessmodellierung und Vorhersage kritischer Betriebszustände das Betriebsverhalten von Gutbettwalzenmühlen (HPGR) bei der Zementklinkermahlung untersucht. Der vorliegende Beitrag behandelt den Einfluss der Breite und der Form der Größenverteilung des Aufgabeguts auf die Verdichtung und Zerkleinerung bei der Gutbettbeanspruchung. Beide Parameter beeinflussen sowohl das Verdichtungsverhalten, bei dem beispielsweise ein hoher Feinkornanteil Betriebsstörungen auslösen kann, als auch den Energieeintrag in einzelne Größenklassen und damit das Bruchverhalten.

Für die grundlegende Untersuchung der Einflussfaktoren und Modellbildung werden definierte Größenverteilungen hergestellt, welche eine getrennte Betrachtung von Form und Breite ermöglichen. Diese werden zunächst hinsichtlich relevanter Faktoren wie Packungsstruktur und Schüttdichte charakterisiert und anschließend in einer hydraulischen Stempelpresse sowie einer kleintechnischen HPGR beansprucht. Auf der Grundlage der Versuchsergebnisse erfolgt die Modellierung der Verdichtung anhand eines geeigneten Modells aus der Literatur. Um den Einfluss der Größenverteilung auf die Zerkleinerung zu untersuchen, erfolgt eine energetische Bewertung des Zerkleinerungsergebnisses unter anderem anhand der Energieausnutzung. Darüber hinaus wird die Vergleichbarkeit der Beanspruchung in einer Stempelpresse gegenüber einer HPGR bewertet.

Feinmahlung und –klassierung in einer Pendelrollenmühle

Daniel-Christian Karhoff, Fabian Mertens, Marc Giersemehl

Neuman & Esser Process Technology GmbH, Übach-Palenberg

Pendelrollenmühlen mit integriertem Sichter (Abbildung 1) sind bekannt für robusten und energieeffizienten Einsatz bei Grob- und Mittelmahlung, das heißt bei Oberkornbegrenzungen (d_{97}) von ca. 50 μm und darüber.

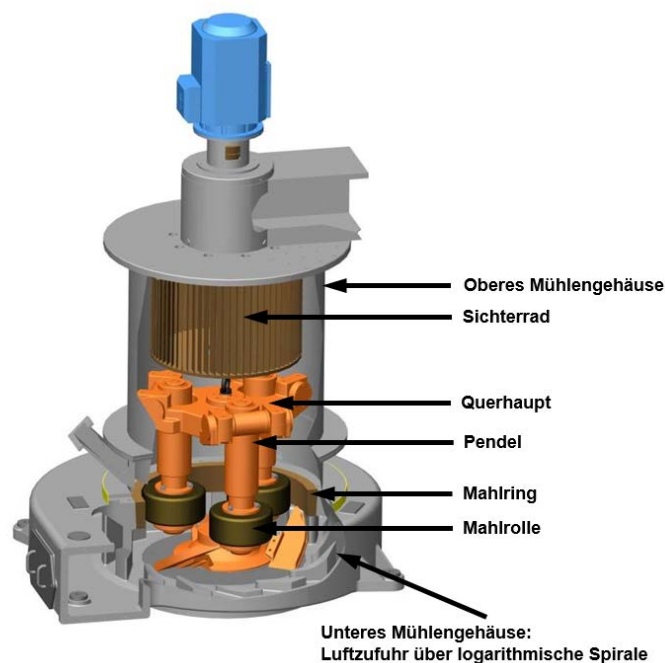


Abbildung 1: Pendelrollenmühle

Für Feinheitsbereiche mit noch niedrigeren Oberkornbegrenzungen werden in der Regel Kugel- oder Strahlmühlen eingesetzt (Abbildung 2).

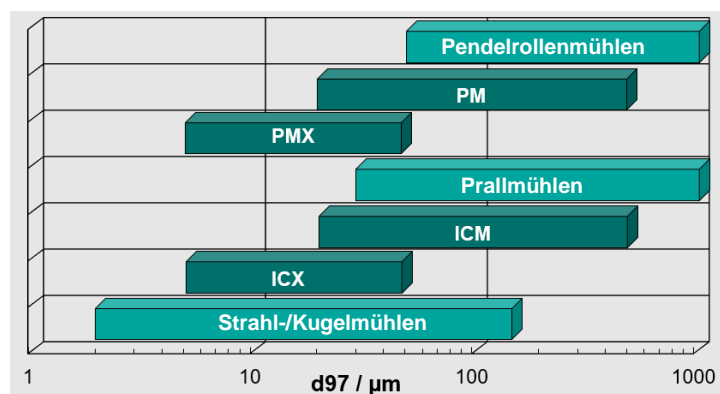


Abbildung 2: Feinheitsbereiche verschiedener Mühlentypen

Tiefgehende Untersuchungen an einer Neuman & Esser Pendelmühle „Pendulum Roller Mill“ (PM) haben gezeigt, dass die in dieser Mühle stattfindenden Zerkleinerungsprozesse grundsätzlich ohne Weiteres Oberkornbegrenzungen von deutlich unter 50 µm bis zu ca. 5 µm erzeugen können.

Außerdem wurde festgestellt, dass für diesen Feinheitsbereich ein neuer Sichter entwickelt werden muss. Die aus dem neuen Feinheitsbereich resultierenden Anforderungen betreffen insbesondere das Sicherterrad selber als auch die für einen effektiven und effizienten Sichtprozess erforderliche gezielte Heranführung des zerkleinerten Mahlguts an das Sicherterrad.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde unter der Bezeichnung „Pendulum Roller Mill Extra“ (PMX) eine neue Generation von Neuman & Esser Pendelmühlen entwickelt, die den besonderen Anforderungen an Zerkleinerungs-, Transport und Klassierprozessen für Oberkornbegrenzungen von bis zu unter 5 µm Rechnung trägt und somit eine effiziente Produktion in diesem Feinheitsbereich ermöglicht.

Die im beschriebenen Entwicklungsprozess gewonnenen Erkenntnisse waren außerdem Grundlage für die erfolgreiche Entwicklung sowohl der Prallmühle mit integriertem Sichter „Impact Classifier Mill Extra“ (ICX) – basierend auf der „Impact Classifier Mill“ (ICM) – als auch für den externen in-line Sichter „Deflector Classifier Extra“ (DCX), wobei auch diese beiden Entwicklungen zum Ziel hatten, Oberkornbegrenzungen von bis zu unter 5 µm zu erzeugen.

Präsentiert werden die wesentlichen Erkenntnisse und Ergebnisse dieses Entwicklungsprozesses sowie ein detaillierter Vergleich der Betriebs- und Leistungsdaten der beiden Baureihen PM und PMX sowie ein Ausblick auf die Baureihen ICX und DCX.

Charakteristik der Fließfähigkeit recycelter Pulver für die additive Fertigung

Robert Kratzsch, Dr.-Ing. Thomas Mütze, Prof. Dr.-Ing. U.A. Peuker, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik, Freiberg/Deutschland

In den Pulverbettverfahren der additiven Fertigung werden Metallpulver eingesetzt, die spezifischen Anforderungen gerecht werden müssen. Insbesondere ist dabei eine hinreichende Fließfähigkeit gefordert, um optimale Schichten im Bauraum zu erzeugen. Dabei ist festgelegt, dass sphärische Partikel die beste Fließfähigkeit besitzen, wobei die Bestimmung der Fließfähigkeit in der Branche sehr unterschiedlich gehandhabt wird.

Mit dem Bezug des mechanischen Recyclings stellt sich die Frage, inwiefern nicht sphärische Partikel die geforderte Fließfähigkeit erreichen und in der additiven Fertigung eingesetzt werden können. Beispielhaft sind hier Pulver recycelter Supportstrukturen, Produktionsabfällen oder Ausschussteile zu sehen.

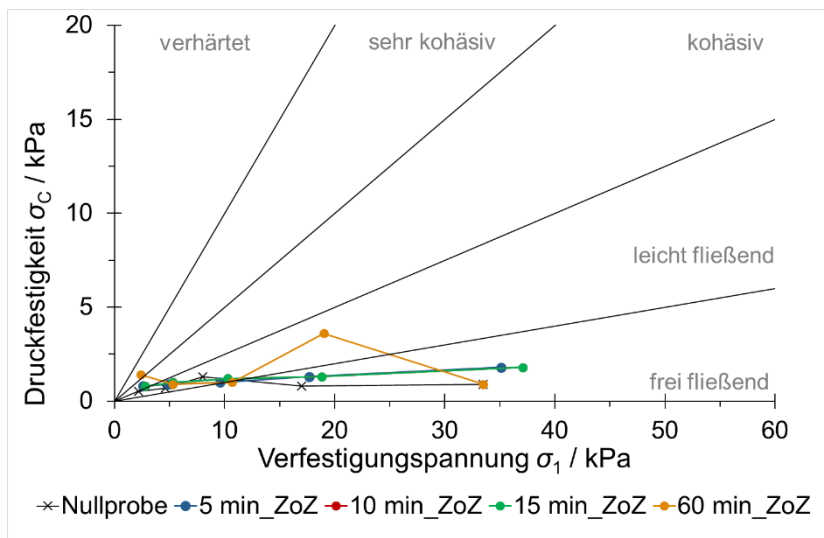


Abb 1: Bestimmte Fließfähigkeiten mechanisch belasteter Pulver (Ringschergerät Schulze)

Für erste Untersuchungen wurden diesbezüglich ein Stahlpulver 316L mechanisch in einer trockenen arbeitenden Rührwerkskugelmühle (Fa. ZoZ) beansprucht und nicht sphärische Partikel erzeugt, welches ein Recyclat simulieren. Durch unterschiedliche Beanspruchungsintensitäten konnten entsprechende Pulver nach Fließfähigkeiten, Partikelgrößen- und Partikelformverteilungen charakterisiert werden.

Herstellung feiner Polymerpulver im Mahlsichtkreislauf

Dr. Ergün Altin, Dr. Steffen Sander, Hosokawa Alpine AG, Augsburg

Die Herstellung feiner Polymerpulver wird aus industrieller Sicht vermehrt angefragt. Die geforderten Zielspezifikationen der Pulver, beispielsweise für die Additive Fertigung im Pulverbettverfahren liegen bei ca. $d_{90} < 100 \mu\text{m}$. Aber auch deutlich feinere Pulver werden, je nach Einsatzgebiet gefordert. Oftmals können die Polymere aber nicht in einem Durchgang auf die Zielfeinheit zerkleinert werden. Um die meist als Pellets vorliegenden Aufgabegüter auf diese Feinheiten hin zu veredeln, bedarf es daher einer ganzheitlichen Betrachtung der Prozesse Zerkleinerung und Klassierung.

Kryogene Zerkleinerung mit einer Stiftmühle

Die Zerkleinerung thermoplastischer Polymere in einer Stiftmühle erfolgt nach Stand der Technik durch eine vorgeschaltete Versprödung der Granulate im flüssigen Stickstoff. Bezüglich der Herstellkosten stellt sich hierbei heraus, dass neben der weiteren Optimierung des Prozesses auch die Fahrweise der Mühle an die geforderte Feinheit und den nachträglichen Prozess der Klassierung abgestimmt werden muss.

Klassierung mit einem statischen Sichter

Für die Klassierung kommen je nach Anforderungsprofil prinzipiell unterschiedliche Trennvorrichtungen wie die Siebung oder Sichtung in Frage. Neben den geforderten Feinheiten spielen auch die Reinigbarkeit der Anlagen und die flexible Einstellung der Partikelgröße eine große Rolle. Um den Aspekten gerecht zu werden, wurde erstmalig ein statischer Klassierer (Cliffis) für diese o.g. Applikationen untersucht.

Mahlsichtkreislauf

Nach Untersuchung der beiden Einzelprozesse (Zerkleinern, Sichten) konnten Versuche auch im Mahlsichtkreislauf realisiert und die geforderten Feinheiten erreicht werden. Einen abschließenden Vergleich der Ergebnisse des statischen Sichters im Mahlsichtkreislauf mit einem dynamischen Sichter (ATP) komplettieren die Untersuchungen.

Mineralspezifische Trennung in Windsichtern

Dr.-Ing. Thomas Mütze¹, Markus Buchmann¹, Frank van der Meer²

¹TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und
Aufbereitungstechnik

²WEIR Minerals

Windsichter sind Klassiermaschinen, in denen Partikel unter Ausnutzung unterschiedlicher Bewegungsbahnen in einer Gasströmung getrennt werden. Neben dem Gasdurchsatz und der wirkenden Feldkraft hängt das Klassierergebnis vom Dispersitätszustand in der Trennzone und damit von der Strömungsgeometrie, der Turbulenz sowie interpartikulären Wechselwirkungen ab. Trennmerkmal ist die Sinkgeschwindigkeit der Partikel. Im vorliegenden Beitrag wird auf das Sichten heterogener Stoffgemische eingegangen, bei denen Wert- und Bergminerale deutliche Dichteunterschiede aufweisen.

Als Versuchsmaterial dienten unterschiedlich feuchte Eisenerzproben, die neben der klassischen Bewertung seitens der Granulometrie umfassend hinsichtlich ihrer Mineralogie charakterisiert wurden. Als Sichter wurde ein Laborabweiseradsichter 100 MZR (Fa. Alpine) verwendet, der mit repräsentativen Erzproben kleiner 315 µm beschickt und auf eine Trennkorngröße von 45 µm eingestellt wurde. Neben der Feuchtigkeit der Produkte sowie der Ausbeute an Feingut als Produktfraktion eines entsprechenden Mahlkreislaufs wurde die Qualität der Sichtung anhand von Teilungsmenge, Trennkorngröße und Trennschärfe beurteilt.

Eine automatisierte mineralische Aufschlussanalyse (MLA) lieferte auf Partikelbasis Informationen zur Anreicherung und Entmischung der einzelnen Mineralphasen des Erzes in den Sichtprodukten. Dies ermöglichte eine detaillierte Analyse der Einflüsse verschiedener Partikeleigenschaften (z.B. Partikeldichte, Partikelform) auf das Trennergebnis. Im Beitrag werden geeignete Methoden einer solchen mehrdimensionalen Beurteilung von Trennprozessen vorgestellt und Auswirkungen für die Auslegung von Mahlkreisläufen diskutiert.

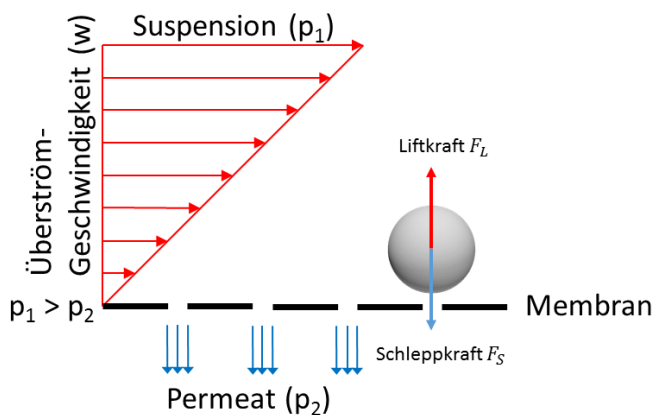
Untersuchungen zur Nassklassierung mit der Querstrom-Klassierung

Philipp Lösch, Sergiy Antonyuk,

Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik, TU Kaiserslautern

Mithilfe der Querstrom-Klassierung können feinste Partikeln ($<10 \mu\text{m}$) aus Suspensionen abgetrennt werden. Hierbei soll ein Prozess zur Verfügung gestellt werden, der im Gegensatz zu Hydrozyklonen oder Zentrifugen eine Trennung bei hohen Suspensionskonzentrationen bewerkstelligen kann.

Bei der Querstrom-Klassierung wird wie bei der Querstrom-Filtration eine Membran mit einer Suspension überströmt. Die Durchströmung der Membran verursacht eine in Richtung der Membranoberfläche wirkende Widerstandskraft auf die Partikeln. Durch die Überströmung an der Membranoberfläche wirkt gleichzeitig eine Liftkraft auf die Partikeln die durch den Geschwindigkeitsgradienten in der Grenzschicht



verursacht wird. Durch die unterschiedliche Abhängigkeit der Kräfte von der Partikelgröße lagern sich kleinere Partikeln auf der Membranoberfläche ab. Nach einer Spülung des Systems mit partikelfreiem Wasser kann die Deckschicht mittels Rückspülung

ausgetragen werden.

Nachdem an einem Laborprüfstand eine Klassierung im Bereich von 1 bis $4 \mu\text{m}$ von CALCIT, Al_2O_3 und Quarzfeinstmehl SF500 aufgezeigt wurde, soll mittels Parameterstudien ein optimaler Betriebspunkt des Systems gefunden werden. Hierbei wurde der Einfluss des Rückspülintervalls und der Konzentration der Suspension auf die Trennschärfe untersucht werden. Weiterhin wurde die Anordnung der Membranen variiert.

Diese Ergebnisse sollen zur optimalen Auslegung eines Prüfstands im Technikumsmaßstab dienen. Hier wird ein Membranmodul mit einer Oberfläche von ca. 4m^2 verwendet.

Kristallisation

Kurzfassungen der Vorträge

Verwendung eines Donoramin-Salzes für die *in situ*- Produktkristallisation aus einer Amintransaminase-katalysierten Reaktion

Dennis Hülsewede, Jan-Niklas Dohm, Jan von Langermann

*Universität Rostock, Institut für Chemie, Biokatalytische Synthese, Albert-Einstein-
Str. 3a, 18059 Rostock*

Chirale Amine sind wichtige Intermediate für eine Vielzahl von Pharmazeutika, Lebensmittelzusatzstoffen, Kosmetika und Agrochemikalien. Die Darstellung der enantiomerenreinen Amine kann sowohl mittels Racematspaltung als auch asymmetrischer Synthese erfolgen, wobei in den letzten Jahren sich die enzymatische Synthese mittels Amintransaminasen (ATAs) etabliert hat.[1] Ein Nachteil dieser biokatalytischen Transaminierung ist leider die ungünstige Lage des Reaktionsgleichgewichtes, welches aufwendig durch spezielle Amindonoren oder Enzymkaskaden überwunden werden muss.[2]

Als leistungsfähige Alternative untersuchen wir die selektive *in situ*-Produktkristallisation (engl. *in situ* product crystallization, ISPC) des Produktamins, welche durch eine simple Zugabe einer Carbonsäure das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschiebt.[3]

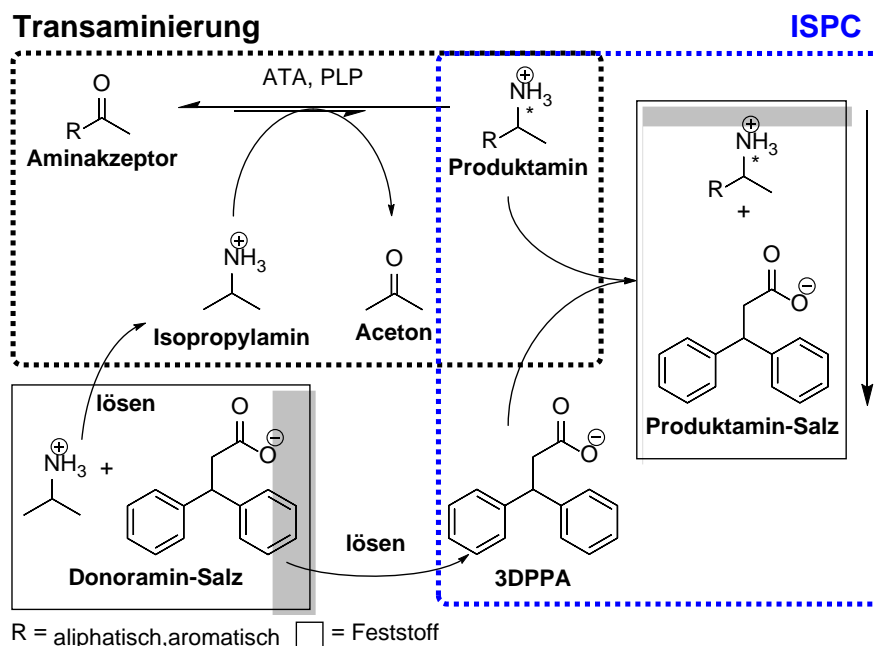


Abbildung 1: Kombination einer Amintransaminase-katalysierten Reaktion mit einer *in situ*-Produktkristallisation bei Einsatz eines Donoramin-Salzes

Die Produktivität der ISPC-Methode kann dabei durch die direkte Verwendung eines festen Donoraminsalzes im Sinne einer Fed-Batch-Reaktion noch deutlich weiter gesteigert werden (Abbildung 1). Neben der deutlichen Überwindung des Gleichgewichtszustandes ohne den unerwünschten pH-Shift bei gleichzeitig geringen Aminkonzentrationen in der Reaktionslösung wurden Raum-Zeit-Ausbeuten von bis zu $>24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ erreicht.

[1] F. Guo und P. Berglund, *Green Chem.* **2017**, 19, 333-360

[2] I. Slabu *et al.*, *ACS Catal.* **2017**, 7, 8263-8284.

[3] a) D. Hülsewede *et al.*, *European Patent Application 17202282.4*, eingereicht am 17. November, **2017**; b) D. Hülsewede *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 18, 2130.

The Influence of Mixing on the Photoluminescence Quantum Yield of Semiconductor Nanocrystals

Ahmed M. Salaheldin, Wei Lin, Wolfgang Peukert and Doris Segets

Institute of Particle Technology (LFG), Interdisciplinary Center for Functional Particle Systems (FPS), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Germany
Ahmed.mahmoud@fau.de

Abstract

Nanoparticles exhibiting unique opto-electronic properties have received special interest in the past years. One such example are quantum dots (QDs), i.e., small semiconductor nanocrystals that show size-dependent opto-electronic properties due to quantum confinement. They are promising materials for solar cells, light emitting devices and thin film transistors. One of the most important quantities for measuring the quality of QDs is the photoluminescence quantum yield (PLQY) which is the ratio of emitted photons to absorbed photons upon a defined excitation, i.e. energy input.

One commonly used method for determination of PLQY is the relative fluorescence quantum yield technique, which involves comparison of the emission of a sample of unknown PLQY value against a reference dye molecule of known QY.¹ This method is effective, however, quite laborious and experimentally demanding, as it requires dilution series for both, the reference and the unknown material with subsequent comparison of their integrated photoluminescence (PL) areas. In our previous work, we successfully demonstrated the use of automation for the highly reproducible synthesis of CdSe QDs by hot injection and subsequent high throughput (HT) characterization of their optical properties.²

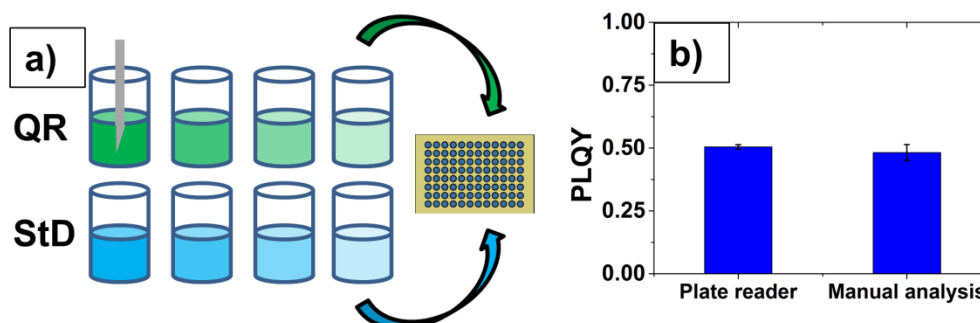


Figure 1 a) Automated workflow for determination of PLQY and b) comparison of PLQY and standard deviation derived from the automated approach with manual results.

As an initial benchmark, we applied an automated routine for the determination of PLQY of quantum rods (QRs) with known QY and compared the derived values against manually determined results. This was done by creating a dilution series manually as well as by automated pipetting onto a quartz microtiter plate for HT characterization using a plate reader. Both were in excellent agreement with each other; however, the automated approach gave a much higher accuracy in the determined PLQY at significantly reduced experimental effort.

Thus, this was the starting point for HT investigations on the evolution of PLQY during the synthesis of CdSe QDs. While in our previous work the effect of mixing on the evolution of dispersity was already unrivalled (process-structure relationship), automated PLQY determination allowed to make the important link towards product performance (structure-property relationship). In brief, from our previous results, it was observed that poor mixing, i.e. high mixing times causing poor distribution of reaction precursor through the reactor volume, affects the particle size distribution in such way that dispersity increases. Although this is already well-known for precipitation systems like BaSO₄,^{3,4} it has not been shown for QDs synthesized at elevated temperature (> 200 °C) in organic solvents with complex reaction chemistry. Our findings on QD emission show that mixing also has an influence on the optical performance of the synthesized particles. With improved mixing, yielding narrower PSD, PLQY noticeably increases.

In conclusion, through the use of high throughput experimentation (HTE) and automation, accurate and reliable access to important quantities like PLQY is provided. Our findings show the importance of distinct process parameters on the finally obtained product property that has to be optimized. Noteworthy, this is also the starting point for transferring our strategy towards heavy metal free, industrially relevant systems of complex structure like InP with ZnS shell(s).

Literature

- [1] Williams, A.T.R., Winfield, S.A. and Miller, J.N., Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer, *Analyst*, **1983**, 108: 1067-1071.
- [2] Salaheldin, A.M., Walter, J., Herre P, Levchuck I., Jabbari, Y., Kollé, J.M., Brabec, C.J., Peukert, W. and Segets, D., Automated synthesis of quantum dot nanocrystals by hot injection: Mixing induced self-focusing *Chem. Eng. J.*, **2017**, 320: 232-243.
- [3] Schwarzer, H.C. and W. Peukert, Experimental investigation into the influence of mixing on nanoparticle precipitation, *Chem. Eng. Technol.*, **2002**, 25(6): 657-661.
- [4] Lukas Metzger and Matthias Kind, Influence of mixing on particle formation of fast precipitation reactions—A new coarse graining method using CFD calculations as a “measuring” instrument, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2016**, 108: 176-185.

Hydratbildung in polymerbasierten pharmazeutischen Formulierungen

Heiner Veith, Erol Turan, Christian Luebbert, Gabriele Sadowski

*Lehrstuhl für Thermodynamik, Technische Universität Dortmund, Emil-Figge-Str. 70,
44227 Dortmund*

Eine Herausforderung bei vielen neu entwickelten pharmazeutischen Wirkstoffen (API) ist ihre geringe Löslichkeit in Wasser und die damit einhergehende geringe Verfügbarkeit im menschlichen Körper. Dieses Problem kann mittels Formulierungen, in denen das API in einer Polymermatrix aufgelöst wird, umgangen werden (sog. ASDs). ASDs sind häufig metastabil gegenüber API Kristallisation. Unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit (RH) wurde zudem beobachtet, dass das API als Hydrat ausfallen kann. Durch die Hydratbildung kann die Wasserlöslichkeit gegenüber der des Anhydrates noch mal deutlich vermindert werden. Die Bedingungen, bei denen Hydrate oder Anhydrate in ASDs entstehen, müssen daher genau bekannt sein.

Eine Untersuchung der Hydratbildung erfolgte für die hydratbildenden APIs Carbamazepin (CBZ) und Theophyllin (TP) mittels Differenzkalorimetrie, Sorptionsmessungen, Röntgendiffraktometrie und Heitzschmikroskopie. Dabei wurde die Umwandlungstemperatur von Hydrat zu Anhydrat für anschließende Modellierungen ermittelt und mittels Wassersorptionsmessungen konnte der Umschlag von Anhydrat zu Hydrat beobachtet werden.

Für ASDs aus CBZ mit den Polymeren Polyvinylpyrrolidon (PVP), Hydroxypropylmethylcellulose-Acetat-Succinat und Polyvinylacetat sowie TP mit PVP konnte durch thermodynamische Berechnungen mit der Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) die Hydrat- bzw. Anhydratbildung in den ASDs sowie die Wassersorption der amorphen sowie der kristallisierten ASDs (Anhydrate und Hydrate) erfolgreich vorhergesagt werden. Für vorher genannte ASDs wurden bei 75%, 85% und 95% RH bei 22 °C, sowie für CBZ/PVP-ASDs bei 60% RH und 25 °C Langzeitstabilitätsversuche durchgeführt, die die sehr gute Vorhersagekraft sowohl hinsichtlich der entstehenden Kristallform (Hydrat/Anhydrat) als auch der Wassersorption belegen. So wurde -wie vorhergesagt- in CBZ-ASDs und TP-ASDs nach 3 Monaten bei 75% - 95% RH bei 22 °C das Hydrat beobachtet, wohingegen in CBZ-ASDs bei 60% RH und 25 °C auch nach 4 Jahren keine Hydratbildung beobachtet wurde.

Understanding the Influence of Polymeric Excipients on the Crystallization of Pharmaceuticals

Raj Schneider¹, Yuanhui Ji² and Gabriele Sadowski¹

¹*Lehrstuhl für Thermodynamik, TU Dortmund, Emil-Figge-Str. 70, 44227 Dortmund*

²*Southeast University, Nanjing*

Low bioavailability is a key challenge in the development of new active pharmaceutical ingredients (APIs). A popular strategy to redeem this drawback is the use of amorphous formulations which have demonstrated enhanced dissolution performance resulting in API concentrations the solubility limit. This desired state of supersaturation however is not thermodynamically stable. Some excipients have proven to be useful in preventing otherwise rapid recrystallization from the supersaturated state. In literature, it is assumed that these excipients either increase the solubility of the APIs or -at extremely low excipient concentrations that are assumed to have only marginal solubility effects- slow down the crystal-growth kinetics.

This work investigates how the polymeric excipients Polyethyleneglycol (PEG), Polyvinylpyrrolidone (PVP), Polyvinylpyrrolidone-vinylacetate (PVP-VA), Soluplus, Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and Hydroxypropylmethylcellulose-acetatesuccinate (HPMC-AS) affect the crystal-growth kinetics of the two model APIs Naproxen (NAP) and Indomethacin (IND). Seeded batch crystallization experiments were performed at excipients concentrations relevant to pharmaceutical applications. By means of crystal-growth modeling, the inhibitory effect observed in all cases could be separated into a solubility-related effect and a kinetic effect.

It will be shown that the inhibitory effect of HPMC and PEG on crystal growth of NAP can be considered as purely caused by increasing the NAP solubility even at extremely low polymer concentrations. In contrast, the intrinsic crystal-growth kinetics of NAP is strongly retarded by addition of PVP-K25 and slightly accelerated by Soluplus.

Only knowing the API solubility in the presence of the excipient as well as the crystal-growth kinetic parameters derived from the neat NAP system, we were able to quantitatively predict the crystallization kinetics in the presence of the purely solubility-increasing excipients PEG and HPMC.

On-line Untersuchung des Wachstumsverhaltens von AZO-Nanokristallen während ihres Entstehungsprozesses

Julian Ungerer¹, Ann-Kathrin Thurm², Georg Garnweitner², Hermann Nirschl¹

¹Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (IMVM)

Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe

*²Institut für Partikeltechnik (iPAT), Technische Universität Braunschweig,
Braunschweig*

Das kristalline Halbleitermaterial Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO) weist aufgrund seiner speziellen Eigenschaften, wie z.B. seinem geringen elektrischen Widerstand, seiner guten mechanischen Stabilität sowie seiner hohen Transparenz im sichtbaren Bereich ein hohes Anwendungspotential im Bereich der Halbleitertechnik auf. Hierbei gilt AZO in Form von flüssigen Dispersionen - als sog. transparentes leitfähiges Oxid (TCO) - in den Anwendungsbereichen Dünnschicht-Solarzellen, Leuchtdioden oder in der druckbaren Elektronik als attraktive Alternative zu bisher verwendeten Indium-basierten Oxiden [1, 2]. Hierfür werden qualitativ hochwertige AZO - Nanokristalle mit maßgeschneiderten Kristallformen und -größen sowie einer definierten Al-Dotierung zur Einstellung spezifischer Anwendungseigenschaften benötigt.

Deshalb soll ein grundlegendes Verständnis über den Entstehungsprozess der Nanokristalle ($x_{50} < 50nm$) während ihrer Herstellung erarbeitet werden. Bei der Herstellung von AZO-Nanokristallen handelt es sich um ein nicht-wässriges Sol-Gel-Verfahren, das eine sehr gute Kontrolle des Wachstumsverhaltens, sowie einen hohen Kristallisationsgrad des AZO aufweist [3, 4].

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes soll der Einfluss verschiedener Parameter, wie Prozesstemperatur und Precursor-Konzentration, auf das Wachstumsverhalten der Nanokristalle mittels on-line Analyseverfahren beschrieben werden. Hierbei kommt die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) als nicht-invasive Partikelmess-technik durch die am IMVM entwickelte SAXS-Laborkamera zum Einsatz [5]. Mithilfe der SAXS konnten ablaufende Bildungs- und Verbrauchsmechanismen kristalliner Nanopartikel während der AZO-Synthese quantitativ und on-line erfasst werden, sodass ein entsprechendes Modell bezüglich der Bildungskinetik von AZO-Nanokristallen erfolgreich abgeleitet werden konnte.

Hieraus wurde ein grundlegendes Prozessverständnis zur Herstellung von AZO - Nanokristallen erarbeitet, welches im Rahmen des diesjährigen Jahrestreffens der *ProcessNet-Fachgruppe Kristallisation* detailliert vorgestellt werden soll. Darin sollen die on-line Datenerfassung mittels SAXS, die Entstehungskinetik der Nanokristalle und deren Einflussparameter im Fokus stehen.

Referenzen:

- [1] L. Luo, M. D. Rossell, D. Xie, R. Erni, and M. Niederberger, "Microwave-assisted nonaqueous sol-gel synthesis: from Al: ZnO nanoparticles to transparent conducting films," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 1, no. 1, pp. 152-160, 2012.
- [2] T. Minami, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes," *Semiconductor Science And Technology*, vol. 20, no. 4, pp. S35, 2005.
- [3] M. Niederberger, "Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles," *Accounts Of Chemical Research*, vol. 40, no. 9, pp. 793-800, 2007.
- [4] S. Zellmer, A. Kockmann, I. Dosch, B. Temel, and G. Garnweitner, "Aluminum zinc oxide nanostructures with customized size and shape by non-aqueous synthesis," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 36, pp. 6878-6883, 2015.
- [5] A. Gutsche, M. Meier, X. Guo, J. Ungerer, and H. Nirschl, "Modification of a SAXS camera to study structures on multiple scales," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 19, no. 9, pp. 321, 2017.

Kontrolle der Produkteigenschaften des schwerlöslichen Pharmawirkstoffs TBID bei der Batch-Lösungskristallisation

Marius Meise^{1,2}, Matthias Egerer^{1,2}, Stephan Scholl^{1,2}

¹ *Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik,*

² *Zentrum für Pharmaverfahrenstechnik, TU Braunschweig, Deutschland*

Die Lösungskristallisation wird in der pharmazeutischen Industrie zur Trennung und Reindarstellung organischer Substanzen genutzt. Dabei sind für das *downstream processing* (DSP) und die Formulierung besonders definierte physikalische Stoffeigenschaften, wie Kristallgröße und Kristallgrößenverteilung, relevant [1]. Basierend auf vorangegangenen Arbeiten [2] werden in diesem Beitrag Ergebnisse zur Entwicklung einer Lösungskristallisationsmethode mittels Antisolvent für den schwer wasserlöslichen Wirkstoff TBID (4,5,6,7-Tetrabrom-2-(1H-imidazol-2-yl)isoindolin-1,3-dion) präsentiert. Der Fokus liegt dabei auf der gezielten Einstellung von physikalischen Produkteigenschaften, wie Kristallgröße und deren Verteilung, siehe Abb. 1.

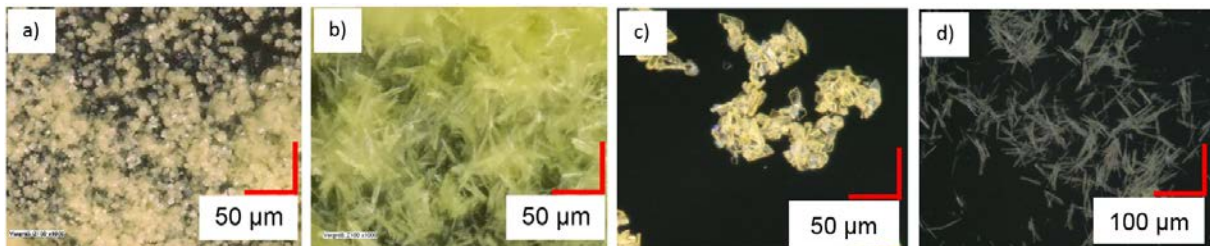


Abb. 1: TBID hergestellt mittels Antisolventkristallisation unter Variation der Prozessparameter. a), b): aus Dimethylformamid/Wasser; c), d): aus Dimethylformamid/Ethylacetat.

Zur Auslegung des Verfahrens werden verschiedene Lösungsmittel ausgewählt und die Prozessführung variiert. Untersuchungen zur Induktionszeit und metastabilen Zone mittels FBRM liefern Einblicke in die Kristallisationskinetik des reinen Wirkstoffs. Resultierende Kristallgrößen und Kristallgrößenverteilung werden über die optische Mikroskopie ermittelt. Die Zusammenschau der Experimente erlaubt die gezielte Auslegung des Verfahrens hinsichtlich der Einstellung definierter Produktparameter, wie Kristallgröße und Kristallgrößenverteilung, anpassbar auf die folgenden Schritte des DSP und/oder der Formulierung.

[1] R. Rahn McKeown et al., in D. J. am Ende, JWS. DOI:10.1002/9780470882221

[2] M. Meise et al., Eur. J. Pharm. Biopharm. DOI: 10.1016/j.ejpb.2018.01.008

Down-Scaling of a Continuous Draft Tube Baffle Crystallizer for Process Development

M. Schmalenberg¹, A. Nocon¹, N. Kockmann¹,

¹TU Dortmund, Laboratory of Equipment Design, Dortmund/DE

For process development it is necessary to have equipment which represents the industrial apparatuses as similar as possible to offer short time-to-market. Accordingly a draft tube baffle (DTB) crystallizer was scaled down from typical m³-scale [1] to 1 L internal volume (see Figure 1).

Before crystallization experiments can be carried out, it is important to know the suspending behavior for different particles and quantities in the DTB. The suspension characteristics were determined on the basis of EINENKEL and MERSMANN [2]. By varying the particles (glass in water or acetylsalicylic acid in water) different density differences are tested to determine the operation window of the crystallizer. Additionally, different particle size fractions were used and the amount of the particles was varied between 1 w-% and 11 w-%. These preliminary investigations will help determining the appropriate stirrer speed in order to enable classification in the DTB during subsequent crystallization operation.

For further characterization of the DTB, the residence time of the liquid and solid phases were experimentally determined for the continuous operation mode. These measurements show the intensity, with which the particles can be classified in the designed DTB.

In summary, the flow behavior of a small-scale DTB prototype is presented before it is further developed with regard to its temperature concept will be investigated.

Figure 1: Prototype of the 1L-DTB; (1) connection for steam, pressure and temperature sensor (2) outlet (3) inlet (4) agitator shaft (5) fine removal (6) coupling (7) motor

The German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy (BMWi) is acknowledged for funding this research as part of the ENPRO2.0 initiative. (Support code: 03ET1528A)

[1] A. ten Cate et al., *10th European Conference on Mixing*, **2000**

[2] W.-D. Einenkel, A. Mersmann, *Verfahrenstechnik (Mainz)Verfahrenstechnik*, **1977**

Keimbildung in Elektrolytlösungen – vom Nanolitertropfen bis zum gerührten Mikroreaktor

Daniel Selzer, Matthias Kind

Institut für Thermische Verfahrenstechnik

Karlsruher Institut für Technologie (KIT), D-76131 Karlsruhe

Die Kristallisation ist ein Verfahren, das beispielsweise in der pharmazeutischen Industrie, zur Herstellung und Aufreinigung von pharmazeutischen Wirkstoffen verwendet wird. Der Kristallisationsprozess kann dabei in Keimbildung und Wachstum der neu gebildeten Kristalle unterteilt werden. Da die Keimbildung als grundlegender erster Schritt bei der Kristallisation einen großen Einfluss auf die Produkteigenschaften des Kristallisates besitzt, kommt dieser eine übergeordnete Bedeutung bei der Steuerung und Optimierung von Kristallisationsprozessen zu. Obwohl die Kristallisation ein Verfahren ist, welches über viele Jahrzehnte hinweg eingesetzt wird, sind beispielsweise die Mechanismen der Keimbildung auf fundamentaler Ebene bis heute nur wenig verstanden.

In den jüngsten Jahren ist der Bedarf nach experimentellen Methoden, die eine Untersuchung der Keimbildung unter definierten Versuchsbedingungen ermöglichen, gestiegen. Großes Potential haben hierbei tropfenbasierte Methoden gezeigt. Bei diesen Methoden werden Kristallisationsexperimente an Einzeltropfen oder an einem Tropfenensemble von mehreren Tropfen durchgeführt. Durch die geringen Volumina (nL bis einige μL) ergeben sich vielfältige Vorteile hinsichtlich der Versuchsbedingungen als auch der benötigten Probenmenge gegenüber Experimenten an makroskopischen Volumina. Eine andere, häufig eingesetzte Methode zur Untersuchung der Keimbildung, sind Kristallisationsexperimente mit Hilfe von gerührten Mikroreaktoren ($\sim \text{mL}$). Im Vergleich zu anderen Methoden, mag diese Methode besonders gut geeignet sein, die Keimbildung unter Bedingungen zu untersuchen, die nahe an industriellen Kristallisationsprozessen liegen.

Der Beitrag befasst sich mit dem charakteristischen Kristallisationsverhalten wässriger Elektrolytlösungen basierend auf Induktionszeitmessungen an Tropfen und gerührter Mikroreaktoren. Insbesondere sollen die jeweils auftretenden Keimbildungsmechanismen diskutiert werden.

Dynamische Modellierung eines Kristallisationsprozesses mit Rückführung

S. Kulozik¹, T. Kovačević¹, M. Buchholz², J. Haus², S. Heinrich², H. Briesen¹,

¹Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik, TU München, ²Institut für Feststoffverfahrenstechnik und Partikeltechnologie, TU Hamburg

Motivation

In der Fluidverfahrenstechnik gibt es zahlreiche etablierte Methoden zur Simulation von vernetzten chemischen Prozessen. Das DFG Schwerpunktprogramm SPP 1679 (DYNSIM-FP) hat es sich zum Ziel gesetzt, Feststoffprozesse dynamisch zu simulieren. An der TU Hamburg wird dazu das dynamische Simulationswerkzeug Dyssol („Dynamic Simulation of Solids Processes“) entwickelt [1]. Es ermöglicht die Implementierung, Verschaltung und Lösung von dynamischen Modellen von Feststoffprozessen.

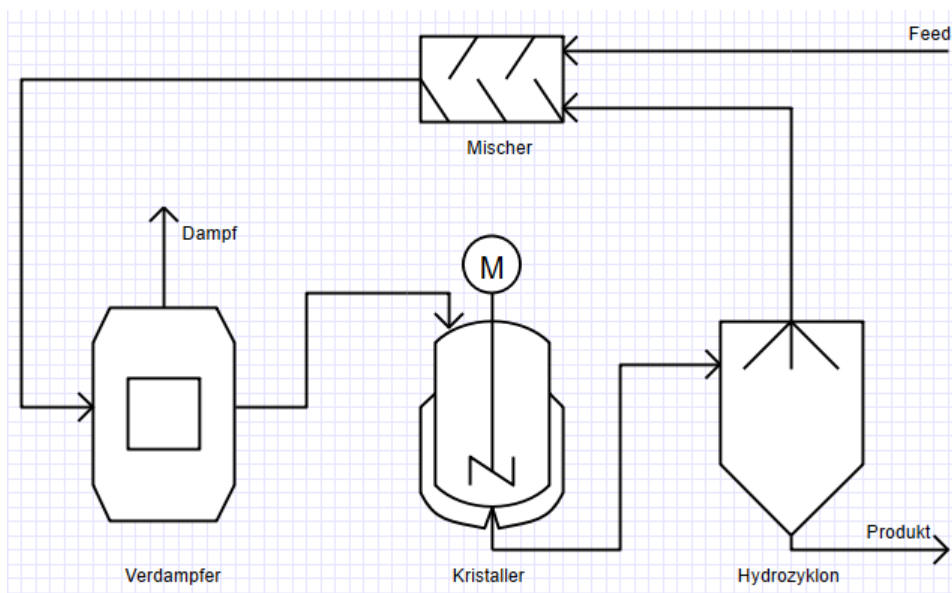


Abbildung 1: Fließbild des Kristallisationsprozesses

Ziele

Unser Ziel im Rahmen dieses Projekts ist es, einen kontinuierlichen Kristallisationsprozess mit Rückführung zu modellieren (siehe Abbildung 1). Der Prozess kann wie folgt beschrieben werden: Eine Lösung wird in einem Verdampfer übersättigt und in einen „mixed Suspension mixed Product Removal“ Kristallisor geleitet. Das Kristallisationsprodukt wird in einem Hydrozyklon klassiert. Aus dem Unterlauf des Hydrozyklons wird dem Prozess das Produkt entnommen. Der Oberlauf wird mit frischem Feed gemischt, dabei wird der Feststoffanteil gelöst und dem Verdampfer rückgeführt.

Dieser Prozess wurde bereits von Kulikov et al. modelliert [2]. Dabei wurden die verschiedenen Apparate mit verschiedenen Simulationstools simuliert. Die einzelnen Modelle wurden dann mit der Software CHEOPS gekoppelt [3]. Der primäre Nachteil dieser Lösung ist ihre hohe Komplexität, die Kenntnisse in verschiedenen Simulationstools voraussetzt.

In diesem Beitrag soll gezeigt werden, inwieweit Dyssol in der Lage ist, diesen Kreislauf ohne Zuhilfenahme anderer Simulationstools dynamisch zu modellieren. Ein weiteres Ziel des gesamten Schwerpunktprogrammes ist die Erstellung eines Katalogs von Modellen für wichtige Apparate und Grundoperationen der Feststoffverfahrenstechnik. Benutzer von Dyssol sollen diese Modelle auswählen und ihrem Prozess entsprechend verschalten können. Für eine dynamische Modellierung müssen nur noch Geometrie-, Prozess- und Kinetikparameter eingegeben werden.

Um die Möglichkeiten der Simulation in Dyssol exemplarisch aufzuzeigen, soll am Beispielprozess der Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf die Dynamik des Gesamtsystems untersucht werden. Für das Stoffsystem Wasser/Pentaerythritol kann unsere Rechnung direkt mit den Ergebnissen von Kulikov et al. verglichen werden [2]. Anhand der Kinetikparameter von Jones & Mydlarz wird außerdem das Stoffsystem Wasser/Kaliumalaun untersucht [4].

References

- [1] V. Skorych, M. Dosta, E.-U. Hartge, and S. Heinrich, "Novel system for dynamic flowsheet simulation of solids processes," *Powder Technology*, vol. 314, pp. 665-679, 2017.
- [2] V. Kulikov, H. Briesen, R. Grosch, A. Yang, L. von Wedel, and W. Marquardt, "Modular dynamic simulation for integrated particulate processes by means of tool integration," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, no. 7, pp. 2069-2083, 2005.
- [3] G. Schopfer, A. Yang, L. von Wedel, and W. Marquardt, "CHEOPS: A tool-integration platform for chemical process modelling and simulation," *International Journal on Software Tools for Technology Transfer*, vol. 6, no. 3, pp. 186-202, 2004.
- [4] A. G. Jones and J. Mydlarz, "Continuous crystallization of potash alum: MSMPR kinetics," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 68, no. 2, pp. 250-259, 1990.

Fließschemasimulation der stationären Fällung von schwerlöslichen Salzen

Hendrik Rehage, Stefan Scherer, Matthias Kind

Institut für Thermische Verfahrenstechnik

Karlsruher Institut für Technologie, D-76131 Karlsruhe

Die Fällungskristallisation ist in vielen Prozessen der chemischen oder pharmazeutischen Industrie eine wichtige verfahrenstechnische Grundoperation. Seit einigen Jahren ermöglichen kommerzielle Fließschemasimulationsprogramme die Modellierung der Fällungskristallisation als Unit Operation im verfahrenstechnischen Prozessverbund. Die Simulation der Fällung schwerlöslicher Salze ist hingegen bisher nicht möglich, da die stark ausgeprägte Koppelung von Partikelbildung und Fluidodynamik, bedingt durch die hohen Übersättigungen, eine für die Fließschemasimulation notwendige Short-Cut Modellierung erschwert.

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms SPP 1679 „Dynamische Simulation vernetzter Feststoffprozesse“ wurde ein Fließschemamodul für stationäre Fällungsprozesse entwickelt. Die für die Fließschemasimulation notwendige, hohe Berechnungsgeschwindigkeit der Unit wird dabei durch Anwendung von verschiedenen Methoden für die zeitliche Diskretisierung des Differentialgleichungssystems erreicht. Über eine polymorphe Schnittstelle können außerdem unterschiedliche Mischmodelle eingebunden werden, um so den gekoppelten Vermischungs- und Feststoffbildungsprozess abzubilden.

In diesem Beitrag wird zunächst das Modellierungskonzept der Unit vorgestellt und anhand experimenteller Daten der Fällungskristallisationen des Stoffsystems Bariumsulfat in einer Mischdüse validiert. Anschließend werden Simulationsergebnisse von komplexeren Verschaltungen der Unit exemplarisch anhand eines Fällungsprozesses mit Rückführung untersucht. Dabei wird ein Anteil der bereits gefällten Partikel erneut einem Eduktstrom der Mischdüse zugemischt. Die Ursachen der, in der Prozesssimulation entstehenden, multimodalen Partikelgrößenverteilungen, werden diskutiert und mit experimentellen Daten aus einem Nachbau des Prozesses im Labormaßstab verglichen.

Model-based Process Optimization of Crystallization Steps from Multicomponent Mixtures for Purification of *Artemisia Annua* L.

M. Sc. Maximilian Huter, Prof. Dr.-Ing. J. Strube

Institute for Separation and Process Technology

Clausthal University of Technology, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

For plant-based extracts crystallization is a typical separation method for purification and isolation of a target component [1, 2]. Due to its high selectivity and low production costs crystallization provides a huge potential in Downstream Processing (DSP). Since crystallization is the link between DSP and formulation, it must achieve high purity and yield because no further purification takes place. For this reason, it is necessary to increase process knowledge in order to compare process positions and optimize the process. For this task modelling of the crystallization step, supported by Quality by Design (QbD) methods, offers a possibility to solve this problem [3, 4]. To model and compare different process positions for crystallization, a characterization of feed mixtures and critical parameters during the process is required. These parameters are for example solubility and growth kinetics. In addition, influences regarding purity are essential for decisions. The model is based on a population balance that includes crystal growth, agglomeration, breakage and purity of the crystals. Furthermore, the validation of this model is examined by additional experiments.

This talk will address the modelling and model validation of different crystallization steps in a DSP to isolate a pure component. In addition, a comparison between these two possible process positions is executed.

1. Strube, J.; Grote, F.; Josch, J.P.; Ditz, R. Process Development and Design of Downstream Processes. *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, 83, 1044–1065, doi:10.1002/cite.201100017.
2. Lorenz H. Purification by Crystallization. In *Crystallization: Basic Concepts and Industrial Applications*; Beckmann, W., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**; pp 127-148, ISBN: 978-3-527-32762-1
3. Lucke, M.; Koudous, I.; Sixt, M.; Huter, M.J.; Strube, J. Integrating crystallization with experimental model parameter determination and modeling into conceptual process design for the purification of complex feed mixtures. *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, 133, 264–280, doi:10.1016/j.cherd.2018.03.029.
4. Uhlenbrock, L.; Sixt, M.; Strube, J. Quality-by-Design (QbD) process evaluation for phytopharmaceuticals on the example of 10-deacetylbaccatin III from yew. *Chemie Ingenieur Technik* **2018**, 90, 1228, doi:10.1002/cite.201855211.

Population balance modeling for predicting the growth of anisotropic particles via a moment method

M. Michaud^{1,2}, *D. Segets*¹, *W. Peukert*^{1,2},

¹*Institute of particle technology (LFG)*, ²*Interdisciplinary Center for Functional Particle Systems, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)*,

Keywords: Crystallization, Simulation, Nanoparticle,

Precipitation processes yield vastly different particles in terms of size, shape and composition, which often require the accurate description of more than one dimension. There are numerous technical applications where the shape of particles play an important role. One example is the iron-oxyhydroxide goethite, which is produced on a large scale as a yellow pigment. To model the properties a predictive tool needs to encompass more than one dimension, in particular when the processes and properties involved are highly complex. To address this issue, we extend a versatile modeling tool [1,2], which is capable of describing the shape evolution of multi-component and multi-phase particle systems. This approach includes models for the complex hydrochemistry, mixing, nucleation and particle growth. Solid formation processes are described via the numerically efficient Direct Quadrature Method of Moments (DQMOM) in which the moments of the distributions are tracked and linked with the mass balance. The flexibility of DQMOM allows the implementation of multivariate PBEs with reasonable programming effort by exchanging the variable by a weighted property vector for which the solver of the model has to be adjusted. These implementations allow the continuous description of two length parameters, e.g. length and diameter of nanorods. Tracking the absolute value of the mixed order moments during the simulation is directly possible and does not require any additional computational steps. The calculated growth laws can track the dynamic shape evolution. The code is flexible and can thus be applied to different particulate systems. Modelling results the acicular Goethite precipitation which is a highly complex 3-phase reaction agree very well with results from shape analysis via SEM characterization. In conclusion, the two dimensional model is capable of predicting a single-phase precipitation process with bivariate properties. It is the starting point to simulate and optimize precipitation processes with complex particle geometries and will thus pave the way for advanced, tailoring anisotropic particle systems and their properties.

References

- [1] M. Haderlein, A. Güldenpfennig, D. Segets, W. Peukert: A generalized tool for modelling precipitation processes. *Comp. & Chem. Eng.*, 98 (2017) 197-208.
- [2] D. Segets, M. Hartig, J. Gradl, W. Peukert; A population balance model of quantum dot formation: Oriented growth and ripening of ZnO, *Chem. Eng. Sci.*, 70(2012) 4-13.

Industrielle Gewinnung von Lactose – Herausforderungen bei der Optimierung der Batch-Kühlungskristallisation

*Dr. R. Pospiech, Sachsenmilch Molkenderivate GmbH & Co.KG,
Leppersdorf/Deutschland*

Die industrielle Produktion von Lactose stellt nach wie vor eine Herausforderung dar. Scale-up und Übertragbarkeit von einem Produktionssystem auf ein anderes sind problematisch. So ergeben sich auch bei gleicher Dimensionierung, gleicher Anlagentechnik/-parameter und gleichem Rohstoff z.T. signifikante Unterschiede bzgl. Nukleationsverhalten, Kristallmorphologie und Kristallreinheit. Das bedeutet, dass jede Produktionslinie separat optimiert werden muss. Die wichtigsten Optimierungsaufgaben ergeben sich hinsichtlich Ausbeute, Raum-Zeit-Ausbeute, Kristallreinheit und Kristallbild bzw. Verarbeitbarkeit der Kristalle. Der Hauptansatzpunkt hierfür ist die Kristallisationsführung, also die Vorgabe des zeitlichen Temperaturverlaufes im Batch-Kristallisationsbehälter. Die Anpassung einer solchen Kühlkurve, um im zeitlichen Ablauf bestimmte Übersättigungszustände zu erreichen und zu halten, bedingt viel Trial & Error. Eine zielführendere Herangehensweise ist es, direkt den gewünschten Verlauf der Übersättigung online zu regeln. Für diese Herangehensweise ist zum einen die Kenntnis des Löslichkeitsdiagramms (inkl. der Grenze zwischen unterem und oberem metastabilen Bereich) und zum anderen die online-Messung der gelösten Zielsubstanz notwendig. Bei der Sachsenmilch konnte gezeigt werden, dass auf diese Art signifikante Verbesserungen in der Kristallmorphologie, Kristallgleichförmigkeit und Raum-Zeit-Ausbeute erreicht werden konnten.

PET Recycling – Contributions of crystallization to sustainability

Claudia Pudack, Manfred Stepanski, Sulzer Chemtech AG, Winterthur/Switzerland

Polyethylene terephthalate (PET) is the most common thermoplastic polymer of the polyester family. It is a naturally transparent and semi-crystalline plastic widely used as a fiber for clothing, as an effective moisture barrier with wide applicability in bottling and packaging, and as an engineering plastic when it is combined with other materials. Some of the most important characteristics of PET include its resistance to water, its high strength to weight ratio, and its wide availability as an economic and recyclable plastic. PET was first polymerized in the 1940s by DuPont chemists looking to develop polymer materials for use as textile fibers. It is produced from the synthesis of ethylene glycol (EG) and dimethyl terephthalate (DMT) or purified terephthalic acid (PTA). The former is a transesterification reaction that produces methanol as a by-product, whereas the latter is an esterification reaction that releases water.

Once the polymer is formed, it is very difficult to purify and for this reason, the purity of the starting materials is of high importance. Vacuum distillation processes are used to purify ethylene glycol, whilst DMT and terephthalic acid are conventionally purified by suspension crystallization. For DMT, the suspension crystallization plant and associated solvent recovery section typically account for 45% of the total investment costs [1]. Therefore, an improved DMT process has been developed, which replaces the suspension crystallization with solvent-free melt crystallization technology. This reduces both, investment and operating costs, and improves the operability and flexibility of the process. The resulting high-purity DMT has an excellent quality and color stability and is suitable for the manufacture of high molecular weight PET.

According to some reports, the current global polyester production is around 56 million tons, mainly for synthetic fibers (more than 60%). However, the demand for PET in the bottling and packaging industry, particularly for food and beverages, is growing and already accounts for roughly 30% [2]. In general, polymers are increasingly used in a variety of applications and have become a major concern in the marine environment because of their persistence at sea. Scientists estimate that more than eight million tons of plastic are being washed into the oceans every year [3]. Moreover, the cumulative quantity of plastic waste available to enter the ocean from land is predicted to increase even further. Finding solutions for the plastic debris problem is complex and requires a combination of recycling, closing the source and cleaning up what has already accumulated in the oceans. The current study will

focus on the recycling routes of PET, with special emphasis on the chemical recycling of PET bottles by means of methanolysis.

This chemical recycling process degrades PET into two main reaction products, DMT and EG, the starting materials for the transesterification process. The main advantage of this method is that the methanolysis can be installed in the existing polymer production line, since the DMT obtained has a product quality identical to virgin DMT [4]. In addition, EG and methanol can be easily recovered and recycled. Moreover, purification of the DMT by melt crystallization will reliably remove critical impurities (e.g., water, glycols, alcohols and phthalate derivatives) that will have a negative impact on its conversion rate to PTA.

Key words:

Polyethylene terephthalate, PET, DMT, PTA, melt crystallization, PET recycling, sustainability, chemical recycling, methanolysis

References

- [1] E. Schäfer, M. Stepanski, K. Fiedler, Improved DMT process, *Hydrocarbon Engineering*, 64-68, 2002.
- [2] X. Wang, B. Xu, Q. Xiao, Study on Preparation Process and Properties of Polyethylene Terephthalate (PET), *Applied Mechanics and Materials*, 312, 406-410, 2013.
- [3] J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K. L. Law, Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science*, 347, 6223, 76-771, 2015.
- [4] V. K. Sinha, J. V. Patel, M. R. Patel, PET waste management by chemical recycling: A review, *Journal of Polymers and the Environment*, 2010.

Circular economy in secondary aluminum refining: integration of energy recovery and salt recycling

Dr. Franco Paroli, GEA Process Engineering, Segrate, Italy

Christian Melches, GEA Messo GmbH, Duisburg, Germany

Dr. Kesarin Chaleepa, GEA Messo GmbH, Duisburg, Germany

Dr. Robert Buchfink, GEA Messo GmbH, Duisburg, Germany

The unique characteristic of aluminum is that it can be recycled over and over without losing its qualities, so that in almost every part of the world aluminum scraps are collected and melted down to obtain new products. Aluminum recycling benefits present and future generations by conserving natural resources and energy; it requires 95% less energy than producing primary metal, thereby avoiding corresponding emissions including greenhouse gases.

Scraps and dross smelting is usually performed by dedicated rotary furnaces, fed by natural gas/oxygen burners. To minimize the oxidation of metal during melting, a mixture of salts (sodium and potassium chloride) is used as covering flux, in order to avoid the contact of the molten metal with the flames and at the same time to absorb impurities and oxides present within the scraps. The exhaust slags are then treated to selectively recover all their components: metallic aluminum droplets (to be further processed), aluminum oxides (as by-products destined mainly to cement industry) and the salts (to be recycled to the refining process).

Such type of processes, successfully operated since a couple of decades, are very energy intensive, with special regards to the salt recovery by evaporative crystallization.

Raffmetal, the Italian leader in secondary aluminum production and a major European player, is currently developing, with the collaboration of GEA Group an innovative integrated production system. Making use of the heat of the off-gases from the smelting furnaces, it will be able to make energetically self-sustainable the salt slag reprocessing, with the target of a “reduction to zero” of the energy lost to the environment.

The basic principle is the recovery of thermal energy as steam at various pressure levels to be used for producing electric energy and at the same time to supply the necessary heat to the crystallization system. The residual heat from the crystallization, instead of being dissipated to the environment by cooling towers, will be used to operate a district heating network and for other civil & sanitary uses.

The integrated system will be realized in several steps, of which the first one –energy recovery from off-gases- is already in operation while the second one –a new crystallization plant- is under execution. The other steps will be implemented according to the operative results of the first two ones.

Industrial, environmental and social targets are presented, as well as the expected reduction of the carbon footprint.

A description of the integrated system is given, together with the various steps of the project, indicating the main features of the various units.

Special focus is given to the crystallization process (supplied by GEA), whose design features and operating conditions should be such to satisfy the stringent requirements of this integrated system in terms of reliability, availability and, of course, energy efficiency.

Kristallisationsschemata in der Zuckerindustrie

Dr. Stefan Frenzel, Südzucker AG, Offstein

Das jeweilige Kristallisationsschema einer Zuckerfabrik hat den Zweck, die technologische Arbeit so zu steuern, dass bei möglichst geringem Energieeinsatz ein Weißzucker möglichst hoher Qualität erzielt und die anfallende Melasse maximal erschöpft wird. Bei jedem Kristallisationsschema wird aus den saccharosehaltigen Lösungen durch mehrmaliges Kristallisieren stufenweise Saccharose ausgeschieden. Die in den einzelnen Kristallisationsstufen erreichbaren Kristallausbeuten beeinflussen die Gestaltung der Kristallisationsschemata entscheidend. Im praktischen Betrieb wird die Kristallausbeute insbesondere durch physikalische Parameter wie Viskosität bzw. Fließfähigkeit der Kristall/Sirup-Mischung begrenzt. Die Abtrennung des sog. Muttersirups von den Kristallen wird bei Kristallgehalten von >50% in Abhängigkeit von der Reinheit und der Temperatur der sog. Füllmasse immer schwieriger.

Aufgrund festgelegter marktüblicher Qualitätskriterien für Weißzucker kann üblicherweise nur der Zucker der ersten Kristallisationsstufe als Verkaufsware ausgeschleust werden. Die in dem Ablauf dieser ersten Kristallisationsstufe verbleibende Saccharose wird in einem zweiten bzw. dritten Schritt nochmals umkristallisiert, aufgelöst und der ersten Kristallisationsstufe wieder zugeführt (sog. „Standard-Liquor-Verfahren für die Herstellung von Weißzucker 2 oder auch Grundsorte). Wenn höhere Qualitätsanforderungen bestehen, folgt der Prozess einem anderen Kristallisationsschema, bei dem das aufgelöste Kristallisat der zweiten und dritten Stufe separat kristallisiert wird. Es entsteht ein Zucker der Qualitätsstufe Weißzucker 1 oder auch Raffinade.

Natürlich beeinflussen die Rohstoffqualität und die Produkthanforderungen maßgeblich den Aufwand im Verfahrensschritt Kristallisation. Aber auch die apparative Ausrüstung (Bauart der Kristallisatoren und Zentrifugen) und das gewählte Kristallisationsverfahren (diskontinuierliche Kristallisation, kontinuierliche Kristallisation, Verdampfungs- und Kühlungskristallisation) limitieren die Kristallausbeute des jeweiligen Kristallisationsschrittes und bestimmen dessen Energiebedarf.

All diese Aspekte werden durch individuelle Gestaltung der Kristallisationsschemata der Zuckerfabriken berücksichtigt. Der Beitrag erläutert an ausgewählten Beispielen die Spielräume aber auch praktischen Limitierungen, die sich in diesem Spannungsfeld aus Qualitätsanforderungen, Ausbeute, Produktivität und Energiebedarf für eine Zuckerfabrik ergeben.

Optimierungspotential der kontinuierlichen enantioselektiven Wirbelschichtkristallisation

J. Gänsch¹, E. Temmel¹, H. Lorenz¹, A. Seidel-Morgenstern^{1,2}

*¹ Max Planck Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Magdeburg,
Germany*

*² Otto von Guericke University, Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik,
Magdeburg, Germany*

Die bevorzugte Kristallisation stellt ein kosteneffizientes Trennverfahren für chirale Stoffsysteme dar. Die Kombination dieses Trennverfahrens mit dem Prinzip der Wirbelschichtkristallisation führt zu einem robusten und kontinuierlichen Prozess für die Produktion reiner Enantiomere [1], der insbesondere für die Pharma-, Agrar- und Lebensmittelindustrie attraktiv ist.

Bei diesem Konzept der kontinuierlichen bevorzugten Kristallisation werden zwei konisch geformte Strömungsrohre verwendet. Diese sind mittels eines gemeinsamen Vorlagebehälters gekoppelt, welcher eine Suspension aus dem zu trennenden racemischen Feststoffgemisch und gesättigter Lösung beinhaltet. Die kristallfreie gesättigte Lösung wird kontinuierlich von unten nach oben durch die beiden Strömungsrohre gefördert, wobei sie durch Doppelmäntel an den Strömungsrohren gekühlt und somit gezielt übersättigt wird. Initial wird der Prozess durch Zugabe von enantiomerenreinen Kristallen geimpft, wodurch anschließend beide Stereoisomere lokal voneinander getrennt kristallisiert werden. Der kontinuierliche Prozess benötigt jedoch aufgrund der periodischen Produktentnahme eine stetige Zugabe an Impfkristalle. Hierfür werden große sedimentierte Kristalle am unteren Einlass der Strömungsrohre abgezogen, in einem Bypass zerkleinert und anschließend als Impfkristalle zurück in den Prozess geleitet. Die konische Bauform der Strömungsrohre führt zu einer variierenden Fluidgeschwindigkeit über der Kristallisationshöhe und damit zu einem klassierenden Effekt. Durch das Regeln des Volumenstromes können folglich enantiomerenreine Kristalle mit definierter Kristallgröße am Produktauslass erhalten werden. Kleine Kristalle oder Nuklei des Gegenenantiomers werden von der Mutterlauge zum oberen Ende der Kristallisatoren gefördert, wo sie ausgetragen werden. Demnach sollte ein Betriebsfenster existieren, in dem Reinheit sowie Kristallgröße des Produktes robust

sind gegenüber auftretender Nukleation des Gegenenantiomers sowie kleinerer Schwankungen des Temperaturregimes oder der Zusammensetzung innerhalb des Vorlagebehälters.

Betriebsparameter des beschriebenen Prozesses sind der Volumenstrom, die Übersättigung, die Kristallisationstemperatur sowie die Strategien der Impfkristallbereitstellung und des Produktabzuges. Der größenklassierende Effekt, welcher entscheidend für die Funktionalität und Robustheit des Prozesses ist, resultiert unter anderem aus der Kristallisatorgeometrie, weshalb die geometrischen Parameter, wie z.B. der Öffnungswinkel des konischen Bereiches, weitere Einflussgrößen für den Prozess darstellen.

Im Beitrag werden der apparative Aufbau des beschriebenen Prozesses sowie die experimentelle Vorgehensweise im Detail erklärt. Des Weiteren werden Ergebnisse einer Parameterstudie präsentiert, welche am Beispiel von Asparaginmonohydrat/Wasser durchgeführt worden ist. Hauptaugenmerk soll hierbei auf dem Vergleich zweier unterschiedlicher Kristallisatorgeometrien, den identifizierten Haupteinflussgrößen sowie auf den resultierenden Optimierungspotentialen liegen. Die Ergebnisse der stationär angefahrenen Betriebspunkte werden sowohl anhand der Produktivität und Ausbeute des Prozesses als auch anhand des Mittelwertes und der Standardabweichung der Produktkristallgrößenverteilungen evaluiert.

- [1] D. Binev, A. Seidel-Morgenstern, and H. Lorenz (2016): Continuous Separation of Isomers in Fluidized Bed Crystallizers, *Cryst. Growth Des.* 16 (3), pp 1409–1419

Operating Window and Cooling Concept for Continuous Slug Flow Crystallization

*Maren Termühlen, Ines Kryschewski, Gerhard Schembecker, Kerstin Wohlgemuth
Laboratory of Plant and Process Design, TU Dortmund University, Dortmund,
Germany*

Particularly for the pharmaceutical and fine chemical industry, the control of the crystalline product quality, including e.g., a specific crystal size distribution (CSD), purity and morphology, is essential to increase the amount of in-spec product. In the aforementioned sectors, batch crystallization is still favored despite many steps prior to crystallization are performed in continuous mode. Hence, continuous crystallization has gained major interest over the past years. Advantageously, due to steady state of continuous processes and the possibility to spatially separate the different crystallization phenomena, e.g., nucleation and crystal growth, an enhanced control of product quality can be obtained [1]. Regarding the demand for a narrow width of CSD the slug flow crystallizer (SFC) can be a promising apparatus. The characteristic flow, consisting of segmented gas and liquid compartments, shows well-mixed behavior within the liquid slugs in which crystallization takes place. Due to this segmentation, a narrow residence time distribution (RTD) might be obtainable even under laminar flow resulting in a narrow CSD.

From previous studies [2], an improved performing setup towards slug formation and the stability of slug flow was designed so that the focus in this contribution is set to the SFC's operating window. Towards this apparatus' characterization, the RTDs of the liquid and the solid phase and the solid suspension behavior is quantified for different operating parameters regarding the model system L-alanine in aqueous solution. As a result, a compromise of operating parameters is deduced in order to increase the apparatus' residence time on the one hand and the crystals' suspension on the other hand. In order to realize cooling crystallization within the SFC, a cooling concept next to a nucleation zone is developed such that controlled nucleation can be induced. Finally, the newest results of the crystallization within the SFC are discussed.

[1] M. Jiang, Z. Zhu, E. Jimenez, C. D. Papageorgiou, J. Waetzig, A. Hardy, M. Langston, R.D. Braatz, *Crystal Growth & Design* 14 (2), 851-860

[2] M. Termühlen, B. Strakeljahn, G. Schembecker, K. Wohlgemuth, Manuscript in preparation, 2018

Elektrochemisch induzierte Kristallisation von Di-Carbonsäuren

Christian Kocks, Marcel Gausmann, Tim Maßmann, Andreas Jupke

AVT.FVT, RWTH Aachen University, Aachen

Die Abtrennung von biotechnologisch hergestellten Di-Carbonsäuren aus wässrigen Lösungen erfolgt konventionell mittels Fällung oder Reaktivextraktion mit anschließender Verdampfungs- bzw. Kühlungskristallisation. Hierbei wird der, für die jeweilige Trenntechnik optimale, pH-Wert durch Zugabe von Säure und Base eingestellt [1]. Durch die oft mehrfache Anpassung des pH-Werts werden mindestens äquimolar zum Zielprodukt unerwünschte Salze produziert.

In diesem Beitrag wird ein Kristallisationsverfahren vorgestellt, welches den Einsatz von Additiven zur Einstellung des pH-Werts vermeidet und somit die Produktion von Di-Carbonsäuren ohne Abfallsalze ermöglicht. Aufbauend auf bisher entwickelten elektrochemischen Kristallisationsverfahren [2] wurde ein neues Verfahren entwickelt, welches Kristallisation an einer Membran verhindert und somit Scaling reduziert. Die elektrochemisch induzierte Kristallisation (EIC) nutzt die Abhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichts vom pH-Wert und die unterschiedlichen Löslichkeiten der Protonierungszustände der Säure, um durch elektrischen Strom kristalline Di-Carbonsäure zu produzieren. Hierbei bewirkt die Wasserelektrolyse durch die Oxidation von Wasser einen Anstieg der Hydroxonium-Ionen Konzentration an der Anode. Die damit einhergehende Absenkung des pH-Wertes in Anodennähe führt zu einem steigenden Anteil protonierter Säure, die gegenüber den dissoziierten Formen eine geringere Löslichkeit aufweist. Somit wird die Löslichkeitsgrenze überschritten und die erzeugte Übersättigung führt zur Kristallisation der protonierten Form der Säure. Durch flexible Verschaltung kann auch die Kathodenreaktion für eine parallele Reaktivextraktion genutzt werden.

Dieser Beitrag geht auf die Ergebnisse der Machbarkeitsstudien ein, in welchen die EIC von Bernstein- und Itaconsäure gezeigt wurde. Erste Untersuchungen zum Einfluss von Betriebsparametern wie Stromdichte und Seeding auf Keimbildung und Kristallwachstum werden vorgestellt.

Literatur

- [1] N. Nghiem, S. Kleff, S. Schwegmann, *Fermentation* **2017**, 3 (2), 26. DOI: 10.3390/fermentation3020026.
- [2] J. Urbanus, R. Bisselink, K. Nijkamp, J. H. ter Horst, D. Verdoes, C. Roelands, *Journal of Membrane Science* **2010**, 363 (1-2), 36 – 47. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.07.030.

Construction and Characterization of a Continuous Archimedes Screw Crystallizer (ASC)

J. Bruderreck, K. Wohlgemuth*, and G. Schembecker

TU Dortmund University, Laboratory of Plant and Process Design, Emil-Figge-Strasse 70, 44227 Dortmund, Germany;
**Kerstin.Wohlgemuth@tu-dortmund.de*

Keywords: continuous crystallization, residence time distribution, particle suspension

Crystallization is crucial in the pharmaceutical industry as one of the most important separation and purification techniques. It is one of the key unit operations ensuring that the general requirements for the products' final qualities are met. Currently, most crystallization processes are executed as batch crystallization. However, batch crystallization has some disadvantages such as batch to batch variability. Additionally, high facility cost as well as high requirements for human intervention lead to processing inefficiency. These challenges can be met by continuous crystallization as continuous processes provide many advantages, such as product quality consistence, improved yield, lower facility cost, safety and reduced time-to-market^[1]. Promising as it is, continuous crystallization is still barely applied in the pharmaceutical industry as the current available continuous crystallizers cannot achieve the quality due blockage and encrustation issues. Furthermore, they either exhibit long residence times with wide residence time distributions (RTD) or vice versa. To ensure the product requirements, however, it is necessary to achieve an ideal residence time whilst keeping the RTD as narrow as possible.

Hence, in this work, an innovative continuous crystallizer promising to solve these challenges is developed and examined. It uses the concept of one of the oldest feats of engineering still being used today: the Archimedes screw. Today, the screw is still used primarily as a pump but has seen a revival in modern engineering as a turbine in addition to applications as fish ladders, for land reclamations and heart valve replacements for example^[2]. For all these applications and for the new Archimedes screw crystallizer (ASC), the basic concept is the same: Individual volumina are continuously moved through the screw - with neither pressure nor velocity change. The movement of the volumina is enabled through the rotation of the screw along its length.

We want to present a first prototype of an ASC on the basis of the Archimedes screw concept. The new apparatus is characterized regarding liquid and solid residence time distribution. Finally, the crystallizer is critically evaluated considering the fulfillment of the expected advantages and possible improvements are discussed.

[1] T. Wang, H. Lu, J. Wang, Y. Xiao, Y. Zhou, Y. Bao, and H. Hao., **Recent progress of continuous crystallization**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 54 (2017) 14–29.

[2] S. Waters and G. A. Aggidis, **Over 2000 years in review: Revival of the Archimedes Screw from Pump to Turbine**, Renewable and Sustainable Energy Reviews 51 (2015) 497–505.

Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse
Kurzfassungen der Vorträge

Ladungsbasierte (Hetero-)Agglomeration Submikroner Partikeln Mit Potenzial Zur Selektiven Klassierung

C. Peppersack, S. Breitung-Faes,

Institut für Partikeltechnik, TU Braunschweig

Volkmaroder Straße 5, 38104 Braunschweig, Deutschland

Telefon: +49 531 391 9601, Fax: +49 531 391 9633

E-mail: c.peppersack@tu-bs.de, Webseite: <http://www.ipat.tu-bs.de/>

Im Anwendungsgebiet von pharmazeutischen und Life-Science-Produkten sowie als Intermediate für optische Applikationen werden Suspensionen mit Partikelgrößen im Submikron-/Nanometerbereich und höchsten Qualitätsstandards gefordert. Beim Top-Down-Verfahren in bspw. Rührwerkskugelmöhlen stellen Verschleißerscheinungen (Abrieb) der Möhlenbestandteile, vorrangig der Mahlkörper, eine wesentliche Herausforderung dar. Durch die mit der Zerkleinerungszeit zunehmende Kontamination der Suspensionen mit Verschleißpartikeln erfahren die Produkte einen Qualitätsverlust und können häufig nur noch eingeschränkt eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang erscheint eine gezielte Abscheidung von Verschleißpartikeln durch eine zuvor erfolgte selektive Agglomeration als sinnvolle Prozessverbesserung. Die (Hetero)Agglomeration submikroner Partikeln in Suspensionen, induziert durch elektrostatische Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, ist bereits in der Literatur bekannt. Dabei kann eine Agglomeration durch Zugabe von Additiven oder durch eine Verschiebung des pH-Wertes erreicht werden. Dies aus einer Mischung verschiedener Materialien selektiv durchzuführen wurde bisher nicht umfassend untersucht. In diesem Zusammenhang wurde in einem ersten Schritt das Prinzip der elektrostatisch induzierten Agglomeration von Submikronpartikeln anhand von Zirkoniumdioxid-Suspensionen untersucht. Für die Untersuchung wurde Zirkoniumdioxid als exemplarisches Verschleißmaterial gewählt, da die für Zerkleinerungsprozesse verwendeten Mahlkörper häufig aus diesem Material gefertigt sind. Die Studie vergleicht verschiedene Agglomerationsmechanismen in Bezug auf ihre Kinetik, entstehende Agglomeratgröße und -stärke sowie die Ausbeute der agglomerierten Partikeln. Die Ergebnisse werden durch Bezugnahme auf analytisch-theoretische Betrachtungen von Partikel-Partikel-Wechselwirkungen

mittels der DLVO-Theorie ergänzt. Anschließend wird die Selektivität der Agglomeration von Zirkoniumdioxidpartikeln in einem binären Gemisch mit einem organischen oder anorganischen Material analysiert. Das gewonnene Wissen über eine effiziente, selektive Agglomeration der Verschleißkomponente kann genutzt werden, um sie in einem geeigneten Trennverfahren aus der Produktsuspension zu entfernen. Damit kann sichergestellt werden, dass verschleißfreie, submikrone Suspensionen im Top-Down-Verfahren hergestellt werden können.

Keywords: Heteroagglomeration, selektive Agglomeration, ladungsbasierte Agglomeration, Zirkoniumdioxid.

Selective agglomeration: An interface driven post-processing strategy for the continuous classification of quantum dots

Christina Menter^{a,b} and Doris Segets^{a,b}

^a *Institute of Particle Technology (LFG), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Germany*

^b *Interdisciplinary Center for Functional Particle Systems (FPS), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Germany*

Quantum confined semiconductor nanoparticles (quantum dots, QDs) are highly interesting materials due to their unique size-dependent electronic and optical properties. Thus, they are used for various applications, such as dye sensitized solar cells and light-emitting devices. As product quality can be enhanced enormously (up to 40 %) by narrowing the particle size distribution (PSD), the width of the PSD becomes one of the most important performance indicators.¹ In particular at larger scale, the synthesis of QDs with narrow size distribution is limited due to, the often unavoidable, superposition of nucleation, growth and ripening. Therefore, it is fundamental to develop technically feasible and scalable classification processes for quantum materials.

Size selective precipitation – or better agglomeration – has already been proven to be an efficient, purely interface-controlled post-processing strategy for thioglycerol-capped ZnS QDs with sizes < 3 nm.^{2,3} Classification is based on the titration of a poor liquid into an already existing stable dispersion, which leads to a reduction of steric stabilization induced by the ligand shell. Therefore, larger ZnS particles with larger van der Waals attraction flocculate first, while smaller, more stable structures stay dispersed as primary particles. As can be seen in Figure 1, the development of this interfacial driven and continuous process for the classification of QDs consists of 1) the size selective agglomeration as first step followed by 2) separation of the flocculates from isolated primary particles in the supernatant, similar to a solid-liquid separation.

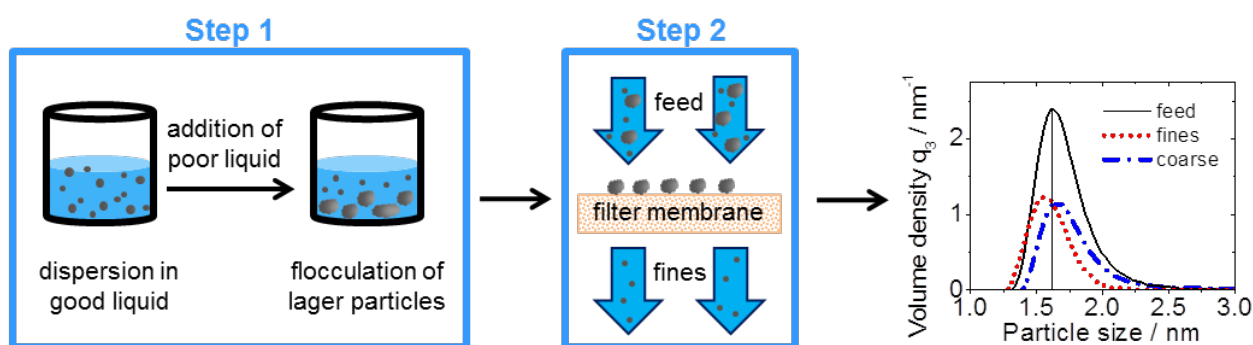


Figure 1: Two-step procedure used for classification and therefrom derived classification result of ZnS (solid concentration of 1 g/L, H₂O / EtOH 29 / 71 wt %). The cut size of 1.6 nm is indicated by a vertical line.

Herein, the objective was to develop a filtration process to achieve continuous flock removal on the macroscopic level without affecting the separation efficiency governed by the microprocesses, i.e., particle-particle interactions. Thus, flock properties like flock size distribution, compactness and stability against shear had to be controlled. Therefore, in systematic parameter studies the polarity of the poor liquid, the effect of different energy inputs and the influence of different ZnS solid concentrations in the feed on the flock size distribution was investigated. Aim was to generate and separate the flocks from the dispersed primary particles and thus to demonstrate the feasibility of the classification of truly nanosized particles in a continuous process for the first time.

In conclusion, our work paves the way towards the development of a purely interface driven and scalable post-processing strategy for the continuous classification of colloidal nanoparticles < 3 nm. It demonstrates how classification performance like cut size and separation sharpness can be tailored by carefully identifying appropriate chemical conditions for both, flocculation and flock removal.

References

- [1] Mastronardi, M.L.; Maier-Flaig, F.; Faulkner, D.; Henderson, E.J.; Kübel, C.; Lemmer, U.; Ozin, G.A. *Nano Lett.*, **2011**, 12, 337-342.
- [2] Segets, D.; Lutz, C.; Yamamoto, K.; Komada, S.; Süß, S.; Mori, Y.*; Peukert, W. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 4009-4022.
- [3] Segets, D.; Komada, S.; Butz, B.; Spiecker, E.; Mori, Y.; Peukert, W. *J. Nanopart. Res.*, **2013**, 15, 1486.

Mehrdimensionale Trennung durch grenzflächen- und magnetfeldinduzierte Heteroagglomeration

*Frank Rhein, Hermann Nirschl, Karlsruher Institut für Technologie,
Karlsruhe/Deutschland*

Der unter dem Stichwort „*Magnetic-seeded filtration*“ bekannte Trennprozess zielt darauf ab, feine paramagnetische Partikel mit ferromagnetischen Partikeln zu agglomerieren und diese Agglomerate anschließend über eine Magnetseparation abzutrennen. Diese Arbeit fokussiert sich auf den ersten Schritt: Die selektive Heteroagglomeration zwischen magnetischen und nichtmagnetischen Partikeln.

Grundsätzlich steuern sowohl die hydrodynamischen Bedingungen im System als auch die Wechselwirkungspotentiale zwischen den Partikeln den Agglomerationsprozess. Im Rahmen dieses Beitrags stehen dabei hauptsächlich die Potentiale der magnetischen und hydrophoben Wechselwirkung im Vordergrund. Besonders eine Agglomeration innerhalb des Magnetfeldes wirft eine interessante Fragestellung auf: Die magnetische Kraft zwischen ferromagnetischen Partikeln dominiert das System sowohl in Betrag als auch Reichweite, was zu einer rapiden Homoagglomeration der magnetischen Partikeln untereinander führt. Vorherige Untersuchungen geben Hinweise darauf, dass dieser Teilprozess möglicherweise zu einer Art Einschlusseffekt der nichtmagnetischen Partikeln führt. Ziel soll es sein, die Existenz einer solchen Rückwirkung auf die Strömungsbedingungen genauer zu untersuchen. Für die Agglomeration außerhalb des Magnetfeldes zeigt sich für bestimmte Partikelsysteme die hydrophobe Wechselwirkung als prozessbestimmend. Diesem Teilgebiet der Partikel-Partikel Wechselwirkungen mangelt es immer noch an einer umfassenden theoretischen Beschreibung wozu die angestellten Untersuchungen einen Beitrag leisten können.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit befasst sich mit einer ausgedehnten Parameterstudie um die relevanten Einflussgrößen auf den Agglomerationsprozess sowohl innerhalb als auch außerhalb des Magnetfeldes zu charakterisieren. Darüber hinaus können mittels Populationsbilanzen modellhafte Berechnungsergebnisse für diesen komplexen Prozess gewonnen werden. Das Zusammenspiel aus experimentellen und theoretischen Erkenntnissen erlaubt es schließlich Rückschlüsse auf die Stärke und Reichweite der beteiligten Wechselwirkungen sowie die hydrodynamischen Gegebenheiten zu gewinnen.

Purification of proteins with magnetic nanoparticles: interactions between inorganic nanoscale surfaces and soft matter

S. Schwaminger, S. Blank-Shim, P. Fraga-García, S. Berensmeier, Technical University of Munich, Bioseparation Engineering Group, Garching

Recombinant proteins are often fused with affinity tags for purification with affinity chromatography. Popular purification systems, such as His-Tags, are based on expensive, merely process-stable chromatography materials which are not economically viable for industrial use. Therefore, superparamagnetic bare iron oxide nanoparticles (BIONs) are chosen which facilitate high specific surface areas at low synthesis costs and new magnetic processing possibilities. For a purification process, the target protein selectively adsorbs via new designed tags on the BION, is magnetically separated, washed and eluted from the adsorbent which can be recycled. Proteins can be bound to the BION surface selectively through affinity tags designed for the chosen buffer system.

Nanoscale magnetite is produced by an optimized co-precipitation synthesis as BION adsorbent material with high specific surface ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$) and a high saturation magnetization ($>80 \text{ Am}^2/\text{kg}$). The amphiphilic properties of the particles' surface can be adjusted to different protein/peptide systems by changing the pH and the buffer.

To find an affinity tag for the BIONs, the binding of different amino acids is observed and analyzed. The trend to the complexation of negatively charged amino acids (NegPeps) is further investigated by short peptide sequences allowed to bind BIONs. This trend can be confirmed with peptide arrays and the NegPep is used as affinity tag for the purification of a model protein from *E. coli* cell lysate. Here, a purity of 74% of the model protein can be achieved with a liter scale magnetic separation process in one step.

We thereby demonstrate a complex system for interfacial interactions between crystalline iron oxide nanoparticles and soft matter biomolecules. The focus of this investigation is on the characterization of particle surfaces and the specific interactions of peptide sequences for protein purification and immobilization.

Grenzflächeneffekte bei der Herstellung hartmagnetischer Nanokristalle und ihrer Prozessierung zu Dünnschichten

*Tobias Preller, Bilal Temel, Dirk Menzel, Georg Garnweitner
Technische Universität Braunschweig, Institut für Partikeltechnik,
Braunschweig/Deutschland*

Magnetische Nanopartikel insbesondere aus Eisenoxid werden heute in vielen Anwendungen eingesetzt, beispielsweise in der Produktaufreinigung und Medizin. Sie bestehen aus weichmagnetischen Stoffen, die eine geringe magnetische Remanenz aufweisen, und sind unterhalb einer bestimmten Partikelgröße superparamagnetisch, sodass sich die Remanenz bei Raumtemperatur auf null reduziert und zwischen den Teilchen keine magnetischen Anziehungskräfte herrschen. Dies ermöglicht die Herstellung stabiler Dispersionen dieser Teilchen.

Im Gegensatz dazu weisen hartmagnetische Materialien eine breite Hysterese und eine hohe Remanenz auf. Sie werden zum Erhalt der Magnetisierung in Permanentmagneten, aber auch in nanostrukturierter Form für elektronische Anwendungen, etwa als magnetische Datenspeicher, eingesetzt. Da Nanopartikel dieser Materialien noch magnetische Anziehungskräfte aufweisen, ist ihre Stabilisierung gegenüber Agglomeration praktisch nicht möglich.

In diesem Vortrag wird aufgezeigt, wie die gezielte Prozessierung dieser Nanopartikel zu geordneten Strukturen dennoch realisiert werden konnte. Hierfür wurden weichmagnetische Vorläufermaterialien synthetisiert, die erst durch einen folgenden Kalzinierschritt in das hartmagnetische Material umgewandelt werden. Es wird zunächst erläutert, wie diese Materialien als gegen Agglomeration stabile Nanopartikel auch ohne den Einsatz von Tensiden bzw. Liganden im Synthesystem erhalten werden können. Im Anschluss erfolgte die Verarbeitung zu selbstassemblierten Monolagen sowie dünnen Schichten. Durch vorsichtige Kalzinierung gelingt die Umwandlung zu hartmagnetischen Materialien bei grundsätzlichem Erhalt der Struktur. Mittels dieser Methodik wurden nicht nur hartmagnetische Schichten mit hoher magnetischer Remanenz erhalten, sondern auch Kompositschichten aus weich- und hartmagnetischen Materialien, die miteinander koppeln und daher über spezielle magnetische Eigenschaften (exchange bias) verfügen.

The role of interfaces for sustainable future technologies

Doris Segets

NanoEnergieTechnikZentrum NETZ, University Duisburg-Essen (UDE), Germany

The in-depth understanding of colloidal interfaces is of major importance for the development of a wide range of future sustainable technologies. During photocatalysis for air purification, i.e. removal of volatile organic compounds (VOCs), interfaces govern the adsorption of pollutants, which is the first step in degradation.¹ In wastewater reuse, highly efficient filter media with large pore diameters and low pressure loss potentially reduce the energy consumption during prefiltration for reverse osmosis.²⁻³ Finally, for membrane electrode assemblies (MEA) in fuel cells interfaces are decisive⁴ for charge transport as well as stability during operation. All these applications have in common that colloidal interfaces have to be i) characterized,⁵⁻⁶ ii) formulated, i.e. embedded in a continuous phase like a polymer, iii) combined with other materials during layer formation and iv) stabilized against all kinds of degradation. Thus, interface control on both, the molecular and the particle level is of vital importance for clean air and water as well as emission free power generation. Together with our recently developed methods and technologies, these important aspects will be addressed with respect to the underlying challenges and related opportunities.

Literature

1. Lin, W.; Xie, X.; Wang, X.; Wang, Y.; Segets, D.; Sun, J., Efficient adsorption and sustainable degradation of gaseous acetaldehyde and o-xylene using rGO-TiO₂ photocatalyst. *Chem. Eng. J.* 2018, **349**, 708-718.
2. Lee, H.; Segets, D.; Süß, S.; Peukert, W.; Chen, S.-C.; Pui, D. Y. H., Liquid filtration of nanoparticles through track-etched membrane filters under unfavorable and different ionic strength conditions: experiment and modeling. *J. Membr. Sci.* 2017, **524**, 682-690.
3. Lee, H.; Segets, D.; Süß, S.; Peukert, W.; Chen, S.-C.; Pui, D. Y. H., Retention mechanisms of 1.7 nm ZnS quantum dots and sub-20 nm Au nanoparticles in ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 2018, **567**, 58-67.
4. Thoma, M.; Lin, W.; Hoffmann, E.; Sattes, M.-M.; Segets, D.; Damm, C.; Peukert, W., Simple and reliable method for studying the adsorption behavior of Aquivion ionomers on carbon black surfaces. *Langmuir* in press.
5. Süß, S.; Sobisch, T.; Lerche, D.; Peukert, W.; Segets, D., Determination of Hansen parameters for nanoparticles: a standardized routine based on analytical centrifugation. *Adv. Powder Technol.* 2018, **29**, 1550-1561.
6. Lin, W.; Schmidt, J.; Mahler, M.; Schindler, T.; Unruh, T.; Meyer, B.; Peukert, W.; Segets, D., Influence of tail groups during functionalization of ZnO nanoparticles on binding enthalpies and photoluminescence. *Langmuir* 2017, **33**, 13581-13589.

Supraparticles:
Particles made from nano building blocks and the role of interfaces
in these complex entities

Dr. Karl Mandel, Head of Particle Technology

Fraunhofer Institute for Silicate Research ISC, Neunerplatz 2, 97082 Würzburg

More than 20 years of intense research in the field of nanoscience and technology resulted in the availability of a tremendous variety of highly defined nanoparticles of different composition, size and morphology. The next step could be the design of complex particles, assembled from these well-defined nano building blocks. Such so-called “supraparticles” potentially come with unexpected and novel properties. These properties result from the interfacial interplay of the nano building blocks within the supraparticles.

In this talk the concept of “supraparticles” will be briefly outlined, followed by examples of supraparticle systems developed in the Mandel group in Würzburg. Particular focus will be put on the role of the structural interface within such particles.

Grenzflächeneffekte und Morphologiewandlung während der postsynthetischen Stabilisierung von AZO-Nanopartikeln

Ann-Kathrin Thurm¹, Julian Ungerer², Georg Garnweitner¹, Hermann Nirschl²

¹ *Institute for Particle Technology, Technische Universität Braunschweig, Germany*

² *Institute for Mechanical Process Engineering and Mechanics, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Germany*

Metalloxid-Nanopartikel ermöglichen aufgrund ihrer vielfältigen elektronischen und optischen Eigenschaften neuartige technologische Anwendungsgebiete, beispielsweise in der Solartechnik und im Bereich der druckbaren Elektronik. Hierbei wird die Funktionalität in der Anwendung einerseits durch die Partikelgröße und -morphologie beeinflusst. Andererseits werden die anwendungsbezogenen Eigenschaften von der Stabilität, dem Agglomerationsgrad und der Polydispersität der synthetisierten Nanopartikel determiniert. Aufgrund ihrer Größe weisen Nanopartikel eine hohe Oberflächenenergie auf und neigen daher zur Agglomeration. Durch die Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit Stabilisatoren kann die Agglomeration der Nanopartikel unterbunden werden. Die Beschaffenheit der Partikeloberfläche ist daher von großer Bedeutung für die Verwendung von Nanopartikeln in technischen Applikationen.

Die nicht-wässrige Sol-Gel-Route stellt eine effiziente Methode zur Herstellung von hochkristallinen AZO-Nanopartikeln unter moderaten Reaktionsbedingungen dar. Zudem verringert die Synthese in Benzylalkohol durch Adsorption von Organik die Agglomeration der Partikel. Eine vollständige Stabilisierung auf Primärpartikelgröße kann post-synthetisch durch eine Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit organischen Säuren erzielt werden. Dabei stellte sich heraus, dass die Prozessierung mit organischen Säuren eine Desagglomeration der AZO-Partikel induziert und zugleich eine Veränderung der stäbchenförmigen Partikelmorphologie hin zu sphärischen Partikeln mit enger Größenverteilung bedingt. ZnO und damit auch AZO unterliegt als stark ionisches Oxid unter sauren Bedingungen Ätzprozessen. Daher lässt die Wechselwirkung organischer Moleküle mit der Metalloxidoberfläche im vorliegenden Fall auf Ätzprozesse schließen, wodurch monodisperse AZO-Partikel entstehen.

Um diese Grenzflächenreaktionen zu untersuchen wurden Suspensionen von AZO-Nanopartikeln verschiedener Größen und Morphologie mit organischen Stabilisatoren versetzt und hinsichtlich der charakteristischen Partikeleigenschaften analysiert. Veränderungen von Größe und Morphologie der Nanopartikel im zeitlichen Verlauf des Stabilisierungsprozesses lassen Rückschlüsse auf die determinierenden Faktoren der post-synthetischen Stabilisierung zu. Zielsetzung dieser Studie ist es mechanistische Erkenntnisse über die simultan ablaufenden Ätz- und Stabilisierungsprozesse zu gewinnen, da sich diese Methode auch für viele weitere Partikelsysteme eignen könnte um monodisperse Primärpartikel zu generieren.

Colloidal stabilization of goethite nanoparticles with Zirconium-hydroxo complexes and its application to an imaging-free bi-dimensional size analysis

M. Distaso, M. Uttinger, J. Walter, C. Lübbert, T. Thajudeen, W. Peukert

Institute of Particle Technology, FAU Erlangen-Nürnberg, Erlangen / D

Center for Functional Particle Systems, FAU Erlangen-Nürnberg, Erlangen / D

Goethite (α -FeOOH) is a technologically relevant material, widely used as adsorbent in waste water treatment, as precursor for magnetic drives and as a yellow pigment.^{1,2,3} Goethite typically comprise particles with acicular shape, often entangled in macroscopic agglomerates with limited dispersibility and only short time stabilization against agglomeration. The colloidal stability of suspensions is an important pre-requisite to ensure that the properties of the individual particles are extended to their ensembles in liquid phase. To achieve colloidal stability of goethite particles, the adsorption of anionic and cationic species on the surface of goethite has been explored for long time.¹ Here, we consider for the first time the use of aqueous solution of Zr(IV) salts as stabilizers with the aim to achieve stable colloidal suspensions suitable for further particles processing. Sedimentation analysis by Analytical Centrifugation (AC) and Ultracentrifugation (AUC) supported by ζ -potential measurements and time resolved UV-Vis spectroscopy is used thoroughly to ascertain the stability of the suspensions. FTIR spectroscopy demonstrates that the stabilization of goethite particles occurs via an interaction of the Zr-complexes with the bulk OH groups of the α -FeOOH solid phase. The colloidal stabilization enabled the separation between the fine and coarse fractions that constitute the particles ensemble. Finally, some of us demonstrated that the combination of two analytical techniques, namely AUC and SMPS, enables an accurate characterization of the

¹ R.M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences, and uses, 2nd, completely rev. and extended ed. ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

² E. R. Encina, M. Distaso, R. N. Klupp Taylor, W. Peukert "Synthesis of Goethite α -FeOOH Particles by Air Oxidation of Ferrous Hydroxide Fe(OH)₂ Suspensions: Insight on the Formation Mechanism" *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 194.

³ A. Güldenpfennig, M. Distaso, R. N. Klupp Taylor, W. Peukert "Modelling the two-dimensional growth and oriented attachment of goethite nanorods synthesized via oxidation of aqueous ferrous hydroxide slurries" *Chem. Eng. J.* **2018**, *347*, 798.

length and width of gold and ZnO nanorods.⁴ This approach was applied to stabilized goethite particles, whereby a bi-dimensional size analysis was carried out by combining AUC measurements and scanning mobility particle size analysis (SMPS) showing excellent agreement with the results obtained by Scanning Electron Microscopy analysis.

⁴ T. Thajudeen, J. Walter, R. Srikantharajah, C. Lübbert, W. Peukert "Determination of the length and diameter of nanorods by a combination of analytical ultracentrifugation and scanning mobility particle sizer" *Nanoscale Horizons* **2017**, 2, 253.

Quantitative evaluation of nanoparticle separation using liquid chromatography

Sebastian Süß, Cornelia Damm, Doris Segets and Wolfgang Peukert

Institute of Particle Technology (LFG),

Interdisciplinary Center for Functional Particle Systems (FPS),

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Germany

Metallic as well as semiconductor nanoparticles (NPs) like gold (Au) or ZnS are widely used in various applications such as medicine or optoelectronics due to their unique size-dependent optical properties. However, even when the synthesis step is optimized towards a narrow particle size distribution (PSD), non-negligible deviations of a few nm often lead to a significantly reduced quality of the product. Hence, to adjust the PSD according to the needs of the application, methods for the post-synthetic separation of NPs on industrial scale, e.g. by size-exclusion chromatography (SEC), need to be developed. The separation by SEC is based on the size-dependent diffusion of NPs into the porous stationary phase and is affected by the interactions of the NPs with the stationary phase.

Herein, we first investigated the interactions of NPs with mobile phase and potential stationary phases of the column since they are of major importance for the feasibility of SEC. To exclude irreversible NP adsorption, in standardized shaking experiments we identified suitable stationary phases by investigating the adsorption of Au NPs ($x_{1,3} = 16.2$ nm) as well as ZnS NPs ($x_{1,3} = 1.6$ and 1.8 nm) on commercially available column materials.

Following to the underlying PSDs, different retention times with high reproducibility were obtained while larger particles eluted first, followed by smaller structures. Using a fraction collector after the SEC allowed the quantitative evaluation of separation with deriving size-dependent separation efficiencies, while the cut size was tailored by variation of the switching time. Finally, the NP separation was optimized by varying the process parameters, i.e. flow rate and injection volume.

In conclusion, we demonstrate how chromatography can be used for NP separation and quantitatively evaluated the obtained results with well-known descriptors from the field of particle technology. The thereby gained insights into classification of NPs below 50 nm are now paving the way to tailored and advanced products.

[1] D. Segets, C. Lutz, K. Yamamoto, S. Komada, S. Süß, Y. Mori, and W. Peukert, *J. Phys. Chem. C*, 2015.

[2] S. Süß, C. Metzger, C. Damm, D. Segets and W. Peukert, *Powder Technol.*, 2018.

Einfluss von Elektrolyten auf die Agglomeration hydrophober Mikropartikel

Knüpfer P., Peuker U.A., TU Bergakademie Freiberg, Deutschland

Die Verarbeitung und der Umgang mit hydrophoben Mikropartikeln in Industrie, Umweltschutz und Grundlagenforschung setzen genaue Kenntnis über deren Verhalten in wässrigen Flüssigkeiten voraus. Hydrophobe Grenzflächen sind bereits seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung und deren Eigenschaften werfen immer noch ungeklärte Fragen auf. Thematisiert werden dabei die so genannten hydrophoben Wechselwirkungen, welche die Adhäsionskräfte zwischen den Partikeln stark erhöhen können. Weniger klar sind Ursache und Wirkung elektrokinetischer Eigenschaften von hydrophoben Partikeln. Von mineralischen und oxydischen (bzw. meist hydrophilen) Partikeln sind diese bereits gut beschrieben und wirken sich stark auf das Kollisions- und damit auch das Agglomerationsverhalten aus.

Ob und warum sich an hydrophoben Grenzflächen ebenfalls elektrochemische Doppelschichten bilden, wird in der Literatur stark diskutiert. Diese Arbeit befasst sich daher mit der Fragestellung, welchen Einfluss pH-Wert und Elektrolytkonzentration auf die Agglomerationsvorgänge hydrophober Partikel haben. Dazu werden die Mikropartikel durch differenzielle Sedimentation relativ zueinander bewegt und die resultierenden Trübungen durch UV-VIS-Messungen zeitlich analysiert. Die Ergebnisse können tendenziell mit Messungen der Agglomeratgröße in einem turbulent gerührten Behälter verglichen werden. Als Stoffsystem dienen beispielsweise hydrophobe Kunststoffe wie Teflon oder mit einem Organosilan beschichtete oxydische Partikel.

Zusätzlich können Haftkraftverteilungen zwischen den jeweiligen Oberflächen durch Colloidal-Probe-Rasterkraftmikroskopie in denselben Flüssigkeiten gemessen und für die Auswertung und Interpretation hinzugezogen werden. Dadurch kann korreliert werden, ob nun Haftkräfte (hydrophobe Wechselwirkungen) oder Kollisionen (elektrochemische Wechselwirkung) bei Agglomeration dieser Partikel eine entscheidende Rolle spielen.

Modellhafte Untersuchung von Emulgatorwechselwirkungen an Grenzflächen in W1/O/W2-Doppelemulsionen: Einfluss der Kettenlänge und der Hydrophobizität des Emulgators auf die Koaleszenz

Nico R. Leister, Susanne M. Neumann, Ulrike S. van der Schaaf, Heike P. Karbstein, Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik, Teilinstitut I: Lebensmittelverfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie; Karlsruhe/Deutschland

Wasser-in-Öl-in-Wasser (W1/O/W2) Doppelemulsionen bestehen aus einer inneren Wasser-in-Öl (W1/O) Emulsion, dispergiert in einer kontinuierlichen Wasserphase (W2). Dieser mikrostrukturierte Aufbau ermöglicht den potentiellen Einsatz als Verkapselungssystem in den Bereichen Kosmetik, Pharmazie und Lebensmittel.

Auch wenn die Herstellung dieser Emulsionstypen durch ein Zwei-Schritt-Verfahren technologisch umsetzbar ist, sind bisher kaum doppelemulsionsbasierte Produkte auf dem Markt verfügbar. Begründet liegt dies in der komplexen Struktur, die unterschiedliche thermodynamische Instabilitäten hervorruft: Die W1- und W1/O-Koaleszenz und der Verlust der inneren Wasserphase induziert durch Koaleszenz oder Diffusion. Das simultane Ablaufen dieser Instabilitätsphänomene kann nach heutigem Stand nicht direkt am Doppelemulsionssystem systematisch untersucht werden, sodass eine erfolgreiche Produktentwicklung schwer realisiert werden kann.

Einen Ansatz, diese Effekte getrennt zu untersuchen, bietet der Diffusion and Coalescence Time Analyser DCTA (Neumann et al. 2017). Mit diesem Aufbau können Einzeltropfen an Grenzflächen beobachtet und auf ihr Diffusions- und Koaleszenzverhalten beurteilt werden. Neben der Diffusionsgeschwindigkeit und der Verweildauer der Tropfen an der Grenzfläche, bevor Koaleszenz stattfindet, kann mithilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera auch der Koaleszenzvorgang selbst aufgelöst werden. Über die charakteristische Verformung des Tropfens während der Koaleszenz können Rückschlüsse auf die schnellen Vorgänge an der Grenzfläche gezogen werden.

In dieser Arbeit wird der wissenschaftlicher Ansatz vorgestellt, wie den Herausforderungen bei der Stabilitätsbeurteilung in Abhängigkeit der Grenzflächeneigenschaften begegnet werden kann. Dieser beinhaltet die isolierte Untersuchung der rezepturabhängigen Instabilitätsphänomene in Doppelemulsionen. Der Fokus dieses Beitrages liegt dabei auf der Koaleszenz der inneren mit der äußeren Wasserphase. Aus den Modelluntersuchungen werden erste Anforderungen an die Stabilisierungssysteme abgeleitet, die zur erfolgreichen Produktetablierung von Doppelemulsionen beitragen können.

References: Neumann, S. M., van der Schaaf, U. S., & Schuchmann, H. P. (2017). The Diffusion and Coalescence Time Analyzer (DCTA): A novel experimental setup for investigating instability phenomena in double emulsions. *Food Structure*, 103–112

Liposomen in der pharmazeutischen Anwendung – Charakteristiken von Nanoemulsionen

Kirsten Ullmann¹, Gero Leneweit^{2,3}, Hermann Nirschl¹,

¹Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe/Deutschland | ²Carl-Gustav-Carus-Institut, Niefern-Öschelbronn | ³Abnoba GmbH, Pforzheim/Deutschland

Die Behandlung von Krebspatienten erfolgt in der Regel mittels Chemotherapie, die neben dem Tumorgewebe unweigerlich auch gesunde Zellen angreift. Durch die Einkapselung des Wirkstoffes in Liposomen kann zum einen der vorzeitige Abbau durch den Organismus und zum anderen der Übergriff auf gesunde Zellen verhindert werden. Das Ziel unserer Forschung besteht in der Herstellung von Liposomen durch die Kombination von Zentrifugalfeld und Wasser-in-Öl (W/O) Nanoemulsionen. Neben der Herstellung ist besonders die Charakterisierung und die Bewertung der Stabilität der Nanoemulsionen von großem Interesse. Die Stabilisierung der Nanoemulsionen erfolgt mittels Phospholipiden. Die verwendete kontinuierliche Phase besteht aus einem pharmazeutischem Öl, sodass eine spätere Anwendung am Patienten möglich wäre. Um Liposomen mit definierten Eigenschaften gezielt herstellen zu können, wurde in dieser Arbeit der Einfluss verschiedener PL auf die Eigenschaften der W/O- Nanoemulsion untersucht.

Im Fokus der Arbeit steht die Untersuchung der Tropfengrößenverteilung in der Nanoemulsion, die sowohl von der Art des Phospholipids als auch von der Konzentration ebendieser abhängt. Weitere Einflussfaktoren auf die Homogenität bzw. Größenverteilung der Tropfen sind die Zugabe von natürlichen Additiven wie Cholesterol oder zeitabhängige Koaleszenz. Langzeitmessungen sollen herbei Auskunft über die Stabilität der Emulsionen geben. Die Nanoemulsionen wurden sowohl mit verschiedenen synthetischen Phospholipiden wie DPPC und DPPS als auch natürlichen PL-Mischungen (E80) und in Kombination mit Cholesterol hergestellt. Ein Vergleich der verwendeten Phospholipide ermöglicht eine Aussage über die Stabilität und die Eignung der Emulsion für den weiteren Herstellungsprozess der Liposomen.

Einfluss vom Ultraschall auf hydrophobe Oberflächen

Maria Syngelaki, Lisa Ditscherlein*, Paul Knüpfer*, Christian Weber*, Urs Peuker*,
Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik, Technische
Universität Bergakademie Freiberg, Deutschland*

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht der Einfluss vom Ultraschall auf der Bildung von Nanobubbles auf hydrophoben Oberflächen, deren Detektion mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und der Einfluss des Ultraschalls auf die Flotierbarkeit von hydrophoben Partikeln.

Flotation ist ein weit verbreitetes, kosteneffektives Trennverfahren, das die Unterschiede in den Benetzungseigenschaften der beteiligten Partikel nutzt. Die Leistungsfähigkeit der Flotation nimmt jedoch mit sinkender Partikelgröße ab. Die Flotation feiner Partikel, kleiner als 10 µm ist ein herausfordernder Prozess. Die Nutzung von Ultraschall kann die Adsorptionseigenschaften einer Feststoffoberfläche verändern. Kavitation erzeugt Gasblasen bevorzugt an hydrophoben Oberflächen, da dort die energetische Struktur des Wassers gestört ist. Es entstehen damit feine, an die hydrophobe Partikeloberfläche angelagerte Nanobubbles, die die Oberfläche weiter hydrophobieren und den Kontaktwiderstand zwischen Blase-Partikel senken können. Außerdem, unterstützen Nanobubbles die Agglomeration feiner Partikel und somit werden die Kontaktwahrscheinlichkeiten und sowie die Haftkräfte erhöht, sodass die Partikel-Blase Agglomerate stabil bleiben. Somit können selbst Feinstpartikel abgetrennt werden.

Es wurden bereits viele Arbeiten auf der Erzeugung und Detektion von Nanobubbles mittels AFM durchgeführt. Die Bildung von Nanobubbles durch übersättigte Flüssigkeiten ist die am häufigsten angewandte Methode und kann beispielsweise durch den Austausch von Ethanol mit Wasser oder durch Temperaturerhöhung der Umgebungsflüssigkeit erfolgen. Andere Möglichkeiten um Nanobubbles für AFM Messungen zu bilden sind Elektrolyse, Störung der Oberfläche (Perturbation) oder Druckentspannung. Jedoch wurde die Bildung von Nanobubbles mittels Ultraschall hingegen kaum untersucht.

Für die Untersuchungen wird die Trennung zwischen Graphit und Metalloxiden im Partikelgrößenbereich kleiner 10 µm betrachtet, wobei Graphit die natürlich

hydrophobe Fraktion darstellt. Entsprechende Mischungen von kohlenstoffbasierten Partikeln mit Metalloxiden kommen in Aktivmaterialien von Li-Ionen-Batterien vor.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Nanobubbles auf einer hoch orientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) Oberfläche in einer Salzlösung generiert und mittels AFM detektiert. Die Größe und Form der detektierten Nanobubbles stimmen mit Literaturergebnissen überein [1-3]. Die Wirkung verschiedener Ultraschallzeiten, sowie unterschiedlichen Salzkonzentrationen auf die Bildung von Nanobubbles wurde ebenfalls untersucht.

Um zu überprüfen ob Ultraschall einen positiven Einfluss auf den Flotationsprozess hat, wurden Mikroflotationsexperimente mit und ohne die Nutzung von Ultraschall beim Konditionieren durchgeführt. Die Mikroflotationsversuche werden dabei in einer Hallimondröhr bei verschiedene pH-Werte realisiert.

1. Lohse, D. and X. Zhang, *Surface nanobubbles and nanodroplets*. Reviews of Modern Physics, 2015. **87**(3): p. 981-1035.
2. Yang, C.W., Y.H. Lu, and I.S. Hwang, *Imaging surface nanobubbles at graphite-water interfaces with different atomic force microscopy modes*. Journal of Physics Condensed Matter, 2013. **25**(18).
3. Walczyk, W., N. Hain, and H. Schönherr, *Hydrodynamic effects of the tip movement on surface nanobubbles: a combined tapping mode, lift mode and force volume mode AFM study*. Soft Matter, 2014. **10**(32): p. 5945-5954.

*präsentierende Autor:

Maria.Syngelaki@mvtat.tu-freiberg.de

E-Mail-Adresse:

Lisa.Ditscherlein@mvtat.tu-freiberg.de

Paul.Knuepfer@mvtat.tu-freiberg.de

Chris.Weber@mvtat.tu-freiberg.de

Urs.Peuker@mvtat.tu-freiberg.de

Zerkleinern und Klassieren

Kurzfassungen der Poster

Chain Processing for the Production of Nanoparticles in Solid Crystalline Suspensions

Philip da Igreja, Technische Universität Dortmund, Dortmund/Deutschland;

Markus Thommes, Technische Universität Dortmund, Dortmund/Deutschland

Nanoparticles in Pharmaceutical Application

The majority of active pharmaceutical ingredients (API) suffer from their poor water-solubility. The formulation of such candidates is currently one of the key challenges in the pharmaceutical industry. In particular wet grinding down to the submicron scale ($< 1 \mu\text{m}$) has proven as an effective mean to increase solubility, dissolution rate and ultimately the bioavailability. The production of nanoparticles in wet stirred media mills is of special interest due to the process adaptability to a wide variety of components and the possibility to stabilize particles against agglomeration by using polymers or surfactants as additives.

Solid Crystalline Suspensions (SCS)

A drawback of the wet processed drugs for use in a solid oral dosage form is the necessary transformation to a dry powder with good redispersibility. Solid Crystalline Suspensions (SCS) solve this by encapsulating the crystalline drug nanoparticles in a continuous crystalline matrix. The formulation effectively keeps the nanoparticle state and offers an increased wettability of the drug particles in aqueous media. Contrary to amorphous solid dispersions (ASD), which may recrystallize during storage, SCS are thermodynamically stable due to their crystalline structure and low solubility of the drug in the carrier.

Production of SCS

The production of Solid Crystalline Suspensions involves melting of the matrix material, while at the same time grinding the solid drug particles ($T_{Matrix}^{SL} < T < T_{Drug}^{SL}$), finalized by crystallization of the melt.

The chained processing of SCS via extrusion followed by a comminution step is investigated. Extrusion was chosen, because it incorporates melting, dispersing and grinding in a single process. Due to its low grinding capability, especially for the production of nanoparticles, milling in a wet stirred media mill adapted for the production of SCS follows next.

To study the actual grinding effect two formulations (F1, F2) containing 10 w.-% model drug were extruded (ZSE 27 MAXX, Leistritz, Germany) with increasing screw speeds and then crystallized at room temperature. Particle sizes were evaluated by laser diffraction (Mastersizer 3000, Malvern Panalytical, Netherlands) in saturated aqueous API solution (Figure 1).

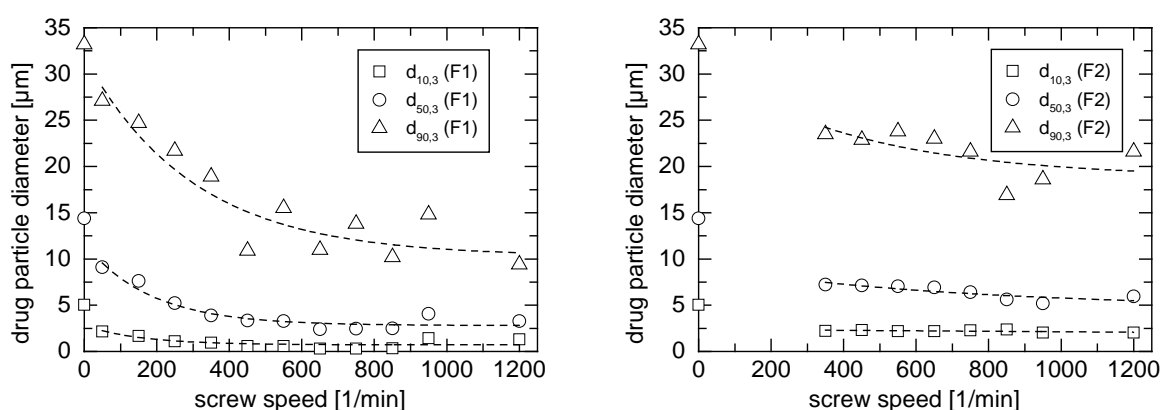


Figure 1: Drug particle size quantiles for two SCS formulations (left: F1, right: F2) after undergoing an extrusion with different screw speeds.

Drug particles in both formulations experience a certain degree of milling compared to the unprocessed API (screw speed 0 RPM). The grinding in Formulation 1 is more efficient due to a higher melting viscosity, which increases the acting shear forces. A nanoparticle fraction of around 25 % by volume was achieved (data not shown). Formulation 2 on the other hand with a 10-fold lower melt viscosity only yielded around 3 % nanoparticles, where the unprocessed API already had 1% to begin with. Better grinding might be possible by increasing the drug load in each formulation.

Milling of the extruded product in the adapted wet stirred media mill is currently researched.

Analysis of breakage and attrition behavior of wood pellets during dynamic and static loading

Olga Ochkin-König, Maksym Dosta, Stefan Heinrich

Institute of Solids Process Engineering and Particle Technology,

Hamburg University of Technology, Hamburg, Germany

Wood pellets are produced by pressing industrial waste wood (including sawmill residue) and used as solid biofuels for energy production. During transportation, processing and storage wood pellets are exposed to mechanical stressing. This leads to degradation and breakage of pellets and results in formation of fines. Detailed investigation of the micromechanical behavior of pellets during mechanical loading can help to reduce the fine fraction formation. This will allow to optimize different conveying techniques by changing of process parameters, such as conveying velocity or mass flow.

In this work the mechanical properties and breakage behavior of three different pellet types (A1, A2 and B) was analyzed. These pellets differ in their structure (type A1 and B) and dimensions (type A1 and A2). Firstly, the wood pellets have been quasi-statically loaded up to their breakage point in axial or radial directions. It was determined that mechanical properties, such as breakage force, modulus of elasticity, stiffness and breakage energy, depends on the loading direction, internal pellet structure (porosity and pellet feedstock), pellet dimensions and thermal conditions during storage (Fig. 1).

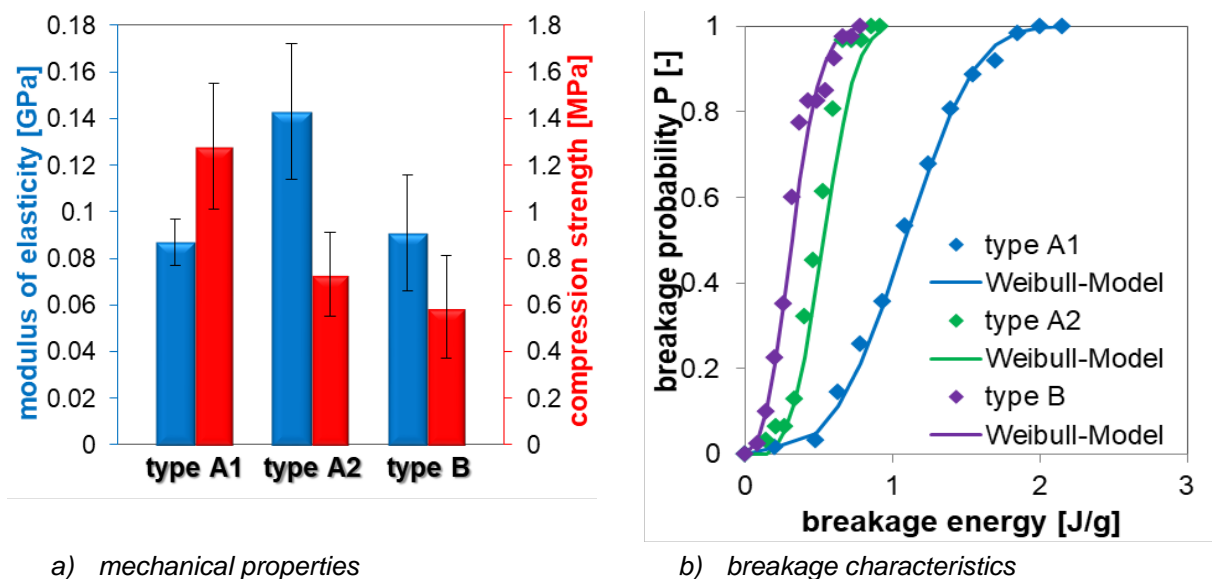


Figure 1 – Experimental data obtained for wood pellets by loading in axial direction.

The behavior of pellets during dynamic loading was analyzed using an impact air gun. Inside the pneumatic gun apparatus a particle is accelerated by the air and collides with a solid plate inserted in the impact chamber. The inclination of the impact plate and plate material has been changed to investigate the pellet breakage under different conditions. The actual pellet velocity was obtained from images captured by a high speed camera. The characterization of fracture probability and pellet attrition is done by comparison of particle size distribution before and after conveying experiment, which is determined by direct measuring of the pellet length as well as by sieving. Increase of the air velocity increases pellet impact velocity and thus impact energy leading to the higher breakage probability. Furthermore, the initial pellet length has a fundamental influence on the breakage behavior.

For numerical investigation the discrete element method and bonded-particle model was used. Wood shavings are represented by long particle chains which are placed partially interlocked in a cylindrical volume of desired size. Within a chain, particles are linked to each other by cellulose solid bridges (Fig. 2). Additionally, the chains are connected by lignin bridges. Performing a convergence and sensitivity study related to material parameters of solid bridges, e.g. Young's modulus and stiffness, and pellet structure, e.g. minimum and maximum length of particle chain and amount of lignin bridges, the model has been created and then validated using experimental data from compression and impact tests. After validation, the model is applicable for simulation of dynamic loading experiments as well as for prediction of pellet breakage during different loading and ambient conditions.

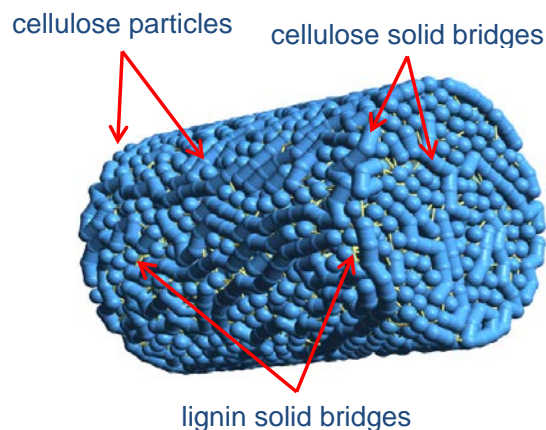


Figure 2 – Representation of pellet microstructure with bonded-particle model.

We gratefully acknowledge for financial support: AIF, Germany. Project number IGF 19116 N.

Formsteuerung von Gläsern in Rührwerkskugelmöhlen

J. Esper, S. Romeis and W. Peukert

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik, Erlangen/Deutschland.

Zerkleinerungsprozesse können mittels einer Prozessfunktion und Materialfunktion beschrieben werden [1,2]. Während die Prozessfunktion über externe Parameter wie Mahlkörpergröße, Prozesszeit und Rührerumfangsgeschwindigkeit variiert werden kann, stellt die Materialfunktion eine intrinsische Größe dar, welche die Materialreaktion auf die Stressbedingungen beschreibt. Verschiedene unabhängige Gruppen haben bereits gezeigt, dass die eingesetzte Zerkleinerungstechnik sowie die Wahl des Lösemittels Einfluss auf die Morphologie des Zerkleinerungsgutes hat [3-5]. Der Effekt des mechanochemischen Lösens von wasserlöslichen Komponenten wird durch die Wahl von n-Pentanol als Lösungsmittel verhindert und führt zur Ausbildung von verdichteten plättchenförmigen Teilchen [4,5]. Die Bestimmung der charakteristischen Maße der Teilchen, in diesem Fall der maximale Feret-Durchmesser und die durchschnittliche Dicke der Plättchen, werden mittels REM-Bild Analyse durchgeführt und zeigen die zeitliche Entwicklung der Partikelabmessungen. In diesem Beitrag präsentieren wir Ergebnisse zur Entwicklung der Abmessungen von plättchenförmigen Glaspartikeln durch Beanspruchung in einer Rührwerkskugelmühle (Netzsch P075), die in Batchfahrweise betrieben wird (siehe Abbildung). Dabei wird der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Abmessungen der Partikeln herausgestellt und diskutiert. Zusätzlich werden im Anschluss optisch hochbrechende TiO₂ Schichten nasschemisch aufgetragen und die optischen Eigenschaften der Partikeln charakterisiert.

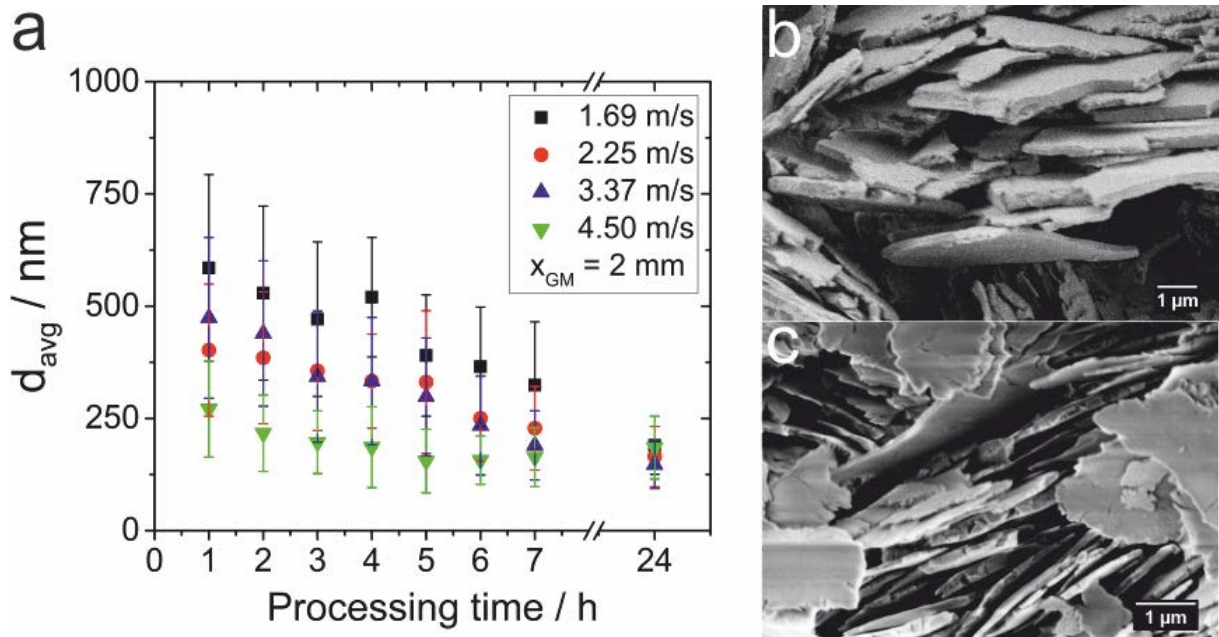


Abb.1: Zeitliche Entwicklung der Kalk-Natron-Glas Plättchendicke (a) und zugehörige REM-Aufnahmen nach 3 h (b) und 24 h (c) bei 3.37 m s^{-1} .

- [1] A. Strobel, S. Romeis, S. Wittpahl, P. Herre, J. Schmidt and W. Peukert, Powder Technology 305, 652-661 (2017)
- [2] W. Peukert, D. Segets, L. Pflug, G. Leugering, Advances in Chemical Engineering 46, 1-81 (2015)
- [3] S. Romeis, A. Hoppe, C. Eisermann, N. Schneider, A. R. Boccaccini, J. Schmidt, W. Peukert and S. Bose, Enhancing In Vitro Bioactivity of Melt-Derived 45S5 Bioglass[®] by Comminution in a Stirred Media Mill. J. Am. Ceram. Soc. 2014, 97, 150-156.
- [4] S. Romeis, J. Schmidt and W. Peukert, Mechanochemical aspects in wet stirred media milling. International Journal of Mineral Processing 2016, 156, 24-31.
- [5] A. Vital, S. Zürcher, R. Dittmann, M. Trottmann, P. Lienemann, R. Bommer, T. Graule, E. Apel and W. Höland, Ultrafine comminution of dental glass in a stirred media mill. Chemical Engineering Science 2008, 63, 484-494.

Investigation of the hydrocyclone classification of a two component particle mixture from the photovoltaic industry

*Maximilian Beier¹, Christian Reimann¹, Jochen Friedrich¹, Thomas Leißner²,
Urs Alexander Peuker²*

¹Fraunhofer IISB, Department Materials, Schottkystr. 10, 91058 Erlangen, Germany

*²TU Bergakademie Freiberg, Institute of Mechanical Process Engineering and
Mineral Processing, Agricolastraße 1, 09599 Freiberg, Germany*

Introduction

In the photovoltaic industry a total of 200,000 tons of silicon is lost as a multi-component waste product per year [1]. This waste is mainly originating from the solar cell wafer production, resulting in used cutting suspensions containing fine silicon, cutting particles and metal abrasions. These sawing wastes can be further processed in an attempt to recover the silicon from it. Typically one would utilize classification and separation processes for fine particles, like hydro-classification [2], centrifugation [1], electro-kinetic-separation [3] or liquid-liquid-extraction [4].

Classification of silicon sawing waste

The goal of this work is to produce an upgraded silicon product with the highest possible silicon content by a fast and cheap classification method. For this work a waste product containing only a mixture of oxidized silicon kerf particles and silicon carbide debris particles with a ratio of approximately 55 wt% to 45 wt% was used. The particle size range of the silicon carbide particles was measured by laser diffraction method to be 0.3 μm to 20 μm and for the silicon particles the particle size range could be calculated to be approximately 0.3 μm to 8 μm , thus overlapping in a wider range. The density difference of silicon to silicon carbide is roughly 0.9 g/cm^3 . This two component particle mixture was classified in a single small diameter hydrocyclone, with varying orifices configurations to achieve cut sizes of around 3 μm to 5 μm . The resulting products from the hydrocyclone overflow and underflow are silicon enriched respectively silicon carbide enriched. The maximum achievable silicon content in an overflow product for a single hydrocyclone classification was

found to be varying from 85 wt% to 75 wt%, depending on the total recovery of silicon in the overflow, which was 49% to 82% of the original silicon mass.

By accessing the individual material fractions in the products, the separation functions for the two dimensional particle mixture were determined for each material individually, showing significant different trends for silicon and silicon carbide during the same classification. While silicon carbide shows a highly developed fish-hook for particles smaller than 2 μm , silicon exhibits a higher misclassification for small particles in the separation functions and only a moderate fish-hook.

To evaluate a possible interaction of the two particle species during the classification, experiments with only silicon carbide or silicon dioxide as replacement for the silicon were conducted. The resulting separation functions showed a similar behaviour as in the two component experiments.

The results show that an explicit interaction of silicon and silicon carbide particles could not be found, but rather the classification effect is based on other material properties. Further investigation of the fish-hook form and the classification behaviour in submicron range will be carried out to determine if interactions occur here or if other factors can explain the different classification behaviour.

These research and development activities are carried out within the REWASI project (0325938C) funded by the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy. Further thanks go to SiC Processing (Deutschland) GmbH for providing the sawing waste.

References

- [1] Moen, M., Halvorsen, T., Mørk, K., Velken, S. (2017). Recycling of silicon metal powder from industrial powder waste streams. *Metal Powder Report*, 72, 182–187.
- [2] Sergiienko, S. A., Pogorelov, B. V., Daniliuk, V. B. (2014). Silicon and silicon carbide powders recycling technology from wire-saw cutting waste in slicing process of silicon ingots. *Separation and Purification Technology*, 133, 16–21.
- [3] Lin, Y.-C., Tai, C. Y. (2010). Recovery of silicon powder from kerfs loss slurry using phase-transfer separation method. *Separation and Purification Technology*, 74, 170–177.
- [4] Tsai, T.-H. (2011). Modified sedimentation system for improving separation of silicon and silicon carbide in recycling of sawing waste. *Separation and Purification Technology*, 78, 16–20.

Kristallisation

Kurzfassungen der Poster

Bernoulli Crystallizer a steady flow tool

Dr. Ing. Henning Meldau (Jetzt in Ruhestand), Sulzer Escher Wyss

Already in the stirred tank a systematic error is noticed, which negatively influences crystallization, and causes the average crystal size remains well below 1 mm.

In crystallization processes, energy plays an essential role. Crystallization is an exothermic process. Energy is released to the suspension. Where does this energy come from? The speed at which molecules move in a gaseous or liquid environment depends on temperature and particle weight. This kinetic energy which is released during the crystallization process, leads to an increase in temperature of the suspension. It is the heat of crystallization.

The mechanical energy supplied during mixing the suspension interferes with the crystallization process and does not promote crystallisation, the opposite is the case. This applies in principle to all dispersing systems.

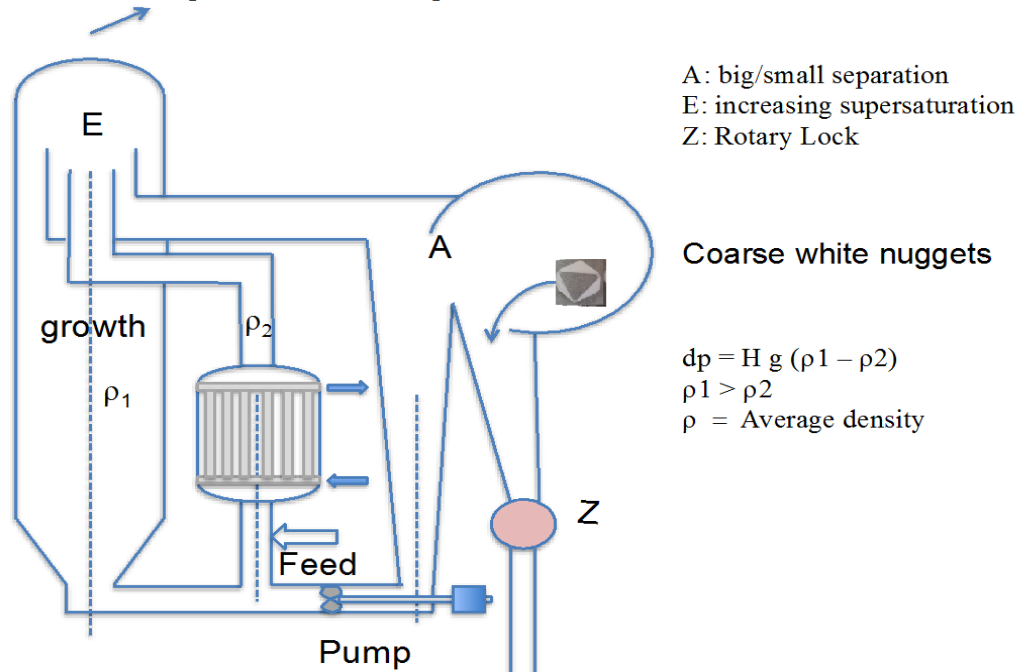


The result of turbulent flow

TRANSPORT the crystals not LEVITATE them, is the solution thermodynamic science offers.

It is not necessary to keep crystals floating. A sinking crystal should not be stopped and its growth should not be disturbed by unnecessary energy input. Once at the bottom, it can be transported back to the point where the supersaturation is generated. The inner and outer circulation is provided for this purpose. In such a crystallizer, all crystals have an individual sink rate. according to their size. This gentle treatment does not cause abrasion and allows the average crystal size to be a lot bigger.

Steady Flow Crystallizer



The idea of continuous flow in the crystallizer is based on the findings of a very modern scientist.

Bernoulli describes the largely lossless energy conversion along a current thread of pressure energy into potential energy into kinetic energy.

The inner circulation flow with the heat exchanger is driven by density differences of the suspension during one revolution. The average density of the suspension in the evaporation vessel (ρ_1) is greater than that of the suspension in the riser (ρ_2). This difference in density leads to a drive pressure (δp). The pump in the outer circuit transports part of the crystals back.

In a Steady Flow Crystallizer you have only to compensate the energy losses of flow circulation. And that's only 10% of the energy you need to make the sinking crystals float.

The process design is proved. It is practiced in old house heating. Liquid carries heat from the bottom to the top of the house.

In a Steady Flow Crystallizer the liquid carries crystals from the bottom to the top – back to the growth area.

Particle classification in dependency of crystal habit and agglomeration degree for a variety of different substance systems

*S. Heisel, J. Ernst, A. Emshoff, G. Schembecker, K. Wohlgemuth**

*Laboratory of Plant and Process Design,
TU Dortmund University, Dortmund, Germany;
Kerstin.Wohlgemuth@tu-dortmund.de

Keywords: agglomeration, polymorphism, image analysis, artificial neural network

In crystallization, the focus is often on obtaining a solid form with desired properties like mean particle size, width of particle size distribution, purity, and/or crystal habit. Agglomeration can affect the particle sizes and products purity significantly. The solid cementation of primary particles during agglomeration leads to bigger particles while the entrapment of mother liquor between the primary particles may lead to an impure product. Moreover, the control of the crystal habit is of importance because it affects the subsequent solid-liquid separation and can also reduce the bioavailability of active pharmaceutical ingredients, e.g. if they are different polymorphs. However, size information alone, usually derived by laser diffraction or sieving, gives little to no information about either agglomeration, habit, or both. Imaging techniques on the other hand give the means to obtain this information, even in a quantitative form, assuming that the raw data can be interpreted correctly.

One such way to quantify the desired properties mentioned above is particle classification using multivariate analysis. It can help gain understanding of agglomeration processes but the necessary classifiers are often applicable to one type of particles only while classifier generation is a time-consuming process [1, 2]. This study focuses on the generation of a particle classifier for discrimination of single particles/agglomerates which is applicable to a variety of particulate systems of different shape [3]. This might be of importance for solids that undergo a change in their shape, e.g. crystalline systems that may change their aspect ratio or habit according to different process parameters, impurity concentrations, or polymorphic form. Moreover, it is the first in two steps to quantify the amount of different crystal habits within a sample.

It was found that artificial neural networks can perform the discrimination task of single crystal/agglomerate for several crystalline systems when the training set with whose help the classifier is generated contains a selection of crystals that cover a wide range of possible crystal shapes. Variable selection using proportional similarity generated a highly accurate classifier while only little time is needed. Proportional similarity not only proved helpful for the discrimination task of single crystal/agglomerate but for differentiation of different crystal habits as well.

Acknowledgement

Financial support by the Max-Buchner-Forschungstiftung (No. 3685) is gratefully acknowledged.

- [1] S. Heisel, T. Kovačević, H. Briesen, G. Schembecker, and K. Wohlgemuth (2017): **Variable selection and training set design for particle classification using a linear and non-linear classifier**, *Chem. Eng. Sci.* 173, 131-144.
- [2] S. Heisel, M. Rolfes, and K. Wohlgemuth (2018): **Discrimination of single crystals and agglomerates during the crystallization process**, *Chem. Eng. Technol.* 41 (6), 1218-1225.
- [3] S. Heisel, J. Ernst, A. Emshoff, G. Schembecker, K. Wohlgemuth (2018): **Shape-independent particle classification for discrimination of single crystals and agglomerates**, *Powder Technol.*, submitted

Untersuchung der heterogenen primären Keimbildung in Anwesenheit von unlöslichen Fremdkeimen

Daniel Selzer, Sven Gottwald, Philipp Berschauer, Matthias Kind

Institut für Thermische Verfahrenstechnik

Karlsruher Institut für Technologie (KIT), D-76131 Karlsruhe

Grundlegender erster Schritt bei der Entstehung von Kristallen ist die Keimbildung. Die primäre Keimbildung kann nach verschiedenen Mechanismen ablaufen. Findet die Keimbildung an heterogenen Keimbildungszentren (z. B. unlösliche Fremdpartikel, Oberflächen) statt, so spricht man von heterogener Keimbildung. Entsteht ein Kristallkeim dagegen in der Lösung selbst, ohne die Beeinflussung von heterogenen Keimbildungszentren, so handelt es sich um homogene Keimbildung.

Wie verschiedene Arbeiten auf dem Gebiet der Lösungskristallisation zeigen, erfolgt die primäre Keimbildung in Kristallisationsprozessen zum überwiegenden Anteil durch heterogene Keimbildungsmechanismen. Eine Erklärung hierfür ist, dass in der Praxis Verunreinigungen nur sehr schwer zu vermeiden sind. Sogar bei Probenvolumina im Nanoliterbereich, wie diese beispielsweise bei Kristallisationsexperimenten an mikroskopischen Lösungstropfen zu finden sind, konnte gezeigt werden, dass die Keimbildung durch unlösliche Fremdpartikel katalysiert bzw. beeinflusst wird [1,2]. Obwohl davon auszugehen ist, dass diese Partikel in den allermeisten Kristallisations- bzw. Keimbildungsprozessen eine Rolle spielen, ist nicht zuletzt wegen der geringen Größe, nur überraschend wenig über die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung solcher Fremdkeime (Partikel, Oberflächen), mit der Fähigkeit die Keimbildung zu „katalysieren“, bekannt.

Dieser Forschungsbeitrag befasst sich mit der Untersuchung der Keimbildung in Anwesenheit von gezielt in die Lösung gegebenen unlöslichen Fremdpartikel. Um zu beurteilen, wie wirksam ein Fremdkeim die Keimbildung katalysiert, werden Induktionszeitverteilungen anhand Kristallisationsexperimente an voneinander unabhängigen mikroskopischen Volumina bestimmt. Ziel ist es, eine Beziehung zwischen der Keimbildungsaktivität und der Eigenschaften (Kristallstruktur) der Fremdpartikel anhand der Ergebnisse abzuleiten.

[1] P. Laval et al., Langmuir (2009), 25, 1836-1841.

[2] D. Selzer et al., Cryst. Growth Des. (2018), 18, 4896-4905.

Bestimmung des Einflusses der Scherung auf die Kristallisation organischer Schmelzemulsionen mittels NMR-Spektroskopie

Gina Kaysan¹, Burkard Spiegel¹, Gisela Guthausen², Matthias Kind¹

¹Institut für Thermische Verfahrenstechnik

*²Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik
und Engler-Bunte-Institut, Wasserchemie und -technologie
Karlsruher Institut für Technologie, D-76131 Karlsruhe*

Organische Emulsionen mit einem kristallinen Dispersphasenanteil finden in Bereichen der chemischen, pharmazeutischen und „life science“-Industrie heutzutage große Anwendung. Da die Kristallisation die Produkteigenschaften und -qualität beeinflusst, liegen aktuelle Forschungsschwerpunkte auf der Untersuchung dieses Themengebiets. Schmelzemulsionen bestehen aus einer organischen Dispersphase, die mittels eines Emulgators stabilisiert wird, und einer kontinuierlichen Phase.

Während über die Kristallisation in der Bulk-Phase viel bekannt ist, gibt es wenige Informationen über Kristallisationsvorgänge in dispergierten Tropfen. Der Keimbildungsprozess unterscheidet sich von Tropfen zu Tropfen. Unterkühlte Tropfen können während des Abkühlprozesses entweder im unterkühlten Zustand verharren, amorphe Partikel bilden oder auskristallisieren. Die finale Struktur der Tropfen hängt von der Keimbildung und von kolloidalen Prozessen ab, wird aber auch durch Prozessparameter wie Abkühlrate und Unterkühlung beeinflusst.

Besonders in gerührten Emulsionen spielen die Strömungsform und damit die Wechselwirkungen zwischen noch flüssigen Tropfen und bereits kristallisierten Partikeln eine wesentliche Rolle. In diesen Fällen kommt es zur kollisionsinduzierten Keimbildung aufgrund des Zusammenstoßes zwischen einem bereits kristallinen und einem flüssigen, unterkühlten Tropfen.

Mithilfe von Ultraschall-Geschwindigkeitsmessungen und Spektroskopie wurde bereits nachgewiesen, dass es in Emulsionen, in denen 50 % der Tropfen flüssig und 50 % als feste Partikel vorlagen, im Laufe mehrerer Tage zu einer vollständigen Kristallisation aller Tropfen kam. Um zu untersuchen, ob dieser Effekt auf die Kollision von Tropfen und Partikeln zurückzuführen ist und um den Vorgang zu beschleunigen und Messdaten innerhalb einer Stunde generieren zu können, wurde, basierend auf einer Taylor-Couette-Geometrie, eine „Rheo-Messzelle“ in ein Kernspinnre-

sonanz-Spektrometer integriert. Die „Rheo-Messzelle“ dient der Erzeugung eines definierten laminaren Scherprofils innerhalb des Spalts.

Es konnte nachgewiesen werden, dass es bei der Kristallisation organischer, bewegter Schmelzemulsionen zur kollisionsinduzierten Keimbildung kommt. Zudem nimmt mit steigender Schergeschwindigkeit die Kollisionsrate zu, was zu einer größeren Anzahl an „reaktiven“ Kollisionen führt. Als Konsequenz steigt die Keimbildungsrate mit der Erhöhung der Schergeschwindigkeit an.

Studies on batch preferential crystallization of an API

*F. Cascella*¹, *E. Temmel*², *A. Seidel-Morgenstern*^{1,2}, *H. Lorenz*²

¹*Otto von Guericke University, Magdeburg, Germany*

²*Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Magdeburg, Germany*

Active pharmaceutical ingredients (APIs) are the central ingredient of any drug, and they are the chemical substance meant to generate the desired effect on the body. A large fraction of APIs are enantiomers and desired biological activity is provided only by one of the stereoisomeric forms. Guaifenesin is an API applied as precursor against respiratory diseases and also used as valuable precursor of muscle relaxants and tranquilizer agents. It is a chiral compound synthesized as a racemic conglomerate and its resolution is feasible by direct crystallization [1]. Therefore, this work focuses on the resolution of Guaifenesin from racemic solutions by Preferential Crystallization. As known from literature, the classical approach in which one crystallizer is seeded with homochiral crystals is an inherently low-robust process and suffers from strong yield limitations. Hence, this contribution aims at comparing two different methods: single batch Preferential Crystallization (PC) and Preferential Crystallization Coupled with Selective Dissolution (CPCD). The latter method has shown to be capable of providing robustly both pure enantiomers simultaneously from racemic mixtures introducing only a small amount of seeds of one of the enantiomers [2].

Based on fundamental studies of the *R*-/*S*-guaifenesin/isopropanol system single batch PC experiments have been performed in a 450ml stirred tank. The process was controlled by online measurements of optical rotation and density, and inline measurements of turbidity and temperature. CPCD resolution experiments have been done in two coupled stirred tanks (each of 450ml volume) that are kept at two different temperatures and connected by an exchange of crystal-free mother liquor as shown in Figure 1.

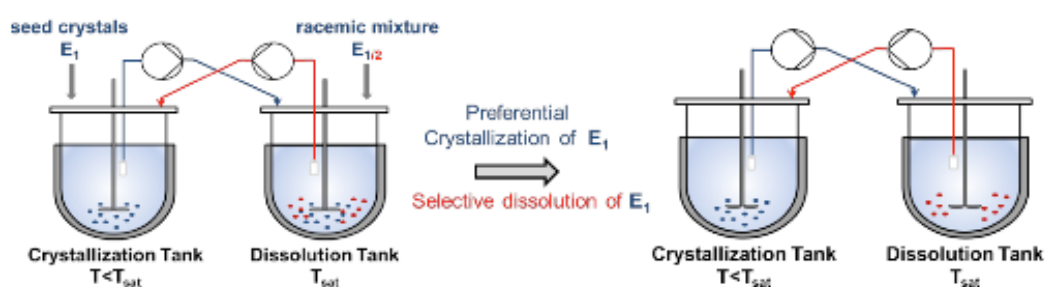


Figure 1: Schematic representation of a CPCD experiment: initial (left) and final (right) state of a resolution run.

The control of the process parameters in both tanks allows to monitor the progress of the resolution with time (Figure 2). While in the crystallization tank (Figure 2a) the optical rotation signal indicates the preferential crystallization process, in the dissolution tank (Figure 2b), the dissolution process is monitored via the turbidity signal.

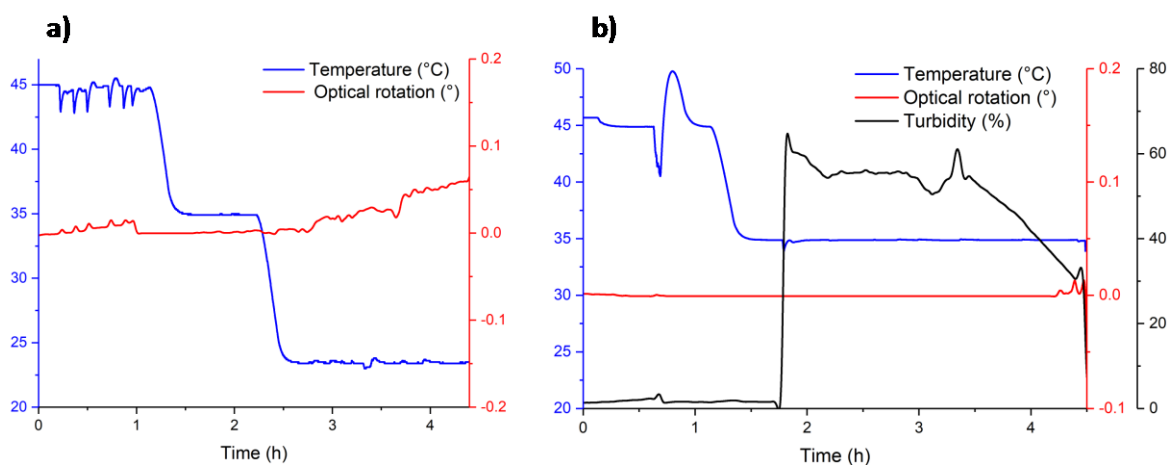


Figure 2: Evolution of process parameters in the crystallization tank (a) and the dissolution tank (b) during a CPCD experiment.

The experimental conditions as well as the experimental procedures will be described and the results of the resolution experiments will be presented. It will be shown how the productivity and the yield of the process are strongly dependent from the method of separation and how the growth kinetics of the crystals affected the CPCD process.

References

- [1] R. R. Fayzullin, H. Lorenz, Z. A. Bredikhina, A. A. Bredikhin, A. Seidel-Morgenstern (2014): Solubility and Some Crystallization Properties of Conglomerate Forming Chiral Drug Guaifenesin in Water, *J. Pharm. Sciences* 103(10), 3176-3182.
- [2] G. Levilain, M. J. Eicke, A. Seidel-Morgenstern (2012): Efficient Resolution of Enantiomers by Coupling Preferential Crystallization and Dissolution. Part 1: Experimental Proof of Principle, *Cryst. Growth Des.* 12, 5396-5401.

Präparation von Kristallen für umfassende Micro- Computertomographische Morphologiecharakterisierung

*S. Kulozik, T. Kovačević, H. Briesen, Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik, TU
München*

Motivation

Agglomerierte Kristalle können Verunreinigungen einschließen und so einen negativen Einfluss auf die Reinheit haben. Außerdem beeinflusst die Form von Einzelkristallen und Agglomeraten die Fließeigenschaften und Filtrierbarkeit der Suspensionen. Somit hat die Morphologie von Kristallisationsprodukten einen erheblichen Einfluss auf die Effizienz und Kosten weiterer Produktaufarbeitungsprozesse und schließlich auch auf die Produktqualität.

Eine in der Industrie und Forschung häufig angewendete inline-Messmethode um Größenverteilungen in Kristallisationsprozessen abzuschätzen ist die Focused Beam Reflection Methode (FBRM). Damit kann die eindimensionale Sehnenlängenverteilung gemessen und qualitative Aussagen über die Partikelgrößenverteilung getroffen werden. Agglomerate werden dabei allerdings nicht als solche identifiziert. Mit „Particle Vision Measurements“ (PVM) werden inline zweidimensionale (2D) Bilder aufgenommen. Mit geeigneten Bildverarbeitungsmethoden kann dann die 2D-Projektion von Partikeln ausgewertet werden. Dies ermöglicht Aussagen über 2D-Längenverhältnisse und es können Agglomerate identifiziert werden. Die räumliche Orientierung von Agglomerationsbausteinen und die tatsächliche Form von Partikeln bleiben jedoch unzugänglich. Mit komplexeren Messmethoden wie der von Schorsch et al. lassen sich auch mehrdimensionale Verteilungen durch stereoskopische Aufnahmen messen [1]. Dabei wird die tatsächliche Form von Partikeln deutlicher, die Analyse von Agglomeraten bleibt jedoch schwierig.

Stand der Forschung

Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass zwei agglomerierte Kaliumalaunkristalle nicht – wie ursprünglich angenommen – einen zufälligen Winkel zueinander haben, sondern dazu tendieren bei kleinen Rotationswinkeln zueinander zu agglomerieren [2]. Um dies zu zeigen, wurden dreidimensionale (3D) Computertomographen (CT) Aufnahmen von Kristallagglomeraten gemacht und mit geeigneten

Bildanalyseverfahren ausgewertet. Unsere CT-Aufnahmen erfassen Kristalle und Agglomerate in ihrer Gesamtheit mit einer Genauigkeit von bis zu 1µm.

Ziele

Das weitere Ziel ist es, den zeitlichen Verlauf der Morphologie eines Kristallisationsprozesses zu beschreiben. Dazu sollen zu verschiedenen Zeitpunkten einer Kristallisation CT Messungen durchführen und die Partikel morphologisch charakterisieren.

Um statistisch relevante Aussagen treffen zu können, müssen hunderte Kristalle pro Zeitpunkt vermessen werden. Da eine CT Messung bis zu vier Stunden dauert, sollten ca. 100 Kristalle auf einmal vermessen werden. Dazu werden Suspensionsproben aus dem Reaktor gezogen und in einer Matrix fixiert. Diese Matrix muss folgende Eigenschaften erfüllen:

- Darf die Kristalle nicht lösen.
- Muss einen ausreichenden optischen Dichteunterschied zu den Kristallen aufweisen.
- Muss die Kristalle so fixieren, dass sie nicht beschädigt werden aber sich während der Messung nicht bewegen können

Erfolgsversprechende Versuche wurden mit PU-Schaum und Paracetamol durchgeführt. Dabei war es möglich ca. 20 Kristalle auf einmal im CT zu vermessen und im Anschluss zu segmentieren.

References

[1] S. Schorsch, D. R. Oxenbein, T. Vetter, M. Morari, and M. Mazzotti, "High accuracy online measurement of multidimensional particle size distributions during crystallization," *Chemical Engineering Science*, vol. 105, pp. 155-168, 2014.

[2] T. Kovačević et al., "Disorientation angle distribution of primary particles in potash alum aggregates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 467, pp. 93-106, 2017.

Spektroskopische Untersuchungen des Kristallwachstums von mehrkomponentigen, wässrigen Elektrolytsystemen

C. Helfenritter¹, A. Roth¹ und M. Kind¹

¹Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruhe

Einleitung

Technische Prozesse, bei denen eine oder mehrere Komponenten an einer kristallinen Grenzfläche erstarren, sind aus technischen Anwendungen bekannt. Unter anderem bei der Herstellung von Perowskit-Solarzellen oder bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation kommt es dabei zur kristallinen Erstarrung bzw. zum Kristallwachstum aus mehrkomponentigen, dünnen Filmen [1, 2]. Die Übersättigung der in der Flüssigkeit gelösten Komponenten wird bei den angegebenen Beispielen in der Regel durch Trocknung bzw. Verdampfung des Lösungsmittels herbeigeführt. Durch den Übersättigungsaufbau kommt es u. a. zum Wachstum an schon bestehenden Feststoffoberflächen, was auch als Epitaxie bekannt ist. Allerdings ist der makroskopische Strukturaufbau einer solchen Schicht noch nicht hinsichtlich der Phasengleichgewichte und der Prozessparameter erforscht, weshalb es neuer Messmethoden und weiterer Untersuchungen bedarf [3].

Material und Methoden

Zur Untersuchung von Konzentrationen in Elektrolytlösungen wird u.a. die Raman Spektroskopie verwendet [4]. Mit Hilfe der konfokalen Raman Spektroskopie ist es zudem möglich, orts- und zeitaufgelöst Konzentrationen zu messen. Zur Messung von Konzentrationsprofilen wurde ein Messsystem entwickelt, mit welchem 100 – 200 µm dicke Flüssigkeitsfilme in der Nähe von Feststoffsubstraten analysiert werden können. Die Oberfläche besteht aus einer Komponente, welche sich auch im Lösungsfilm befindet. So kann es zum Wachstum an arteigenen oder artfremden Kristallen kommen. Da es bei der durch Trocknung induzierten Kristallisation zu zwei Phasenübergängen kommt (flüssig nach fest und flüssig nach gasförmig) und dies die Beschreibung des Stofftransports erschwert, erlaubt die entwickelte Methode zunächst nur einen Übersättigungsaufbau durch Temperaturänderung ohne Verdampfung. Die so erzeugte Übersättigung wurde isotherm an einer bestehenden Kristalloberfläche durch Kristallwachstum abgebaut. Aus den sich entwickelnden Konzentrationsprofilen im Lösungsfilm kann ermittelt werden, welche Lösungskomponenten über der Zeit in die feste Phase übergehen. Dadurch ist es möglich, Limitierungen des Kristallwachstums experimentell zugänglich zu machen, was Rückschlüsse

auf die neu entstehende Schichtzusammensetzung und ihre Erscheinungsform bzw. Rückschlüsse auf das Phasengleichgewicht zulässt.

Ergebnisse

In diesem Beitrag werden die ersten Ergebnisse der Messmethode vorgestellt. Für die binären Stoffsysteme Na_2SO_4 -Wasser und Na_2CO_3 -Wasser konnten bei isothermen Bedingungen (im Bereich von 20-25 °C) mit leichten Übersättigungen Kristallisationsversuche durchgeführt werden, welche zunächst zeigten, dass diese Methode geeignet ist, das Kristallwachstum aufzunehmen. Weiterhin war es im mehrkomponentigen System Na_2SO_4 - Na_2CO_3 -Wasser möglich, die gleichzeitige Konzentrationsevolution der beiden Komponenten zu detektieren und Unterschiede beim Kristallwachstum festzustellen. Hierbei zeigte sich, dass sich die erwarteten Gleichgewichtsphasen nicht für jedes vorgelegte Feststoffsubstrat einstellten. Zudem konnte gezeigt werden, dass das Kristallwachstum dieses Systems in allen Fällen einbaubestimmt war, da die Diffusion der Ionen deutlich schneller ablief.

Zusammenfassung und Ausblick

Mit dieser Methode ist es möglich, Konzentrationsprofile in dünnen Elektrolytlösungsfilmern zu messen und daraus Rückschlüsse zu ziehen, welche Komponenten während des Kristallisationsvorgangs in die Feststoffphase übergehen. In folgenden Untersuchungen sollen die Einflussfaktoren Temperatur, Stoffsystem und ggf. Viskosität variiert werden, um eine vollständige Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den technischen Anwendungsfall zu gewährleisten.

Literaturverzeichnis

- [1] Uhlemann, H. u. Mörl, L.: Wirbelschicht-Sprühgranulation. Mit 28 Tabellen. VDI. Berlin, Heidelberg: Springer 2000
- [2] Ye, J., Zheng, H., Zhu, L., Zhang, X., Jiang, L., Chen, W., Liu, G., Pan, X. u. Dai, S.: High-temperature shaping perovskite film crystallization for solar cell fast preparation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 160 (2017), S. 60–66
- [3] Tsotsas, E.: Influence of drying kinetics on particle formation. A personal perspective. *Drying Technology* 30 (2012) 11-12, S. 1167–1175
- [4] Louhi-Kultanen, M., Kallas, J., Partanen, J., Sha, Z., Oinas, P. u. Palosaari, S.: The influence of multicomponent diffusion on crystal growth in electrolyte solutions. *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 11, S. 3505–3515

Automatisierte Messung pH-abhängiger Löslichkeiten von Carbonsäuren

Arne Holtz, Mark Junker, Andreas Jupke

AVT.FVT, RWTH Aachen University, Aachen

Die Löslichkeit von Carbonsäuren in Wasser ist nicht nur temperaturabhängig, sondern auch stark abhängig vom pH-Wert. Für viele Carbonsäuren, wie z.B. Bernsteinsäure, steigt die Löslichkeit mit steigendem pH-Wert aufgrund der einsetzenden Dissoziation stark an [1]. Der Unterschied in der Löslichkeit kann in einem pH-shift Kristallisationsprozess genutzt werden. In diesen Prozessen wird der pH-Wert einer anfangs neutralen oder basischen Lösung durch Zugabe von anorganischen Säuren, z.B. HCl, gesenkt und dadurch die Zielkomponente aufgrund der reduzierten Löslichkeit auskristallisiert. Die Erzeugung der Übersättigung durch einen pH-shift kann vorteilhaft sein, da es die direkte Abtrennung von Carbonsäuren aus basischen Fermentationsbrühen ermöglicht. Anwendungsbeispiele sind die biotechnologische Produktion von Aminosäuren, wie beispielsweise α -Glutaminsäure [2], und Itaconsäure [3].

Die Aufnahme pH-abhängiger Löslichkeitskurven von Carbonsäuren ist jedoch bei Anwendung der konventionellen Messmethode zeitaufwendig. Die Zielkomponente wird in diesem Fall in mehreren Ansätzen jeweils im Überschuss zum Lösungsmittel Wasser gegeben. In den einzelnen Ansätzen werden dann mit basischer Lösung, meist Natronlauge, unterschiedliche pH-Werte eingestellt. Nach Einstellen des Gleichgewichts wird von gefilterten Proben der gesättigten Flüssigphase die Konzentration an Zielkomponente mit einer auf die Zielkomponente angepassten Analytikmethode bestimmt. Insbesondere die manuell durchgeführte Einstellung des pH-Werts ist aufgrund des gegenläufigen Einflusses von saurer Zielkomponente und basischem Additiv auf den pH-Wert zeitaufwendig.

In diesem Beitrag wird ein automatisiertes Verfahren zur effizienten Messung von pH-abhängigen Löslichkeiten von Säuren, am Beispiel von Bernsteinsäure und 2,5-Furandicarbonsäure, vorgestellt. Die Messung basiert auf der Zugabe einer Suspension mit definierter Partikelbeladung an Zielkomponente zu einer feststofffreien Lösung. In dieser wird kontinuierlich die Partikelkonzentration mittels Focused Beam Reflective Measurement (FBRM) gemessen. Für einen zu evaluierenden Betriebspunkt definiert durch die Parameter Temperatur und pH-Wert wird solange Suspension zugegeben, bis sich keine weiteren Partikel mehr lösen und die Lösung damit vollständig gesättigt ist. Die vorliegende Löslichkeit wird anschließend durch eine Massenbilanz ermittelt.

Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmungen mit Messdaten aus der Literatur. Vorteile des entwickelten Messverfahrens sind die effiziente Vermessung von Löslichkeiten in großen pH-Bereichen sowie die Möglichkeit, sehr detaillierte Löslichkeitskurven durch pH-Wert Regelung zu vermessen. Auf Probennahmen und die Entwicklung von auf die Zielkomponente angepassten Analytikmethoden kann bei Anwendung dieses Messverfahrens verzichtet werden.

Literatur

- [1] Q. Li, D. Wang, Y. Wu, W. Li, Y. Zhang, J. Xing, Z. Su, *Separation and Purification Technology* **2010**, 72 (3), 294 – 300.
DOI: 10.1016/j.seppur.2010.02.021.
- [2] U. Ojaniemi, J. Puranen, M. Manninen, E. Gorshkova, M. Louhi-Kultanen, *Chemical Engineering Science* **2018**, 178, 167 – 182.
DOI: 10.1016/j.ces.2017.12.029.
- [3] D. Kreyenschulte, B. Heyman, A. Eggert, T. Maßmann, C. Kalvelage, R. Kossack, L. Regestein, A. Jupke, J. Büchs, *Biochemical Engineering Journal* **2018**, 135, 133 – 141. DOI: 10.1016/j.bej.2018.04.014.

Kontinuierliche Co-Fällung Cu-basierter Katalysatoren

David Guse¹, Sabrina Polierer², Stefan Wild², Stephan Pitter², Matthias Kind¹

¹ Institut für Thermische Verfahrenstechnik

² Institut für Katalysatorforschung und -technologie

Karlsruher Institut für Technologie, D-76131 Karlsruhe

Die Hydrierung von CO₂ und CO zur Herstellung von Methanol (MeOH) und Dimethylether (DME) sind bedeutende katalytische Reaktionen [1]. Eine hohe Dispersion des katalytisch aktiven Kupfers im Katalysatormaterial führt zu hoher Aktivität und MeOH-Selektivität [2]. Weitere Bestandteile des Katalysators sind z.B. ZnO zur Stabilisierung und Promotoren geringer Hydrophilie, wie ZrO₂, zur Verbesserung der CO₂-Konversionsrate [3].

Die Katalysatoren für die Synthese von Methanol werden zumeist durch Co-Fällung von Metallnitratlösungen mit einer Base im Batchreaktor erzeugt. Durch anschließende Alterung, Waschung, Trocknung, Kalzinierung und Reduktion der so erzeugten Precursor wird der einsetzbare Katalysator erhalten. Jedoch liegen durch die inhomogenen Mischbedingungen im Rührkessel bei der Erzeugung des festen Precursors lokal verschiedene, undefinierte Fällungsparameter vor, sodass in der Folge auch der erzeugte Katalysator hinsichtlich Partikel- und Produkteigenschaften inhomogen und schwer reproduzierbar ist [4,5].

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der kontinuierlichen Co-Fällung Cu-basierter Katalysatoren mittels Mischdüse zur Erzeugung definierter Fällungsbedingungen. Zum einen wird überprüft, ob sich so u.a. Homogenität und Reproduzierbarkeit verbessern lassen und zum anderen wird der Einfluss der Fällungs- und Alterungsparameter auf die Partikel- und Produkteigenschaften auf fundamentaler Ebene untersucht.

In diesem Beitrag wird der aktuelle Stand der Arbeit vorgestellt. Der Fokus liegt auf ersten Parameterstudien von kontinuierlicher Co-Fällung und Alterung und dem Vergleich verschiedener Katalysator-Syntheseverfahren.

[1] George A. Olah, Alain Goepfert, G. K. Surya Prakash; Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons; J. Org. Chem. (2009) 74 487–498.

- [2] Elias Frei, Achim Schaadt, Thilo Ludwig, Harald Hillebrecht, Ingo Krossing; The Influence of the Precipitation/Ageing Temperature on a Cu/ZnO/ZrO₂ Catalyst for Methanol Synthesis from H₂ and CO₂; ChemCatChem (2014) 6 1721 – 1730.
- [3] F. Frusteria, M. Migliorib, C. Cannillaa, L. Frusteric, E. Catizzoneb, A. Aloiseb, G. Giordanob, G. Bonura; Direct CO₂-to-DME hydrogenation reaction: New evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield; J. CO₂ Util. 18 (2017) 353–361.
- [4] Malte Behrens; Coprecipitation: An excellent tool for the synthesis of supported metal catalysts – From the understanding of the well known recipes to new materials; Catal. Today 246 (2015) 46–54.
- [5] Julia Schumann, Thomas Lunkenbein, Andrey Tarasov, Nygil Thomas, Robert Schlögl, Malte Behrens; Synthesis and Characterisation of a Highly Active Cu/ZnO:Al Catalyst; ChemCatChem (2014) 6 2889 – 2897.

Preparative Protein Crystallization from Impure Sources: Incorporation of Impurities into the Crystals

Nicolás Ramos, Matthias Kind

Institut für Thermische Verfahrenstechnik

Karlsruher Institut für Technologie, D-76131 Karlsruhe

Conventionally, the protein manufacturing is carried out by means of a set of separation steps, including unit operations such as ultrafiltration, chromatography and ion exchange; these processes are time and cost expensive and therefore new ways to improve the protein production are pursued. In this context, protein crystallization emerges as a decisive process step along the process engineering chain in the biotechnological production of proteins and biological aggregates.

In most of the articles, dealing with preparative protein crystallization, pure protein solutions are employed as the reference systems. Undoubtedly, these studies made great contributions revealing the crystallizing feasibility of the investigated proteins. However, in a real scenario, the feed solution includes not only the target protein to be recovered by crystallization, but also many other accompanying substances. Hence, crystallization is usually carried out in a multicomponent solution and thus may be strongly influenced by foreign substances. Nonetheless, preparative crystallization of proteins from impure sources, has rarely been described in the scientific literature and there is not a comprehensive body of knowledge gathering the wide range of possible scenarios. The small number of studies on this field discourages industrial applications of the preparative protein crystallization, but motivates us to strive for more scientific evidence about the process.

In the face of such lack of knowledge and within the framework of the DFG-Priority Program SPP 1934 “Dispersity, Structural and Phase Changes of Proteins and Biological Agglomerates in Biotechnological Processes “ the preparative crystallization of proteins from impure solutions will be investigated. Particularly, the proposed research seeks to characterize systematically the incorporation of impurities into the crystals. For this purpose, three main studies will be conducted: First, the determination of the distribution coefficient at equilibrium under different process conditions. Secondly, a comprehensive analysis of the dynamic behavior of the distribution coefficient, therefore experiments to evaluate the effect of the mass

transfer and crystal growth will be performed. Finally, the third study will focus on the evolution of the distribution coefficient during batch crystallization runs.

The findings of this research should provide the required pathways to control the incorporation of impurities into the crystals and therefore novel ways to improve the selectivity, process yield and product purity in the preparative protein crystallization from impure solutions.

Identification of primary particles in agglomerates

*Janine Lins, Stefan Heisel, Sandra Krause and Kerstin Wohlgemuth**

TU Dortmund University, Laboratory of Plant and Process Design, Emil-Figge-Strasse 70, 44227 Dortmund, Germany;

**Kerstin.Wohlgemuth@tu-dortmund.de*

The demand for specific, tailor-made crystalline products in the chemical, pharmaceutical and food industry is steadily increasing. However, the desired properties of the final product can be significantly affected by agglomeration during the crystallization process and the following downstream process. Particle agglomeration reduces the purity due to the entrapment of mother liquor between crystals and shifts and broadens the particle size distribution due to its size enlargement effect [1, 2]. Nevertheless, if smaller particles are agglomerated, they will probably be easier to handle due to a change in flowability and filterability [1, 3].

Image analysis is a powerful tool not only to characterize the products by the particle size distribution and other size related parameters like median diameter, but also to specify the shape of particles. Further, it is possible to distinguish between single crystals and agglomerates based on shape differences described by several image descriptors [4]. In previous research, a tool has been successfully developed for the discrimination between single crystals and agglomerates, so that the agglomeration degree can be determined [4, 5]. Considering the agglomerates, only the contour is defined and no further information about the primary particles forming the agglomerates is known. To get a deeper insight of the kinetics, the number and the shape of the primary particles in an agglomerate can be of interest. By obtaining the particle size distribution of all primary particles and by estimating their shape, the nucleation kinetics and especially the agglomeration kinetics can be better understood, e.g., the time of assemblage, the merging and the growth of the primary particle in an agglomerate.

The spatial structure of the agglomerates on the 2D image and the tightly bound primary particles leading to visually overlapping particles. The idea is to develop an algorithm, which identifies and separates the primary particles per agglomerate. Firstly, the number of primary particles shall be determined. Then, the agglomerate shall be divided into segments corresponding to the primary particles. Finally, the

shape of each primary particle shall be estimated. Initially, the focus is on determining the number of primary particles per agglomerate as the first step.

- [1] E. M. Ålander, M. S. Uusi-Penttilä, A. C. Rasmuson, **Agglomeration of Paracetamol during Crystallization in Pure and Mixed Solvents**, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 43 (2004) 629–637.
- [2] Z. Q. Yu, J. W. Chew, P. S. Chow, R.B.H. Tan, **Recent Advances in Crystallization control**, *Chemical Engineering Research and Design* 85 (2007) 893–905.
- [3] W. Beckmann, **Crystallization: Basic concepts and industrial applications**, Weinheim, Wiley-VCH, (2013)
- [4] S. Heisel; T. Kovačević, H. Briesen, G. Schembecker, K. Wohlgemuth, **Variable selection and training set design for particle classification using a linear and a non-linear classifier**, *Chemical Engineering Science* 173 (2017) 131–144.
- [5] S. Heisel, M. Rolfes, K. Wohlgemuth, **Discrimination between Single Crystals and Agglomerates during the Crystallization Process**, *Chemical Engineering and Technology* 41 (2018) 1218–1225

Inline-Monitoring von Zuckerkristallisationen unter industriellen Bedingungen mittels Photonendichtewellen-Spektroskopie

Anne Hartwig, Roland Hass, Universität Potsdam, Potsdam/Deutschland

Die Photonendichtewellen(PDW)-Spektroskopie ist ein faseroptisches Verfahren zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften von sehr trüben und stark lichtstreuenden Materialien. Als Ergebnis können der effektive Streukoeffizient μ_s' und der Absorptionskoeffizient μ_a unabhängig voneinander bestimmt werden. Der Absorptionskoeffizient wird durch die chemische Zusammensetzung der Probe bei der gewählten Wellenlänge beeinflusst. Der effektive Streukoeffizient ist unter anderem abhängig von der Anzahl und Größe der lichtstreuenden Partikel.

Die PDW-Spektroskopie ermöglicht eine kalibrierungsfreie und Sonden-basierte inline-Charakterisierung von hochkonzentrierten flüssigen Dispersionen. Folglich ist diese Messtechnologie auch geeignet um bei Industrie-relevanten Konzentrationen verdünnungsfrei Prozesse zu überwachen. Dies soll anhand der Untersuchung von Lactose und Saccharose gezeigt werden.

Die Kühlungskristallisation von Lactose wurde bei einer Konzentration von 60 wt% durchgeführt, mithilfe der PDW-Spektroskopie inline überwacht und die Partikelgröße bestimmt. Dabei wurde deutlich, dass die PDW-Spektroskopie im Vergleich zu herkömmlichen optischen Prozesssonden (z.B. FBRM) sehr robust gegen Sonden-Fouling ist. Die Charakterisierung der Saccharose-Kristalle erfolgte ebenfalls bei hohen Konzentrationen (35 wt%) und in dem Medium Dicksaft (Zuckersirup). Die PDW-Spektroskopie war auch in diesem hoch viskosen und stark absorbierendem Medium in der Lage die Kristallgrößen zu bestimmen und während eines Kristallisationsprozesses Keimbildungsvorgänge zu detektieren und zu verfolgen.

Experimentelle Untersuchungen zur Aufreinigung der mischkristallbildenden Aminosäuren L-Valin und L-Leucin im Gegenstrom

Stephan Münzberg¹, Andreas Seidel-Morgenstern^{1,2}, Heike Lorenz¹

¹Max Planck Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme,
Magdeburg/Deutschland

²Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, Lehrstuhl für chemische
Verfahrenstechnik, Magdeburg/Deutschland

Die Gegenstromfahrweise thermischer Trennverfahren bietet oft eine Reihe von Vorteilen gegenüber klassischen Anwendungen, so auch in der Kristallisation. Während beispielsweise in der mehrstufigen, fraktionierten Kristallisation oft nur geringe Ausbeuten erreicht werden können, ermöglicht das Rezyklieren der abgetrennten Phase im Gegenstrom eine deutliche Ausbeuteverbesserung bei vergleichbaren Zielreinheiten.

Obwohl die Gegenstromfahrweise in der Schmelzkristallisation bereits fest etabliert ist,¹ gibt es nur sehr spezialisierte Anwendungen für Systeme, in denen ein Aufschmelzen der festen Phase nicht möglich und somit deren Transport besonders anspruchsvoll ist. In diesen Fällen kann durch den Einsatz von Lösungsmitteln die feste Phase gelöst und pumpfähig gemacht werden. Besonders effizient wird der Prozess, wenn zusätzlich die Mutterlauge benachbarter Kristallisatoren nach dem HAPILA Prinzip² zum Auflösen der festen Phase genutzt wird.

Am Max-Planck-Institut Magdeburg wurde eine solche Versuchsanlage im Pilotmaßstab aufgebaut und erste Trennversuche am mischkristallbildenden System L-Valin/L-Leucin/H₂O durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass sowohl in einer zwei- als auch in einer dreistufigen Kaskade eine effiziente Aufreinigung erreicht werden kann.

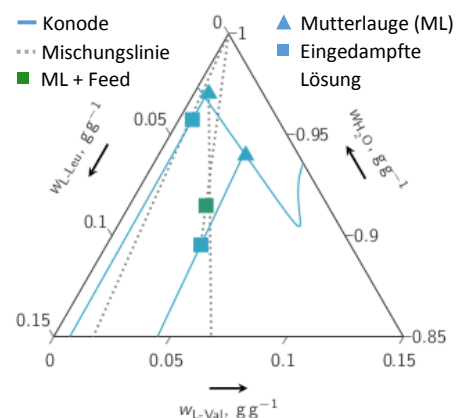


Abbildung 1: Ergebnisse der 2 stufigen Gegenstromkristallisation von L-Valin/L-Leucin in Wasser für einen 1:1 Feed.

Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse der zweistufigen Gegenstromkristallisation im ternären Phasendiagramm. Im Versuch konnte ein 1:1 Feed, bestehend aus L-Valin und L-Leucin, der der zweiten Stufe der Gegenstromkristallisationsanlage zugeführt wurde, in ein 96 Ma% reines Kristallisat, bezogen auf L-Leucin (Stufe 1), sowie eine Mutterlauge mit einer Reinheit von 61 Ma%, bezogen auf L-Valin (Stufe 2), getrennt werden. Die berechneten Ausbeuten betragen 39 % bezogen auf L-Leucin und 98 % bezogen auf L-Valin. Durch das Erweitern der Trennstufenzahl lassen sich diese Ausbeuten und Reinheiten noch einmal deutlich verbessern.

Der Beitrag wird diese und weitere Ergebnisse vorstellen und im Vergleich zur ebenfalls experimentell durchgeführten klassischen fraktionierten Kristallisation einordnen und bewerten.

Literatur

[1] Matz, G, *Chem. Ing. Tech.*, 52(7), 562–570, 1980

[2] Grawe, D. & Eilers, R. & Gliesing, S., US9095783B2, 2009

Characterization of a Continuous Oscillatory Baffled Crystallizer

*Benedikt Strakeljahn, Maren Termühlen, Mareike Schreiber, Gerhard Schembecker,
Kerstin Wohlgemuth*

Laboratory of Plant and Process Design, TU Dortmund University, Germany

In the pharmaceutical and speciality chemistry crystallization is traditionally executed in batch and often displays a bottleneck of the overall continuous process. Therefore, the trend goes towards the continuous manufacturing of crystalline products [1]. Especially the above-mentioned industries are in constant need to decrease time-to-market and the process development time [2]. Hence, the need for an accelerated design of continuous crystallization processes is at hand. A standardized characterization in a toolbox of established mesoscale continuous crystallizers is needed, to classify the apparatuses in terms of their capabilities for new crystallization systems.

The Continuous Oscillatory Baffled Crystallizer (COBC) is a commercially available apparatus that promises a flexible application for a number of crystallization processes as well as a narrow residence time distribution (RTD) [3]. The process solution in the crystallizer is oscillated by a piston, which is superimposed on the net-flow. Through built-in orifices, eddies are induced, enhancing the mixing intensity in each compartment of the crystallizer. Thereby, the net-flow and the mixing within the COBC are decoupled and can be set individually. Thus, improved solid suspension might be attainable for small net-flows.

In this contribution, the characterization of the COBC towards the RTDs of the liquid and solid phase for different operating conditions employing the model system L-alanine in aqueous solution is presented. Through experimental investigations a operating point is proposed, which poses a tradeoff for combined narrow RTD of liquid and solid phase with a long residence time within the crystallizer. Furthermore, the solid suspension behaviour of crystalline particles is discussed in context of a successful crystallization. Finally, the performance of the COBC is compared to the RTD characteristics of other mesoscale crystallizers. All together, the conducted research facilitates a fast classification of mesoscale apparatuses in terms of a possible application of a new crystallization system.

The German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy (BMWi) is acknowledged for funding this research as part of the ENPRO 2.0 initiative. (Support code: 03ET1528A).

[1] D. Zhang, S. Xu, S. Du, J. Wang, J. Gong; *Engineering* 3 (2017); 354-364

[2] M. Fujiwara, Z. K. Nagy, J. W. Chew, R. D. Braatz; *Journal of Process Control* 15 (2005); 493-504

[3] R. Kacker, S. I. Regensburg, H. J. M. Kramer; *Chemical Engineering Journal* 317 (2017); 413-423

Rigorous Process Modelling of Precipitation as an Alternative Unit Operation in Biologics Manufacturing

L. Lohmann, J. Strube,

Institute for Separation and Process Technology

Clausthal University of Technology, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

The demand on biologics is constantly rising over the past decades and has become crucial in modern medicine aiming to find new innovative treatments for widespread diseases like cancer and diabetes. Promising approaches to cope with these illnesses are gene therapy, virus like particles, exosomes, blood fractionation and MRSA antibiotics. Due to the rising demand on biologics, difficulties in purification arise during downstream processing and lead to a bottleneck [Cho 2018, Fuenmayor 2017].

However, the central challenge in process development is still an optimal process design, which also takes monetary resources and given timelines into account. This is where rigorous modelling becomes vital. Implementation of digital-twins for platform processes have the empowerment to control, design and scale suitable and effective processes for new products and production hosts more easily, in less time and need of monetary resources.

This work focuses on developing a rigorous process model for the unit operation of precipitation as an alternative unit operation to protein A chromatography in mAbs manufacturing [Hammerschmidt 2014, Hammerschmidt 2015]. Hence, a process modelling approach, derived from a former approach for crystallization [Huter 2018, Lucke 2018] but with adjusted agglomeration and breakage kinetics, will be presented. Further, validation methods of the model using PAT technologies will be addressed.

Literature

[Cho 2018]

Cho, B. S., Kim, J. O., Ha, D. H., Yi, Y. W. (2018): *Exosomes derived from human adipose tissue-derived mesenchymal stem cells alleviate atopic dermatitis*, *Stem cell research & therapy*, 9 (1), 187, DOI:

[Fuenmayor 2017]

Fuenmayor, J., Gòdia, F., Cervera, L. (2017): *Production of virus-like particles for vaccines*, *New biotechnology*, 39 (Pt B), 174–180, DOI: 10.1016/j.nbt.2017.07.010

[Hammerschmidt 2014]

Hammerschmidt, N., Tscheliessnig, A., Sommer, R., Helk, B., Jungbauer, A. (2014): *Economics of recombinant antibody production processes at various scales: Industry-standard compared to continuous precipitation*, *Biotechnology journal*, 9 (6), 766–775, DOI: 10.1002/biot.201300480

- [Hammerschmidt 2015] Hammerschmidt, N., Hintersteiner, B., Lingg, N., Jungbauer, A. (2015): *Continuous precipitation of IgG from CHO cell culture supernatant in a tubular reactor*, *Biotechnology journal*, 10 (8), 1196–1205, DOI: 10.1002/biot.201400608
- [Huter 2018] Huter, M., Schmidt, A., Mestmäcker, F., Sixt, M., Strube, J. (2018): *Systematic and Model-Assisted Process Design for the Extraction and Purification of Artemisinin from Artemisia annua L.—Part IV: Crystallization, Processes*, 6 (10), 181, DOI: 10.3390/pr6100181
- [Lucke 2018] Lucke, M., Koudous, I., Sixt, M., Huter, M. J., Strube, J. (2018): *Integrating crystallization with experimental model parameter determination and modeling into conceptual process design for the purification of complex feed mixtures*, *Chemical Engineering Research and Design*, 133, 264–280, DOI: 10.1016/j.cherd.2018.03.029

Continuous synthesis of plasmonic nanoparticles

C. Damm; M. Michaud; D. Segets and W. Peukert

Institute of Particle Technology (LFG),

Interdisciplinary Center for Functional Particle Systems (FPS)

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Germany

Gold and silver nanoparticles are ideal candidates for applications in optoelectronics and medicine because of their promising optical properties due to surface plasmon resonance (SPR) [1]. The particle shape has major influence on the plasmonic properties of noble metal nanoparticles [2]. Thus, control of particle geometry enables tailoring the optical properties of noble metal nanoparticles in the visible spectral range and near infrared.

We present a continuous flow process for synthesis of anisotropic gold and silver nanoparticles which allows a good control over nucleation and growth conditions. The process consists of two steps [3,4]: In a first T-mixer ~ 5 nm seed particles are formed by combining noble metal salt solution with a mixture of stabilizing agents and strong reducing agent (NaBH_4). In a second step the suspension of seed particles is mixed with the weak reducing agent ascorbic acid and combined with further noble salt leading to seed-mediated growth of anisotropic nanoparticles. The influence of process conditions (for example concentrations of metal salt and seed particles, stabilizing agent, flow rate) on the size and shape of the product particles is studied systematically [5]. The mixing time governs the morphology of the formed silver particles [5]. Moreover, we found that the size distribution and concentration of seed particles have major influence on the aspect ratio of triangular silver nanoplates.

Furthermore, we investigated the kinetics of seed formation and seed-mediated growth of silver nanoplates. The seed formation is finalized within 1 s, whereas the growth step is slower by roughly one order of magnitude. The aspect ratio of growing silver nanoplates scales linear with reaction time until the silver salt is consumed.

[1] L. An, Y. Wang, Q. Tian, S. Yang, *Materials* 10 (2017) 1372

[2] C. J. Orendorff, T. K. Sau, C. J. Murphy, *Small* 2 (2006) 636-639

[3] A. Knauer, A. Csaki, F. Möller, C. Hühn, W. Fritzsche, J. M. Köhler, *Phys. Chem. C* 116 (2012) 9251-9258

[4] S. E. Lohse, J. R. Eller, S. T. Sivapalan, M. R. Plews, C. J. Murphy, *ACS Nano* 7 (2013) 4135-4150

[5] T. Yang, D. Segets, T. Thajudeen, Y. Han, W. Peukert, *Chem. Eng. Sci.* 192 (2018) 254-263

Comparing the effect of a traditional and a newly developed stabilization approach on drug nanoparticles

Holger Trzenschiok, Tobias Schikarski and Wolfgang Peukert

Institute of Particle Technology (LFG),

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Germany

As many new developed, but also commonly used drugs, have a low aqueous solubility, bioavailability problems are inherent. Furthermore, damage of the gastrointestinal tract caused by the commonly used nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) is a well-known side effect. An approach to reduce both problems is to reduce the particle size down to nanometer scale, e.g. by a bottom-up approach as liquid antisolvent precipitation. In doing so, the problem of stabilizing the nanoparticles during the production process arises, which is not yet sufficiently solved with a generally applicable approach. Therefore, using classical stabilization approaches based on surfactants stable particles with a median size below 100 nm are seldom obtained.

Herein, we first investigated the ripening of precipitated drug nanoparticles using a common commercially polymer for stabilization. By FTIR we simultaneously analyzed the temporal evolution of the drug-polymer interaction and crystallinity. From these experiments we derived the necessity of a new stabilization approach, capable of efficiently stabilizing the particles at the earliest times of precipitation. Therefore, we developed a new method based on non-toxic multivalent cations. By this approach, we were able to produce stable amorphous nanoparticles of only a few 10 nm in size with narrow particle size distributions. Applying this approach to the precipitation of four different drugs and different mixing devices, we could show the influence of various process parameters, e.g. mixing time or the used solvent, on the resulting particle size distribution.

In conclusion, evaluating the temporal evolution of drug-polymer interactions and drug crystallinity we derived the need for a new stabilization approach that we were able to develop. This mechanism offers various advantages, not only providing amorphous particles and the possibility to readily study the influence of various process parameters on the resulting particle size, but also the advantage of not altering the fluid flow. This stabilization mechanism results in a model system, being optimal for numerical simulations of the effect of mixing on the resulting particles.

Untersuchung von Kristallisationsprozessen und physikalischen Stoffdaten akustisch levitierter Tropfen

Danijel Boroša, BOROSA Acoustic Levitation GmbH, Bochum/Deutschland,

www.borosa.de

Die Untersuchung von physikalischen Stoffdaten [z.B. Dichte, Grenzflächenspannung und Viskosität] kurz bevor eine Partikelbildung oder Kristallisation einsetzt, gehört zu den Herausforderungen in der heutigen Messtechnik. Die Ergebnisse bilden die Basis für viele verfahrenstechnische Prozesse z.B. innerhalb der Erdöl-Industrie und der pharmazeutischen Industrie.

Die Methode des hängenden Tropfens wird bspw. für Untersuchungen der Oberflächenspannung angewandt. Ein Nachteil der Pendant-Drop-Methode ist aber der stetige Kontakt zwischen Tropfen und Kapillare - insbesondere, wenn es sich um Kristallisationsprozesse handelt. Die akustische Levitation ist ein Werkzeug, um Tropfen in einer Schwebeposition mittels einer stehenden Ultraschallwelle kontrolliert zu halten [1][2]. Somit hat die Probe keinerlei Wandkontakt und das Kristallwachstum kann frei von störenden Wandeffekten erfolgen.

Darüber hinaus bietet die akustische Levitation weitere Werkzeuge an, um drei physikalische Stoffgrößen zu messen: Dichte, Oberflächenspannung und Viskosität.

Die Oberflächenspannung eines akustisch levitierten Tropfens wird gemessen, indem der Tropfen mittels Amplituden-Modulation zur Oszillation angeregt wird. Infolgedessen wird die Eigenfrequenz des Tropfens bestimmt und daraus resultiert die Oberflächenspannung. Wird die Oszillation des Tropfens beendet, so kann man mit der Bestimmung der Dämpfungszeit die Viskosität des Tropfens messen. Ein schwebender Tropfen ermöglicht es somit zwei Stoffdaten gleichzeitig bestimmen zu können – Oberflächenspannung und Viskosität. Die Messung der Dichte wird durchgeführt, indem einerseits das Volumen des rotationssymmetrischen Tropfens gemessen wird und andererseits wird die Spannung gemessen, die benötigt wird, um den Tropfen in Schwebeposition zu halten. Die akustische Levitation ist somit ein Werkzeug, das die Untersuchung der Trocknung und Kristallisation im Bereich des *Particle Engineering* vorantreibt, indem sie die Beobachtung von Partikelbildungsprozessen und die gleichzeitige Bestimmung von wichtigen physikalischen Stoffgrößen vereint.

[1] D. Boroša, "Entwicklung und Aufbau eines akustischen Levitators zur Untersuchung von Stofftransport- und Partikelbildungsmechanismen von Proben unter hohen Drücken", Dissertation, 2013.

[2] E. G. Lierke, "Akustische Positionierung – ein umfassender Überblick über Grundlagen und Anwendungen", *Acustica*, 82, 220-237, 1996.

Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse
Kurzfassungen der Poster

Experimentelle Untersuchung zum Stoßverhalten von mit dem Kaltgasverfahren mikrotexturierten Bauteiloberflächen

Paul Breuninger, Fabian Krull, Sergiy Antonyuk

Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik, Technische Universität Kaiserslautern

Das Kaltgasverfahren ist ein thermisches Spritzverfahren mit dem Bauteiloberflächen vorwiegend mit metallischen Partikeln beschichtet werden. Pulverpartikeln werden in einen aufgeheizten Gasstrahl dispergiert und durch eine Lavaldüse auf sehr hohe Geschwindigkeiten beschleunigt und auf Substrate gestrahlt. Die kinetische Energie wird beim Aufprall in Wärme und in plastische Deformation umgewandelt. Überschreitet die Aufprallenergie der Partikeln einen kritischen Wert verbinden sie sich mit der Oberfläche. In der Vergangenheit wurde das Kaltgasverfahren am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik angepasst, um eine möglichst geringe Partikelkonzentration auf der Oberfläche aufzubringen und so eine bestimmte Rauheit im Mikrometerbereich zu erzeugen. Durch die Wahl der Prozessparameter kann die Deformation von ursprünglich sphärischen metallischen Partikeln eingestellt werden und so Mikrostrukturen aus Kugelsegmenten erzeugt werden.

Der Fokus dieser Studie liegt in der Charakterisierung der erzeugten Mikrostruktur und der Erforschung der Einflüsse auf das Stoßverhalten der Oberfläche von Polystyrolkugeln der Größe 665 μm (Krull2018). Mit dem Kaltgasverfahren wurden Edelstahloberflächen (316L) mit verschiedenen Oberflächenkonzentrationen mikrostrukturiert. In einer Stoßapparatur wurde die Kollision mit den Polystyrolkugeln mit zwei Hochgeschwindigkeitskameras aufgenommen. Es konnte gezeigt werden, dass die erzeugten Halbkugelstrukturen im Größenbereich von 2-8 μm einen deutlichen Einfluss auf die Energiedissipation und die Abprallwinkel während des Stoßvorgangs der Polystyrolpartikel auf der Oberfläche haben.

Krull, F., Hesse, R., Breuninger, P., Antonyuk, S.: Impact behaviour of microparticles with microstructured surfaces: Experimental study and DEM simulation, *Chemical Engineering Research and Design* 135 (2018) 175-184

Von der Einzelpartikelkompression zum Einfluss des Dispergiermediums auf die Nasszerkleinerung

S. Romeis, J. Schwenger und W. Peukert

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik, Erlangen/Deutschland.

Die mechanischen Eigenschaften von Mikropartikeln sind für viele Anwendungen von entscheidender Bedeutung. Obwohl die Anzahl von Studien zur mechanischen (in situ) Charakterisierung kleiner Volumina stetig zunimmt, findet die Charakterisierung von Partikeln kaum Beachtung [1]. Wichtige und bisher ungeklärte Fragen sind dabei das größenabhängige Deformations- und Bruchverhalten sowie die zugehörigen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen auf der Mikrometerskala. Insbesondere der Partikelbruch ist bisher weitgehend unverstanden. In diesem Beitrag wird die strukturelle und mechanische Charakterisierung von kristallinen und Oxidpartikeln im Größenbereich von 4 µm bis 200 nm diskutiert [2-5]. Es wird gezeigt, wie die durch uniaxiale Kompression im Vakuum gewonnenen Erkenntnisse genutzt werden können um das Nasszerkleinerungsverhalten in Rührwerkskugelmøhlen besser zu verstehen. So wird z.B. bei komplex zusammengesetzten Gläsern die Zerkleinerung maßgeblich durch das verwendete Dispergiermedium bestimmt: Während es in Wasser zur selektiven Auflösung und Ausbildung von Mikroporen kommt, werden aus organischen Lösemitteln nichtporöse, strukturell verdichtete plättchenförmige Produkte erhalten. Für das unterschiedliche Zerkleinerungsverhalten in verschiedenen Dispergiermedien ist eine bisher weitgehend unverstandene mechanochemische Aktivierung der Partikeln verantwortlich. Ausgewählte Aspekte dieser Aktivierung sowie der Einfluss des Dispergiermediums auf die Grenzfläche und die Teilchenstruktur werden diskutiert. Die Verdichtung und die Ausbildung von Plättchen durch plastische Verformung unterhalb einer bestimmten Größe können durch Experimente an Einzelpartikeln im Vakuum nachvollzogen werden. Dabei wird insbesondere der Zusammenhang zur Glaszusammensetzung herausgestellt. In weiteren Beispielen wird der Einfluss der Kristallphase für verschiedene Oxide und druckinduzierte Phasenumwandlungen beleuchtet.

- [1] S. Romeis, J. Paul, M. Ziener, W. Peukert, A novel apparatus for in situ compression of submicron structures and particles in a high resolution SEM, *Rev Sci Instrum* 83 (2012).
- [2] S. Romeis, J. Paul, M. Hanisch, V.R.R. Marthala, M. Hartmann, R.N. Klupp Taylor, J. Schmidt et al., Correlation of enhanced strength and internal structure for heat-treated submicron Stöber silica particles, *Part Part Syst Char* 31 (2014) 664–674.
- [3] J. Paul, S. Romeis, M. Mačković, V. Marthala, P. Herre, T. Przybilla, M. Hartmann et al., In situ cracking of silica beads in the SEM and TEM - effect of particle size on structure-property correlations, *Powder Technol.* 270 (2015) 337–347.
- [4] S. Romeis, J. Paul, P. Herre, D. de Ligny, J. Schmidt, W. Peukert, Local densification of a single micron sized silica sphere by uniaxial compression, *Scripta Mater.* (2015) 84–87.
- [5] P. Herre, S. Romeis, M. Mačković, T. Przybilla, J. Paul, J. Schwenger, B. Torun et al., Deformation behavior of nanocrystalline titania particles accessed by complementary in situ electron microscopy techniques, *J. Am. Ceram. Soc.* 330 (2017) 556.

Amphiphilic Siderophores – A group of complexing surfactant bioreagents for the application in froth flotation separation

*Sylvi Schrader, Sabine Kutschke, Stefanie Hartmann, Katrin Pollmann und Martin
Rudolph*

*Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Helmholtz Institute Freiberg for Resource
Technology, Freiberg/Germany*

The consumption of metallic raw materials is constantly increasing. The coverage of demand is getting more difficult, because both primary and secondary raw materials become more and more complex. To find a solution, new approaches will have to be developed, like the combination of biotechnology with classic processing methods.

The idea of this work is the biotechnological production of siderophores for the application as a reagent in conventional froth flotation processes. Siderophores are small organic molecules with a high affinity for binding Fe(III) and to selectively form strong complexes also with other metals. They are produced by microorganisms (aerobic bacteria and fungi) and some plants. Especially the group of amphiphilic siderophores are very interesting. The hydrophilic part, carrying hydroxamate functional groups, is responsible for the selective binding of the metals. Flotation agents produced by the chemical industry with the same functional groups have already been applied successfully in this processing method. It can be suggested siderophores carrying the same and even more selective functional groups are highly potential as ecofriendly collector molecules for flotation and should generally be interesting for the surfactant industry. The molecule's tail, that is representing the hydrophobic part, gets in contact with the bubble and spares additional chemicals and further working steps for making the target mineral particles hydrophobic.

Besides the biotechnological production of these amphiphilic siderophores, this work includes also interaction studies and flotation experiments of different scales, including bubble pick-up tests, Halimond tube microflotation and batch lab flotation experiments of iron and copper bearing ores.

The application of amphiphilic siderophores as biochemicals in the froth flotation process can change the classic processing method in a more sustainable process –

the Bioflotation process. This will reduce the usage of other chemical agents. Moreover, the specific metal binding of siderophores changes flotation in a more purposeful and efficient process and is an important enrichment for the field of Biohydrometallurgy.

Patchy Adsorption of Hydrophobizing Surfactants and Implications for the Hydrophobic Force of Adhesion in Flotation

Martin Rudolph, Bent Babel, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg/Germany

The wettabilities of particle systems play a crucial role for the separation efficiency of flotation processes. Atomic force microscopy (AFM) based direct force measurements allow the characterization of mineral wettabilities with a high spatial resolution. The majority of published force measurements on mineral surface interactions or derived model systems, focusing on the hydrophobic interaction, were carried out on xanthate collector systems (Li and Yoon, 2012; Mikhlin et al., 2015; Pan and Yoon, 2010; Wang et al., 2017; Wang et al., 2013; Xie et al., 2017), which are reported to form multilayers (Firkala et al., 2018; Li and Yoon, 2012; Wang et al., 2013; Zhang and Zhang, 2012) or sample surfaces functionalized with silane or thiols based reagents (Li and Yoon, 2013; Wang et al., 2017; Wang and Yoon, 2008). In this work we present mapping data of direct adhesion force measurements of hydrophobized colloidal probes interacting with cassiterite and quartz surfaces conditioned with Aerosol 22 (tetrasodium N-(1,2-dicarboxyethyl)-N octadecyl sulfosuccinamate, Cytec Solvay Group) as a surfactant in an aqueous environment. The varieties of force curves in the approach as well as in detachment are discussed in combination with additional experimental observation i.e. contact angle measurement, microflotation experiments and electrophoretic measurements in the context of hydrophobic interactions. We propose a modelling approach for adhesion forces caused by gas-capillary interactions on surfaces hydrophobized by adsorption of the surfactant in patchy self-assembled layers with a macroscopic contact angle below 90°, which is not considered with previous models.