
I	Einführung in Partikelpopulationen	3
I.1	Einteilung grobdispenser Systeme	4
I.2	Kolloiddisperse Systeme	4
II	Kennzeichnung von Eigenschaftsverteilungen (ESV)	6
II.1	Darstellung von Partikelverteilungen.....	7
II.2	Eigenschaftsverteilungsfunktionen	8
II.3	Momente zur Beschreibung von Verteilungen.....	11
II.4	Verteilungen über mehrere Eigenschaftskordinaten	12
III	Polymerisation	13
III.1	Eigenschaftsverteilungen einer Kettenwachstumspolymerisation	13
III.2	Eigenschaftsverteilungen einer Stufenwachstums-Polymerisation.....	18
IV	Kristallisation	22
IV.1	Grundlagen der populationsdynamischen Beschreibung	22
IV.2	Idealer Rührkessel (MSMPR)	24
IV.3	Verallgemeinerung für einen nicht ideal durchmischten Kristallisator	26
IV.4	Bilanz eines ideal durchmischten Volumenelements.....	28
IV.5	Kinetische Ansätze für Populationsphänomene	30
IV.6	Kinetische Ansätze für Wachstum	31
IV.7	Kinetische Ansätze für Auflösung	33
IV.8	Partikelzerteilung / Bruch.....	33
IV.9	Partikelvereinigung (Agglomeration)	35
IV.10	Bilanzierung Kristallisation.....	36
IV.11	Reduktion populationsdynamischer Modelle für die Kristallisation.....	37
V	Emulsionsprozesse	40
V.1	Einführung.....	40
V.2	Grundphänomene der Emulsions-Technologie.....	43
V.3	Beispiele von Tropfengrößenverteilungen	45
V.4	Populationsbilanz	46
V.5	Bestimmung relevanter Parameter	47
VI	Messtechniken	49
VI.1	Photonenkorrelationsspektroskopie	49
VI.2	Kraftfeldfraktionierung in der Zentrifuge	50
VI.3	Rasterkraftmikroskopie	50
VI.4	Nanopartikelanalyse mittels Elektronenmikroskopie.....	51

Literaturverzeichnis

- [1] Dotson, N. A.; Galvan, R.; Laurence, R. L.; Tirrell, M., **Polymerization Process Modeling**, 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag, New York, 1996
- [2] Lagaly, K.; Schulz, O.; Zimehl, R., **Dispersionen und Emulsionen**, 1. Auflage, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1997
- [3] Falbe, J., Hrsg., **Römpp-Lexikon Chemie**, 10. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 1999 (Band 5)
- [4] Rieckmann, T., **Vorlesungsniederschrift – Polymer Engineering**, Fachhochschule Köln, 1998
- [5] Dörfler, H. D., **Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme**, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 2002
- [6] Hofmann, G., Hrsg., **Kristallisation in der industriellen Praxis**, 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004
- [7] Mersmann, A., Ed., **Crystallization Technology Handbook**, 1. Edition, Marcel Dekker, New York, 1995
- [8] Ramkrishna, D., **Population Balances: Theory and Application to Particulate Systems in Engineering**, 2. Auflage, Acad. Press, New York, 2000
- [9] Mersmann, A., **Crystallization and Precepitation**, Chem. Eng. Proc. 38 (1999) 345-353
- [10] Schuchmann, H. P.; Danner, T., **Emulgieren: Mehr als nur Zerkleinern**, Chem. Ing. Tech. 76 (2004) 364-375

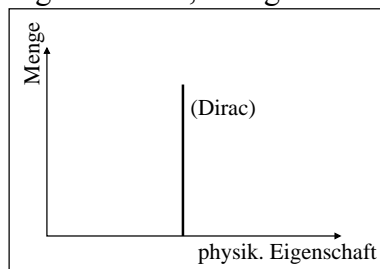
I Einführung in Partikelpopulationen

disperse Systeme

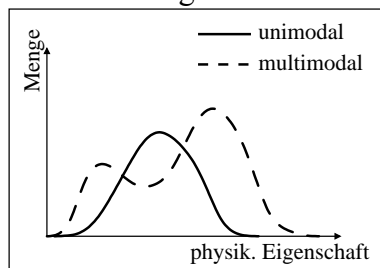
Def.: stoffliche Zerteilung, bei dem sich ein disperser Stoff (in mehr oder weniger feiner Verteilung) in einem anderen, dem so genannten Dispersionsmittel (Trägermittel) befindet

disperser Stoff / disperse Phase

- a) mono- oder isodisperse Systeme enthalten Partikel gleicher physikalischer Eigenschaften, z.B. gleicher Größe, Farbe, Gewicht, Form, ...



- b) poly- oder heterodisperse Systeme: es liegt eine mehr oder weniger breite Verteilung der Partikeleigenschaften vor



Charakterisierung disperser Systeme nach Größe

- (1) molekular-disperse Systeme

Partikel (Moleküle, Ionen, Atome) mit einer Größe von:

$$x \approx 10^{-10} \text{ m} \dots 10^{-7} \text{ m} \text{ (1 \AA} \dots 1000 \text{ \AA)}$$

Zustand des Kollektivs: thermodynamische Zustandsgrößen (z.B. Energie, Enthalpie, innere Energie) = Mittelwert der Verteilung der diskreten Zustände

- (2) kolloid-disperse Systeme

- (3) grob-disperse Systeme

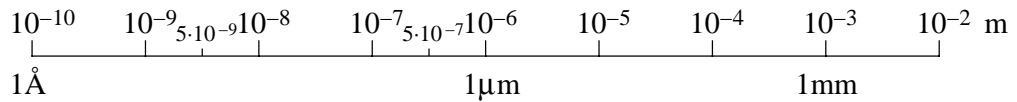
feste, flüssige, gasförmige Partikel (auch Tropfen, Blasen, Zellen, etc) mit einer Größe von: $x \geq 10^{-8} \text{ m}$

Zustand des Kollektivs: Zustand wird durch Verteilung der Partikeleigenschaften charakterisiert

1.1 Einteilung grobdispenser Systeme

nach den Aggregatzuständen der dispersen Phase und des Dispersionsmittels:

		Kontinuierliche Phase (Dispersionsmittel)		
		gasförmig	flüssig	fest
Disperse Phase	gasförmig		Schaum	fester Schaum, Xerogele, poröse Feststoffe
	flüssig	Aerosol (flüssige Teilchen), Nebel	Emulsion	feste Emulsion
	fest	Aerosol (feste Teilchen), Rauch	Suspension	fest-fest-Dispersionen, Legierungen



Dispersität:	molekular-dispers	kolloid-dispers	grob-dispers		
Elemente:	Moleküle	Kolloidteilchen Makromoleküle	Feinstkorn	Feinkorn	Grobkorn / stückiges Gut
Beispiele:	poly-, hetero-dispers	luftverunreinigende Stäube Pigmente, Tabakrauch ----- Zement - - - Mehl Rote Blutkörperchen			
physikalische Eigenschaften:		flächen-, oberflächenbestimmt		volumenbestimmt	

Abb.: Dimensionen disperser Systeme in der Verfahrenstechnik

1.2 Kolloiddisperse Systeme

$$x = 5 \cdot 10^{-9} m \dots 5 \cdot 10^{-7} m \text{ (5nm...500nm)}$$

T. Graham (1805-1869): Stoffe, die in Lösungen unsichtbar sind, aber dennoch bei der Dialyse nicht durch poröse Membranen diffundieren.

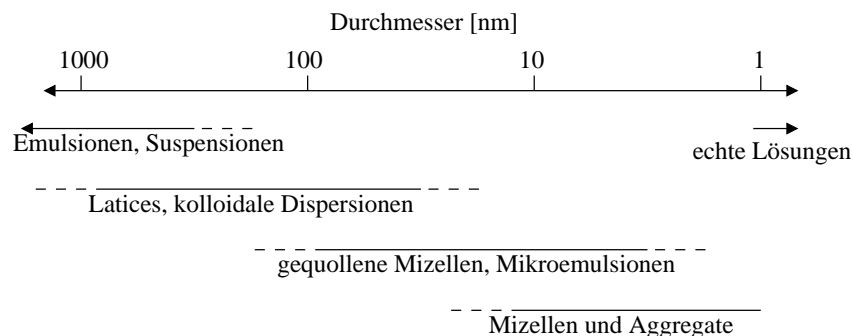
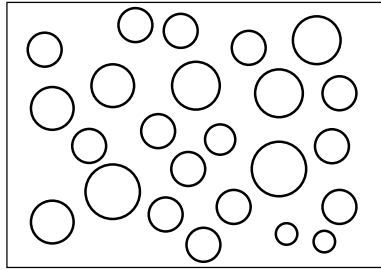


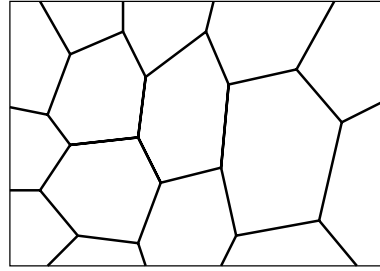
Abb.: Typische Abmessungen kolloid-disperser Systeme

Grundtypen kolloiddisperser Systeme

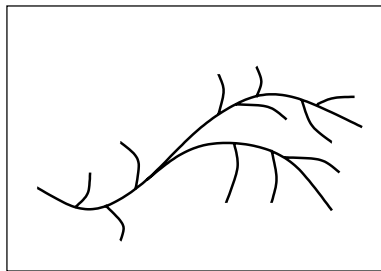
a) zweiphasig



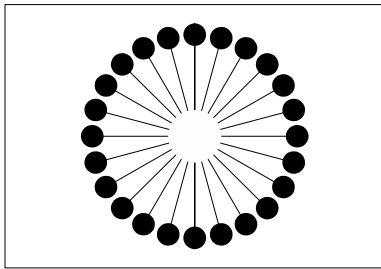
Dispersion, Emulsion



Schäume

b) Makromoleküle ($M = 10^2 \dots 10^6 \frac{g}{mol}$)

c) Assoziations



Mizelle



Lamelle

Suspension

Dispersion aus so schweren Teilchen, dass diese durch die Schwerkraft schnell sedimentieren (keine Stabilisierung möglich)

Gel

kolloidales System, das dem Fließen einen gewissen Widerstand entgegensetzt (nicht-newtonische Fluide, z.B. Ketchup, Götterspeise)

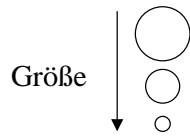
physikalische Partikeleigenschaften

hängen u.a. von der Partikelgröße und von der Verteilung der Partikelgröße ab

Bsp.: $x > 10 \mu m$: Eigenschaften durch Partikelvolumen dominiert
(z.B. Schwerkraft, Trägheit)

$x < 10 \mu m$: Eigenschaften durch Partikeloberfläche dominiert
(z.B. Adhäsion, Kohäsion)

Für abnehmende Größe x , nehmen zu:

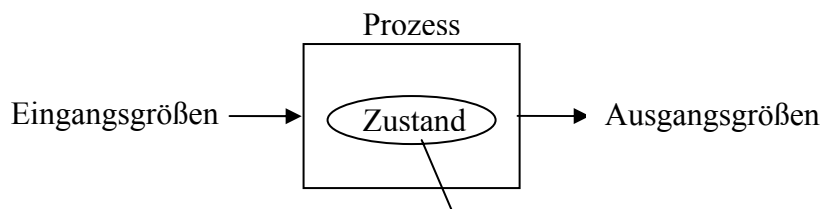


- Agglomerationsneigung \uparrow
- Festigkeit gegen Bruch \uparrow
- Löslichkeit \uparrow
- Schwebefähigkeit \uparrow
- Diffusionskoeffizient \uparrow

II Kennzeichnung von Eigenschaftsverteilungen (ESV)

Motivation der VT zur Erforschung der Partikel-ESV

Herstellungsprozesse so gestalten, dass bestimmte gewünschte Eigenschaftsverteilungen der partikulären Produkte erzielt werden



gekennzeichnet durch Eigenschaftsverteilung $q(x_1, x_2, x_3, \dots)$

Eigenschaften, die in Verteilungen vorliegen können

- Größe der Partikel
- Form der Partikel
- Oberfläche der Partikel und andere geometrische Größen
- Löslichkeit
- Festigkeit (z.B. Agglomerate)
- Schwebefähigkeit
- Diffusionskoeffizient
- Kettenlänge (bei Polymeren)
- Alter (z.B. bei Zellpopulationen)
- und viele andere sind möglich

bei der Kennzeichnung wichtig

- unabhängige Eigenschaften
- möglichst wenige (nur die notwendigen relevanten) Eigenschaften zur Charakterisierung (prozess-relevant, eigenschafts-relevant)

II.1 Darstellung von Partikelverteilungen

Ziel

Mengenanteile ermitteln, mit denen die einzelnen Partikelklassen am Gesamtaufbau der Eigenschaftsverteilung beteiligt sind

Mengenart r

Anzahl:	r = 0	(Zählung)
Länge:	r = 1	(z.B. Sehnenlängenmessung)
Fläche:	r = 2	(z.B. BET-Messung)
Volumen (Masse):	r = 3	(z.B. Wägung)

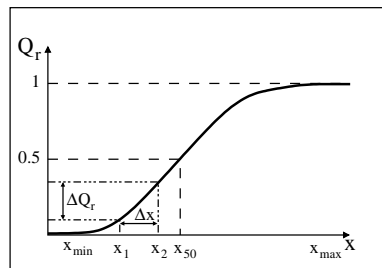
Mengenmaße

q, Q ~ engl. Quantity (in der Statistik oft auch f, F genannt)

- Verteilungssumme Q_r
- Verteilungsdichte q_r

$Q_r = Q_r(x)$ Summenverteilungskurve

gibt die auf die Gesamtmenge bezogene, d.h. normierte Menge aller Partikel mit der Eigenschaft $\leq x$ an.



$$\Delta Q_r = \Delta Q_r(x_1, x_2)$$

$$x_{50} \dots \text{Medianwert, } Q_r(x_{50}) = 0,5$$

$q_r = q_r(x)$ Verteilungsdichtekurve

$$\text{Mengenanteilsdichte } q_r(x_1, x_2) \quad [q] = \frac{1}{\text{Mengenart}}$$

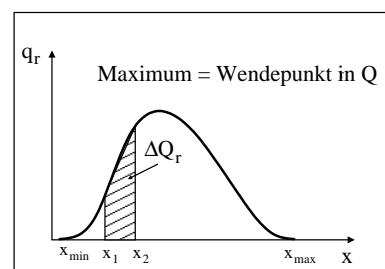
$$q_r(x_1, x_2) = \frac{Q_r(x_2) - Q_r(x_1)}{x_2 - x_1} = \frac{\Delta Q_r(x_1, x_2)}{\Delta x}$$

Wenn Q_r differenzierbare Funktion, dann: $q_r(x) = \frac{\partial}{\partial x} Q_r(x)$

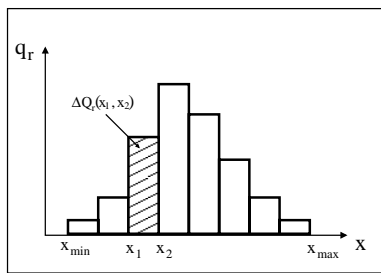
$$\Delta Q_r(x_1, x_2) = Q_r(x_2) - Q_r(x_1) = \int_{x_1}^{x_2} q_r(x) dx$$

$$Q_r(x_i) = \int_{x_{\min}}^{x_i} q_r(x) dx$$

$$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} q_r(x) dx = 1 \quad (\text{Normierung})$$



Säulendiagramme / Histogramme



gebräuchliche Verteilungen

r = 0	$q_0(x), Q_0(x)$	Anzahl- oder Häufigkeitsverteilung
r = 1	$q_1(x), Q_1(x)$	Längenverteilung
r = 2	$q_2(x), Q_2(x)$	Oberflächenverteilung
r = 3	$q_3(x), Q_3(x)$	Volumen- oder Massenverteilung

II.2 Eigenschaftsverteilungsfunktionen

dienen der näherungsweisen, analytischen Beschreibung von experimentell ermittelten Verteilungen

(1) Potenzverteilung

$$Q_3(x) = \left(\frac{x}{x_{\max}} \right)^m \quad \text{mit } 0 \leq x \leq x_{\max}$$

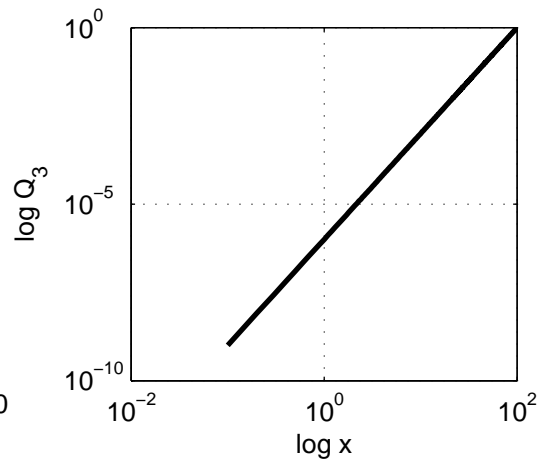
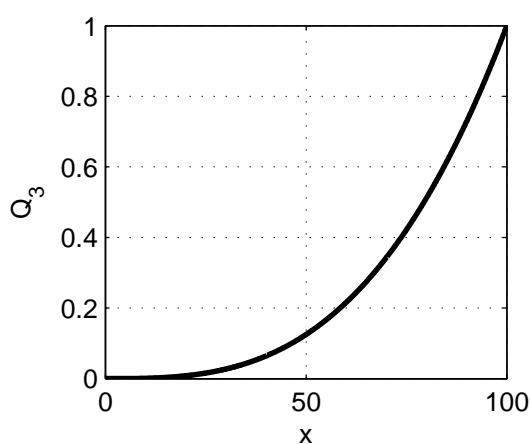
x_{\max} ... Lageparameter

m ... Streuungsparameter

- häufig dargestellt im doppelt logarithmischem Diagramm:

$$\log_{10} Q_3(x) = m \cdot \log_{10}(x) - m \cdot \log_{10}(x_{\max})$$

- gut anwendbar im Bereich $0,1 \leq Q_3(x) \leq 0,8$



(2) RRSB-Verteilung (Rückstandsverteilung)

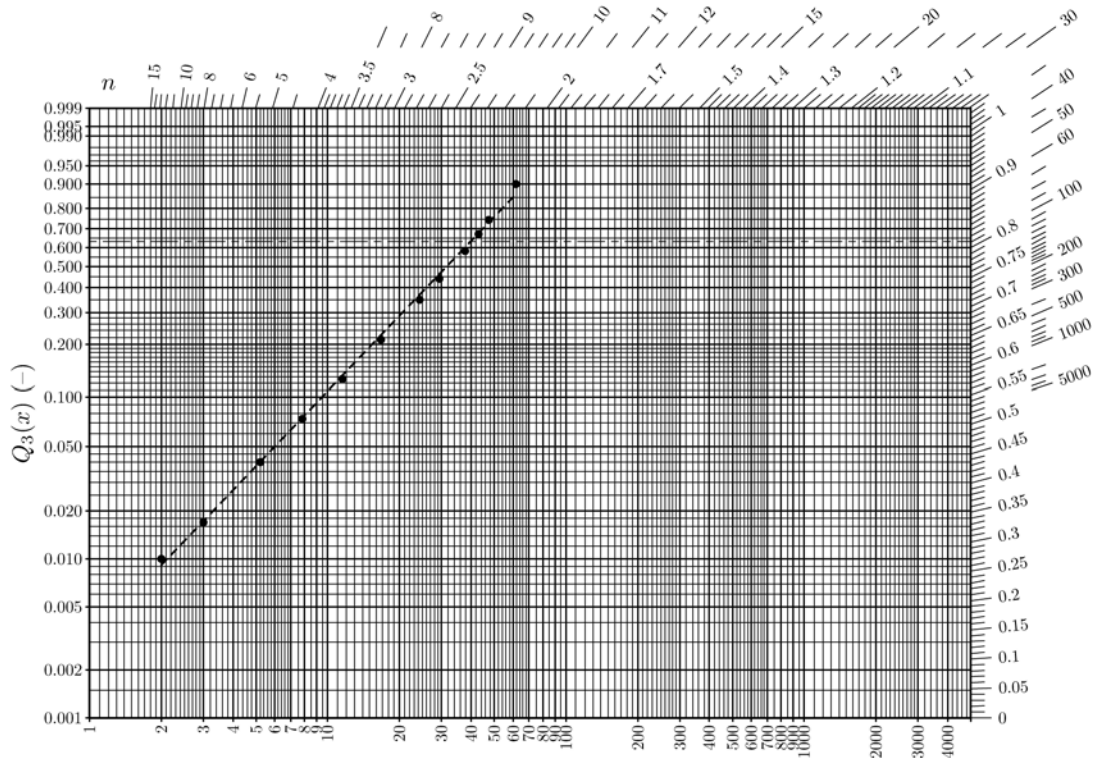
$$R(x) = 1 - Q_3(x) = \exp\left(-\left(\frac{x}{x'}\right)^n\right)$$

$R(x)$... Rückstand

x' ... Lageparameter

n ... Streuungsparameter

- zur Darstellung wird RRSB-Netzpapier benötigt

(3) Gaußsche Normalverteilung (Glockenkurve)

$$t = \frac{x - x_{50,r}}{s} \quad s = x_{84,r} - x_{50,r} \text{ Standardabweichung}$$

$$q_r^*(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) \quad \dim[t] = 1$$

$$Q_r^*(t) = \int_{-\infty}^t q_r^*(\xi) d\xi$$

(4) logarithmische Normalverteilung

$$t \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{\ln\left(\frac{x}{x_{50}}\right)}{s} \quad s \stackrel{\text{def.}}{=} \ln\left(\frac{x_{84}}{x_{50}}\right)$$

x_{50} ... Lageparameter

s ... Streuungsparameter

- häufig verwendet bei mechanischen VT-Prozessen

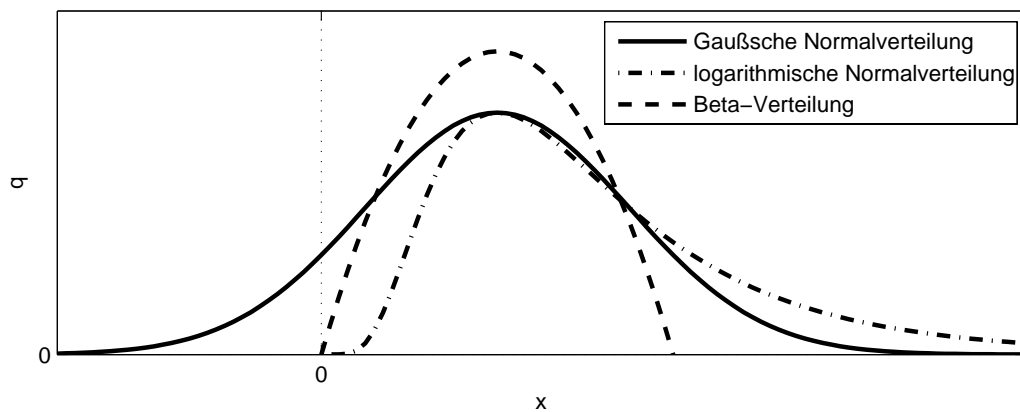
(5) Beta-Verteilung

$$q_r(\tilde{x}) = \tilde{x}^{\alpha-1} \cdot (1-\tilde{x})^{\beta-1} / B(\alpha, \beta) \quad \text{mit } \tilde{x} = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}}$$

α, β ... Parameter der Verteilung

$$B(\alpha, \beta) = \frac{\Gamma(\alpha) \cdot \Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha + \beta)} \quad \text{Betafunktion}$$

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\alpha-1} dt \quad \text{Gammafunktion}$$

(6) Poisson-Verteilung

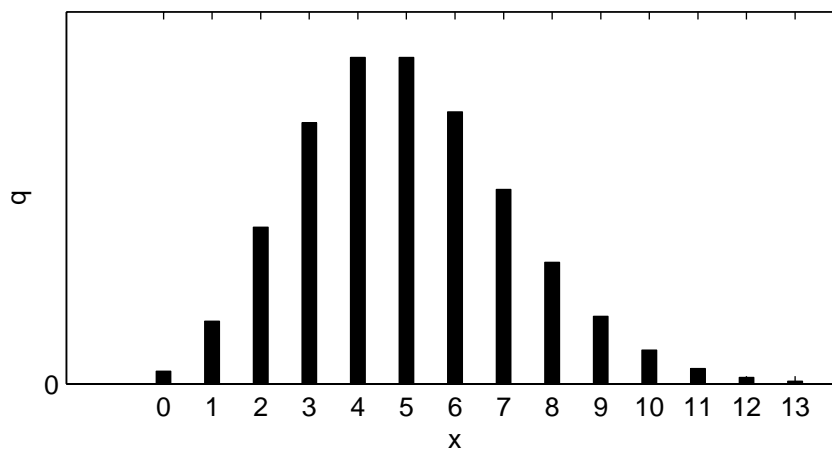
diskrete Verteilung bzgl. x-Werte

z.B.: Kettenlänge bei Polymeren, Atomzahlen von Partikeln

$$q_r(x) = \frac{\mu^x}{x!} e^{-\mu} \quad \mu \dots \text{Mittelwert der Verteilung}$$

$$Q_r(x) = e^{-\mu} \cdot \sum_{s \leq x} \frac{\mu^s}{s!} \quad Q_r(x) = 0 \text{ für } x \leq 0$$

- analytische Funktion zur Approximation von Experimenten
- Lageparameter zur Verfolgung der Dynamik
- am besten ist aber Lösung der Populationsbilanz



II.3 Momente zur Beschreibung von Verteilungen

Momente = Maßzahlen von Eigenschaftsverteilungen

- approximative Kennzeichnung einer Partikelpopulation durch Momente
- vollständige Kennzeichnung einer Partikelpopulation nur über $q_r(x)$ möglich
- in vielen Fällen sind aber gewisse Konstanten (Maßzahlen) zweckmäßig, die die Verteilungsfunktion „summarisch“ charakterisieren
 - Mittelwert $\mu = \bar{x}$
 - Varianz σ^2
 - Schiefe γ

allgemein: Momente einer Verteilung

$$M_{k,r} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k q_r(x) dx \quad \text{vollständiges Moment}$$

$q_r(x)dx$ differentielle Fläche unter $q_r(x)$

$r = 0, 1, 2, 3$

Mengenart

$k = \dots -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \dots$

Typ des Momentes

$$M_{k,r}(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} x^k q_r(x) dx \quad \text{unvollständiges Moment}$$

zentrale Momente

$$m_{k,r} = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \bar{x}_r)^k q_r(x) dx$$

$$\bar{x}_r = \mu_r = M_{1,r}$$

spezielle Momente

a) Mittelwert $\mu_r = M_{1,r}$

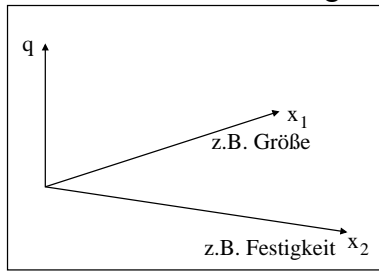
b) Varianz $\sigma^2 = m_{2,r}$ [σ - Standardabweichung]

c) Schiefe $\gamma = \frac{m_{3,r}}{\sigma^3}$ (Maß für die Asymmetrie einer Verteilung)

Bei sym. Verteilungen ist $\gamma = 0$, aber $\gamma = 0$ schließt nicht auf eine sym. Verteilung!

II.4 Verteilungen über mehrere Eigenschaftskordinaten

so genannte mehrdimensional eigenschaftsverteilte Systeme



$$Q_{0,r}(x_1, x_2) = \int_{-\infty}^{x_2} \int_{-\infty}^{x_1} q_{0,r}(x_1, x_2) dx_1 dx_2$$

Umrechnung von Verteilungen

Hintergrund: Mengenart ist je nach Messverfahren unterschiedlich

Ziel: (1) Mengenart vereinheitlichen
(2) Umrechnung auf dieselbe Eigenschaft

zu (1): $q_r(x) = \frac{x^{r-e} q_e(x)}{M_{r-e,e}} \quad r = 0,1,2,3 \quad e = 0,1,2,3$

z.B. $q_3(x) = \frac{x^3 q_0(x)}{M_{3,0}}$

zu (2): Substitution der Abszisse (Umrechnung der Verteilung auf eine andere Eigenschaft.

$$x = f(\xi) \Leftrightarrow \xi = f(x)$$

$$q_r^*(\xi) = q_r(x) \frac{dx}{d\xi}$$

wegen $q_r^* d\xi = q_r dx$ d.h. Mengenanteil muss konstant bleiben!

III Polymerisation

III.1 Eigenschaftsverteilungen einer Kettenwachstumspolymerisation

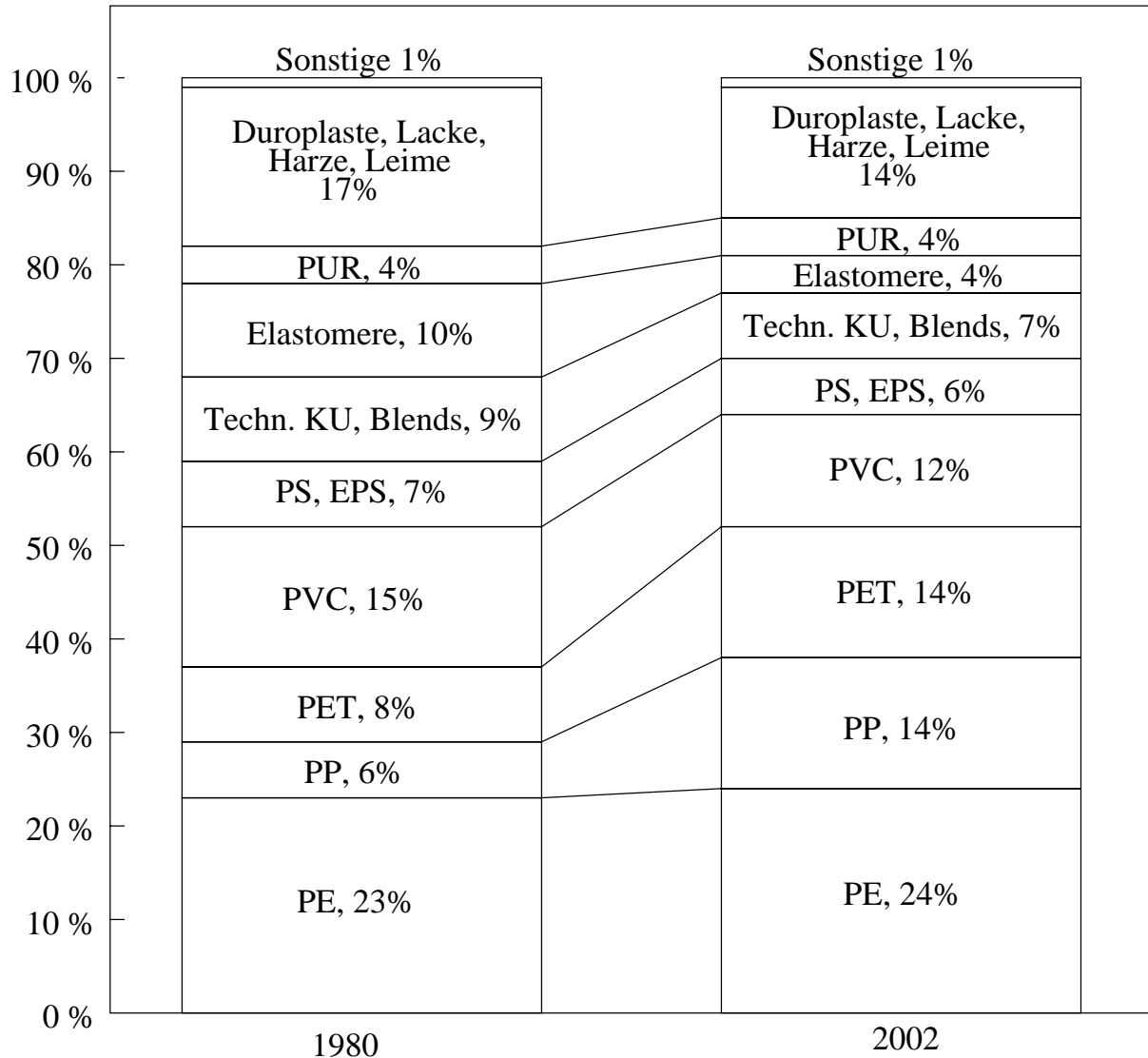


Abb.: In den Jahren von 1980 bis 2002 ist der Kunststoffmarkt weltweit um 5,2% jährlich gewachsen. Er erreichte im Jahr 2002 ein Volumen von 227 Millionen Tonnen.

Kettenwachstumspolymerisation

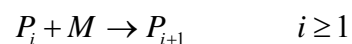
sukzessive Addition von Monomeren an die Enden der wachsenden Ketten
 → Additionspolymerisation

Einfachstes Reaktionsschema

(1) Initiierungsreaktion

Erzeugung der aktiven Spezies I_0 , das nachfolgend das Monomer M angreift und somit ein „Polymer“ der Kettenlänge 1 (P_1) erzeugt. $I_0 + M \rightarrow P_1$

(2) Aufbaureaktion



Reaktionen der Art $P_i + P_{j-i} \rightarrow P_j$ mögen hier nicht auftreten, sind in der Realität aber nicht auszuschließen

Bsp. Ideale anionische Polymerisation

- i) sehr schnelle Initiierung
- ii) Kettenaufbau erfolgt mit gleicher Ratenkonstante unabhängig von der Kettenlänge
- iii) kein Kettenbruch („Termination“)

Mengenbilanzen für Batch-Reaktor

$$M \text{ – Konzentration der Monomere} \quad [M] = \frac{\text{Zahl Monomermoleküle}}{\text{Volumen}}$$

$$P_i \text{ – Konz. der Polymere der Länge } i \quad [P_i] = \frac{\text{Zahl der Teilchen mit Kettenlänge } i}{\text{Volumen}}$$

$$\frac{dM}{dt} = -k \cdot M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad M(t=0) = M_0$$

$$\frac{dP_1}{dt} = -k \cdot P_1 \cdot M \quad P_1(t=0) = I_0$$

$$\frac{dP_i}{dt} = k \cdot P_{i-1} \cdot M - k \cdot P_i \cdot M \quad P_i(t=0) = 0 \quad i \geq 2$$

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^{\infty} P_i \right) = 0 \quad \text{da alle wachsenden Ketten zum Zeitpunkt } t=0 \text{ kreierte wurden und}$$

kein Kettenbruch erfolgt, bleibt die Gesamtzahl aller Polymerteilchen konstant.

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^{\infty} P_i = I_0 = \text{const.}$$

$$\text{Aus der Bilanz für } M \text{ folgt: } M = M_0 \cdot \exp \left(-I_0 \cdot \int_0^t k \, d\tau \right)$$

$$\text{falls } k = \text{konstant: } M = M_0 \cdot e^{-I_0 \cdot k \cdot t}$$

Eigenzeittransformation

$$d\tau = k \cdot M \cdot dt$$

$$\frac{dP_1}{d\tau} = -P_1 \quad (1)$$

$$\frac{dP_i}{d\tau} = -(P_i - P_{i-1}) \quad (2)$$

1. Direkte sequentielle Lösung

$$\frac{dP_1}{d\tau} = -P_1 \Rightarrow P_1 = I_0 \cdot e^{-\tau}$$

$$\text{für } i > 1: P_i + \frac{dP_i}{d\tau} = P_{i-1}$$

$$\text{integrierenden Faktor einführen: } \frac{d}{d\tau}(e^\tau P_i) = e^\tau P_{i-1}$$

$$\text{Lösung: } P_i = e^{-\tau} \int_0^\tau e^\tau P_{i-1}(\tau) d\tau$$

$$\Rightarrow P_2 = I_0 \cdot e^{-\tau} \cdot \tau$$

$$P_3 = I_0 \cdot e^{-\tau} \cdot \frac{\tau^2}{2}$$

$$P_4 = I_0 \cdot e^{-\tau} \cdot \frac{\tau^3}{6}$$

$$\Rightarrow P_i = I_0 \cdot e^{-\tau} \cdot \frac{\tau^{i-1}}{(i-1)!} \quad \text{Poisson-Verteilung} \quad (3)$$

2. Alternativ: Lösung mittels Laplace-Transformation

$$\text{Def.: } \bar{P}_i(\lambda) = \int_0^\infty P_i(\tau) \cdot e^{-\lambda\tau} d\tau \quad (4)$$

anwendbar auf DGL-System

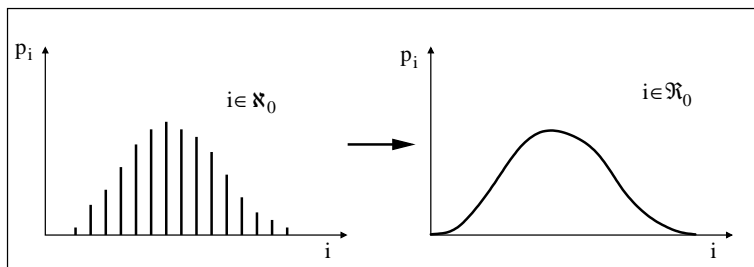
$$i=1: \lambda P_1 - I_0 = -\bar{P}_1$$

$$i \geq 1: \lambda P_i = -(\bar{P}_i - \bar{P}_{i-1})$$

$$\Rightarrow \bar{P}_1 = \frac{I_0}{1+\lambda}$$

$$\bar{P}_i = I_0 \cdot \left(\frac{1}{1+\lambda} \right)^i \quad i \geq 1$$

$$\text{Rücktransformation: } P_i = I_0 \cdot e^{-\tau} \cdot \frac{\tau^{i-1}}{(i-1)!}$$

3. Approximation durch eine kontinuierliche Verteilung

Taylor-Reihenentwicklung:

$$P_{i-1} = P_i - \frac{\partial P_i}{\partial i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P_i}{\partial i^2} + \dots \quad \text{mit } \Delta i = -1 \quad (5)$$

Abbruch nach dem 2. Glied

$$\frac{\partial P_i}{\partial \tau} + \frac{\partial P_i}{\partial i} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P_i}{\partial i^2} \tag{6}$$

Näherungs-PDE für Originalmodell

Anfangsbedingung: $P_i(0) = I_0 \cdot \delta(i-1) \quad i > 0$

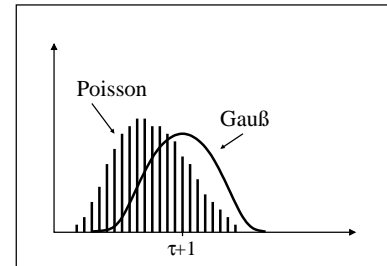
Randbedingungen: $\lim_{i \rightarrow \infty} P_i(\tau) = 0$

$$\lim_{i \rightarrow -\infty} P_i(\tau) = 0$$

Lösung: Gauß-Verteilung

$$P_i(\tau) = \frac{I_0}{(2\pi\tau)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{(i - (\tau + 1))^2}{2\tau}\right)$$

$$E(P_i(\tau)) = \tau + 1 \text{ Mittelwert}$$



4. Nutzung einer Moment-erzeugenden Funktion

$P_i(t)$ - Funktion der diskreten Variable i und der kontinuierlichen Variable t

Def.: $G(s, t) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i P_i(t) \tag{7a}$

$$G(s) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i P_i \tag{7b}$$

mit: $s \dots$ komplexe Zahl im Einheitskreis

$$G = \sum_{i=1}^{\infty} s^i \quad \text{Operator} \tag{8}$$

Eigenschaften:

- „shifting“ Property

$$G(P_{i+1}) = s^{-1}G(P_i) - P_1 \tag{9}$$

- Faltung

P_i und R_i sind Funktionen von i

$$G\left(\sum_{j=1}^{i-1} (P_{i-j} R_j)\right) = G(P_i) \cdot G(R_j) \tag{10}$$

- Umkehrung (Inversion)

- Ableitung von Momenten

k -tes Moment der Verteilung P_i kann wie folgt aus $G(s)$ gewonnen werden:

$$m_k = \lim_{s \rightarrow 1} \left(\frac{\partial^k G(s)}{\partial (\ln s)^k} \right) \tag{11}$$

(7b) auf (2) anwenden:

$$\frac{\partial G(s)}{\partial \tau} = -(1-s) \cdot G(s) \quad (12)$$

mit der Anfangsbedingung: $G(s, t = 0) = I_0 \cdot s$

Integration von (12):

$$G(s, \tau) = I_0 \cdot s \cdot e^{-(1-s)\tau} \quad (13)$$

Rücktransformation (Vorschrift 13 - Folie) ergibt wieder Poisson-Verteilung:

$$u_i = \frac{c^{i-1}}{(i-1)!} \quad U(s) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i u_i = s \cdot e^{cs}$$

oder direkt Eigenschaften bestimmen:

$$m_0 = I_0$$

$$m_1 = \lim_{s \rightarrow 1} \left(\frac{\partial G(s, \tau)}{\partial (\ln s)} \right) \quad (14)$$

$$\Rightarrow m_1 = I_0 (1 + \tau) \quad (15)$$

$$m_2 = \lim_{s \rightarrow 1} \left(\frac{\partial^2 G(s, \tau)}{\partial (\ln s)^2} \right) = I_0 [(1 + \tau)^2 + \tau] \quad (16)$$

usw.

DP_n ... auf die Anzahl bezogener mittlerer Polymerisationsgrad

$$DP_n = \frac{m_1}{m_0} = 1 + \tau \quad (17)$$

DP_w ... mittlerer massenbezogener Polymerisationsgrad

$$DP_w = \frac{m_2}{m_1} = 1 + \tau + \frac{\tau}{1 + \tau} \quad (18)$$

Q ... Polydispersitätsindex

$$Q = \frac{m_0 \cdot m_2}{m_1^2} = 1 + \frac{\tau}{(1 + \tau)^2} \quad (19)$$

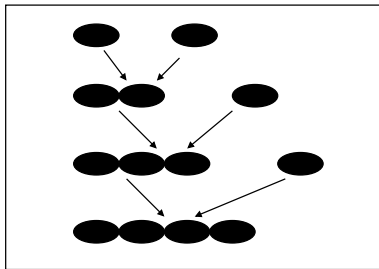
Vergleich Mittelwerte/Verteilungsbreite

bei $\tau \uparrow \Rightarrow Q = 1$ entspricht Delta-Funktion \rightarrow Dirac-Peak

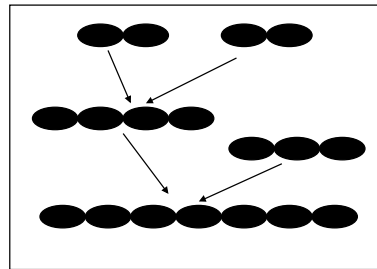
III.2 Eigenschaftsverteilungen einer Stufenwachstums-Polymerisation

z.B. - Polyaddition
- Polykondensation

- Reaktion aller am Prozess teilnehmenden Spezies (Polymerisation über funktionelle Gruppe)
- „chainwise“: Spaltung einer c=c Doppelbindung
- „stepwise“: zufällige Kombination über funktionelle Gruppe
- Kettenlängenverteilung über Wahrscheinlichkeitstheorie berechenbar



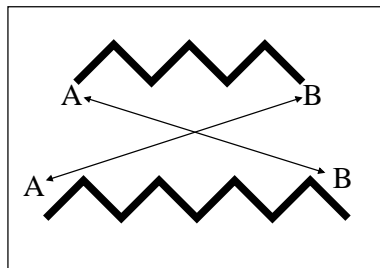
stepwise



chainwise

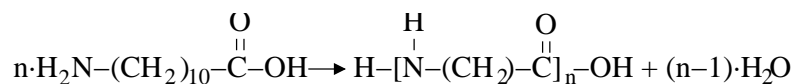
Bsp. lineare AB-Polymerisation

A,B – zwei verschiedene funktionelle Gruppen



nur AB-Wechselwirkungen möglich → 2 Möglichkeiten der Verbindung

Kondensation einer Aminosäure:



COOH Carboxylgruppe
 NH_2 Amino-Gruppe

schematisch: $(\text{AB})_n + (\text{AB})_m \rightarrow (\text{AB})_{n+m}$

Bilanz für funktionelle Gruppe:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dB}{dt} = -k \cdot A \cdot B$$

(20)

A ...Konzentration der funktionellen Gruppe A

B ...Konzentration der funktionellen Gruppe B

k ... Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Zahl der Andock-Stellen nimmt im Verlauf der Reaktion sukzessive ab

$A_0 = B_0$... Anfangskonzentration

$A = B = P$ P ... Gesamtpolymerkonzentration

Annahme: alle beteiligten Spezies werden als Polymere betrachtet

$$\Rightarrow \frac{dP}{dt} = -k \cdot P^2 \quad (21)$$

mit Anfangsbedingung: $P(t=0) = P_0 = A_0 = B_0$

Lösung:

$$P = \frac{P_0}{1 + k \cdot t \cdot P_0} \quad (22)$$

$$\text{Polymer } P_1: \frac{dP_1}{dt} = -2k \cdot P_1 \cdot P \quad (23)$$

$$\text{Polymer } P_i: \frac{dP_i}{dt} = \underbrace{k \sum_{j=1}^{i-1} (P_j P_{i-j})}_{\text{Quelle für Entstehung für } P_i} - \underbrace{2k \cdot P_i \cdot P}_{\text{Senke}} \quad (24)$$

$$\text{Bsp. } P_5 \text{ Quellterm: } Q_T = k \cdot (P_1 P_4 + P_2 P_3 + P_3 P_2 + P_4 P_1)$$

1. direkte sequentielle Lösung

Gl. (22) und (23)

$$\frac{dP_1}{dt} = -2k \cdot P_1 \cdot P_0 \cdot \frac{1}{1 + k \cdot t \cdot P_0} \quad (25)$$

mit AB: $P_1(t=0) = P_0$

$$\text{Lösung: } P_1 = P_0 \left(\frac{1}{1 + k \cdot t \cdot P_0} \right)^2 \quad (26)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = k \cdot P_0^2 \cdot \left(\frac{1}{1 + k \cdot t \cdot P_0} \right)^4 - 2k \cdot P_2 \cdot P_0 \cdot \left(\frac{1}{1 + k \cdot t \cdot P_0} \right) \quad (27)$$

mit AB: $P_2(t=0) = 0$

$$\text{Lösung: } P_2 = P_0 \cdot \left(\frac{1}{1 + k \cdot t \cdot P_0} \right)^2 \cdot \left(\frac{k \cdot t \cdot P_0}{1 + k \cdot t \cdot P_0} \right) \quad (28)$$

$$\frac{dP_3}{dt} = 2k \cdot P_0^2 \cdot \left(\frac{1}{1 + k \cdot t \cdot P_0} \right)^4 \cdot \left(\frac{k \cdot t \cdot P_0}{1 + k \cdot t \cdot P_0} \right) - 2k \cdot P_3 \cdot P_0 \cdot \left(\frac{1}{1 + k \cdot t \cdot P_0} \right) \quad (29)$$

mit AB: $P_3(t=0) = 0$

$$\text{Lösung: } P_3 = P_0 \cdot \left(\frac{1}{1 + k \cdot t \cdot P_0} \right)^2 \cdot \left(\frac{k \cdot t \cdot P_0}{1 + k \cdot t \cdot P_0} \right)^2 \quad (30)$$

allgemein:

$$\frac{dP_i}{dt} = (i-1)k \cdot P_0^2 \cdot \left(\frac{1}{1+k \cdot t \cdot P_0} \right)^4 \cdot \left(\frac{k \cdot t \cdot P_0}{1+k \cdot t \cdot P_0} \right)^2 - 2k \cdot P_i \cdot P_0 \cdot \left(\frac{1}{1+k \cdot t \cdot P_0} \right) \quad (31)$$

allgemeine Lösung:

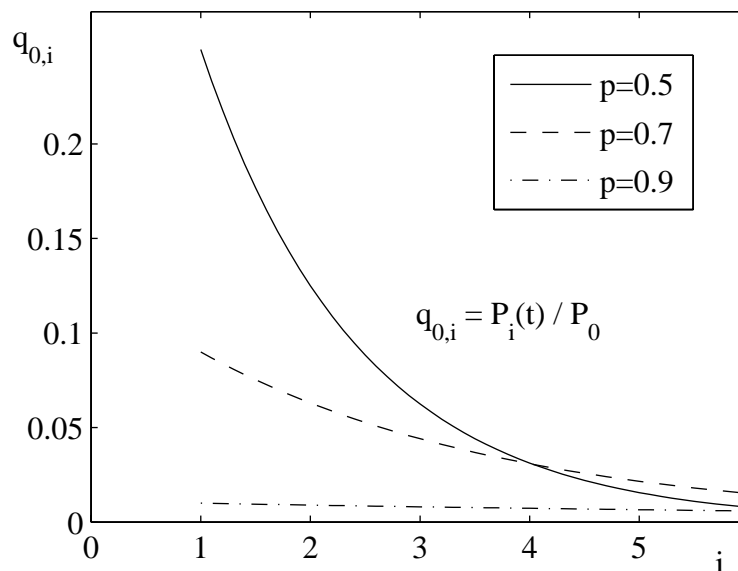
$$P_i = P_0 \cdot \left(\frac{1}{1+k \cdot t \cdot P_0} \right)^2 \cdot \left(\frac{k \cdot t \cdot P_0}{1+k \cdot t \cdot P_0} \right)^{i-1} \quad (32)$$

Mit dem Umsatzgrad der funktionelle Gruppe: $p = \frac{A_0 - A}{A_0} = \frac{B_0 - B}{B_0} = \frac{P_0 - P}{P_0}$

$$\Rightarrow p = \frac{k \cdot t \cdot P_0}{1+k \cdot t \cdot P_0} \quad \text{Umsatzgrad}$$

$$P_i(t) = P_0 \cdot (1-p)^2 \cdot p^{i-1} \quad i \geq 1$$

FLORY-SCHULTZ-Verteilung (geometrische Verteilung)



2. Methode der Moment-erzeugenden Funktion

$$G(s, t) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i P_i(t) \quad s \in \mathbb{C} \text{ im Einheitskreis}$$

- Verschiebungssatz

$$G(P_{i+1}(t)) = s^{-1} \cdot G(P_i(t)) - P_1(t)$$

- Faltungseigenschaft

$$G\left(\sum_{j=1}^{i-1} P_{i-j} R_j\right) = G(P_i) \cdot G(R_i)$$

- Momente

$$M_k = \lim_{s \rightarrow 1} \left(\frac{\partial^k G(s)}{\partial (\ln s)^k} \right)$$

- Invertierung

$$P_i = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \cdot \oint G(s) \cdot s^{-(1+i)} ds$$

Anwendung auf die AB-Stufenpolymerisation:

$$\frac{\partial G(s, \tau)}{\partial \tau} = (G(s, \tau))^2 - 2 \cdot G(s, \tau) \cdot G(1, \tau) \quad (*)$$

$$d\tau = k \cdot dt$$

$$\text{Anfangsbedingung: } G(s, 0) = P_0 \cdot s$$

Ausgangssubstanz ist reines Monomer

Totale Polymerkonzentration:

$$G(s=1, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} 1^i P_i(t) = P(\tau)$$

$$(*) \quad s=1 \quad \frac{\partial G(s=1, \tau)}{\partial \tau} = -(G(s=1, \tau))^2$$

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = -P^2 \quad \Rightarrow \quad P = \frac{P_0}{1 + \tau P_0}$$

$$\text{Sei } y = \frac{G(s, \tau)}{G(1, \tau)}, \text{ dann lässt sich } (*) \text{ schreiben als: } \frac{\partial y}{\partial G(1, \tau)} = \frac{y \cdot (1-y)}{G(1, \tau)}$$

$$\Rightarrow G(s, \tau) = \frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{\frac{\partial G(s, \tau)}{\partial \tau} - \frac{\partial G(1, \tau)}{\partial \tau}}{(G(1, \tau))^2} = \frac{P_0 \left(\frac{G(s=1, \tau)}{P_0} \right)^2 \cdot s}{1 - \left(1 - \frac{G(s=1, \tau)}{P_0} \right) \cdot s}$$

Rücktransformation ergibt:

$$P_i = P_0 \cdot \left(\frac{G(s=1)}{P_0} \right)^2 \cdot \left(1 - \frac{G(s=1)}{P_0} \right)^{i-1} \quad \text{mit } G(s=1) = P$$

geometrische Verteilung – Vergleiche mit sequentieller Lösung

Momente aus Moment-erzeugenden Funktionen

$$M_k = \lim_{s \rightarrow 1} \left(\frac{\partial^k G(s)}{\partial (\ln s)^k} \right)$$

$$M_0 = \lim_{s \rightarrow 1} \left(\frac{\partial^0 G(s)}{\partial (\ln s)^0} \right) = G(s=1) = P \quad \text{Anzahl der Polymerketten}$$

$$\begin{aligned} M_1 &= \lim_{s \rightarrow 1} \left(\frac{\partial^1 G(s)}{\partial (\ln s)^1} \right) = \lim_{s \rightarrow 1} \left(s \cdot \frac{\partial G(s)}{\partial s} \right) \\ &= P_0 \cdot \left(\frac{G(s=1)}{P_0} \right) \cdot \lim_{s \rightarrow 1} \frac{s}{\left(1 - \left(1 - \frac{G(s=1)}{P_0} \right) \cdot s \right)^2} = P_0 \end{aligned}$$

$$M_2 = \lim_{s \rightarrow 1} \left(\frac{\partial^2 G(s)}{\partial (\ln s)^2} \right) = 2 \cdot P_0 \cdot \frac{P_0}{G(s=1)} - P_0 = 2 \cdot (1 + 2 \cdot k \cdot t \cdot P_0)$$

Partikelgrößeneinfluss auf die Löslichkeit:

kleine Partikel ($< 1\mu m$) zeigen größere

Löslichkeit als große Partikel

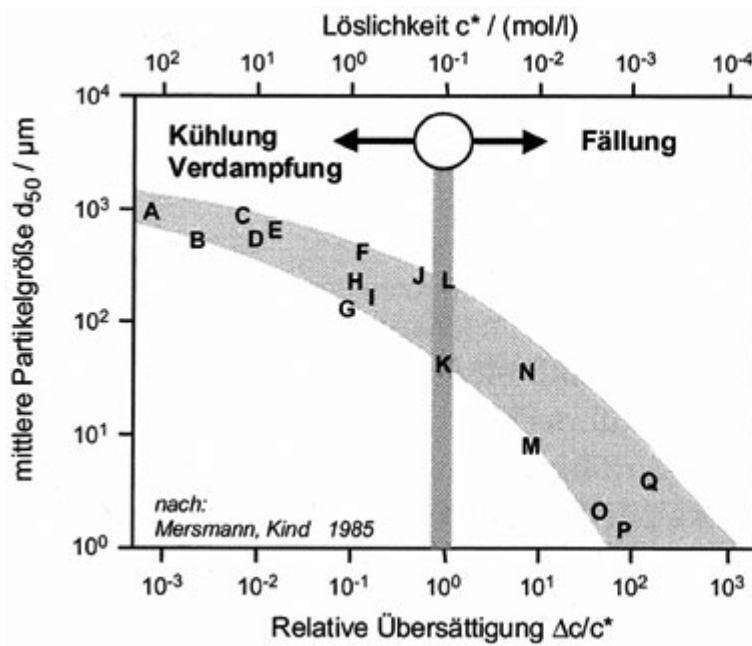
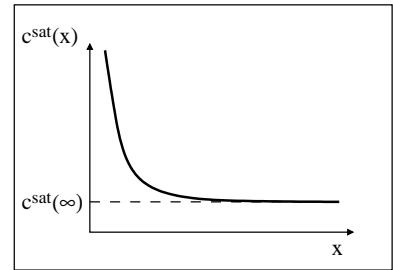
GIBBS-THOMPSON-Effekt

OSTWALD-FREUNDLICH-Gleichung

$$c^{sat}(x) = c^{sat}(x \rightarrow \infty) \cdot \exp\left(\frac{4 \cdot M \cdot \sigma}{R \cdot T}\right)$$

M - Molmasse

σ - Grenzflächenenergie



Wässrige Stoffsysteme:

- A KCl
- B NaCl
- C $(NH_4)CS$
- D $(NH_4)_2SO_4$
- E KNO_3
- F Na_2SO_4
- G K_2SO_4
- H $NH_4Al(SO_4)_2$
- I $K_2Cr_2O_7$
- J $KAl(SO_4)_2$
- K $KClO_4$
- L $NiSO_4(NH_4)_2SO_4$
- M BaF_2
- N $CaCO_3$
- O TiO_2
- P CaF_2
- Q $BaSO_4$

Übersättigung

$$\Delta\mu = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{c(T)}{c^{sat}(T)}\right)$$

$\Delta\mu$...thermodynamische Triebkraft = Differenz des chem. Potentials

$$\Delta\mu \approx R \cdot T \cdot \left(\frac{c(T)}{c^{sat}(T)} - 1\right) = R \cdot T \cdot \underbrace{\left(\frac{\Delta c}{c^{sat}(T)}\right)}_{\text{rel. Übersättigung}}$$

Δc ...absolute Übersättigung

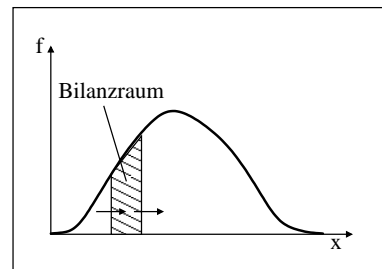
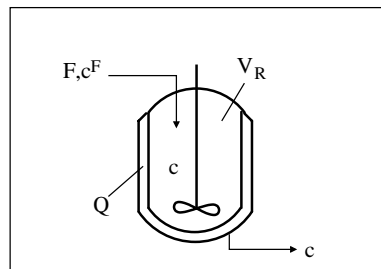
IV.2 Idealer Rührkessel (MSMPR)

(engl. Mixed Suspension Mixed Product Removal Crystallisation)

Hintergrund: komplexe Strömungsverhältnisse in idealen Kristallisatoren vereinfachen

MSMPR beruht auf folgenden Annahmen

- kontinuierliche Phase ideal durchmischt
- disperse Phase ideal durchmischt
- abgezogene kont. Phase entspricht exakt der Phase im Kessel
- abgezogene disp. Phase entspricht exakt der Phase im Kessel
- CSTR mit 2 Phasen



Bilanz:

- Akkumulation

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \left\{ V_R \cdot \int_{\Delta x} f \, dx \right\} = V_R \cdot \int_{\Delta x} \frac{\partial f}{\partial t} \, dx$$

N ... Zahl der Kristalle

- „Transport“ durch Wachstum

$$-\int f \cdot G \cdot n \, dA = -V_R \int_{\Delta x} \frac{\partial}{\partial x} (f \cdot G) \, dx$$

G ... Wachstumsgeschwindigkeit

n ... Normaleneinheitsvektor

- Quelle/Senke durch Agglomeration/Bruch

$$\int \sigma \, dV = \int (B - D) \, dV = V_R \cdot \int_{\Delta x} \sigma \, dx$$

$dV = dV_R \cdot dx$ verallg. inkrementelles Volumenelement

B ... Birthrate

D ... Deathrate

- weiterhin sind Zu- und Abflüsse zu berücksichtigen

Gesamtbilanz:

$$V_R \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (f \cdot G) \right) = F \cdot (f^F - f) + V_R \cdot (B - D)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (f \cdot G) = \frac{1}{\tau} \cdot (f^F - f) + (B - D)$$

τ ... mittlere Verweilzeit

Spezialfall:

$$\text{- stationär } \frac{\partial}{\partial t} = 0$$

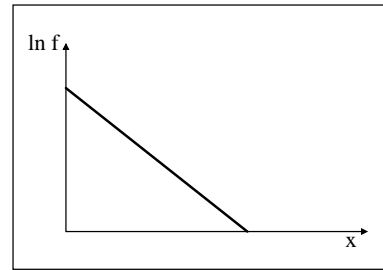
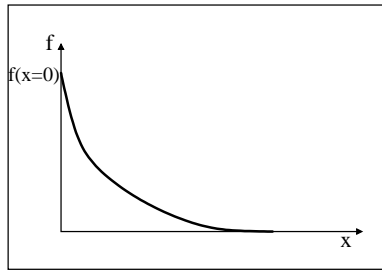
$$\text{- } B = 0, D = 0$$

$$\text{- } f^F = 0$$

$$\text{- } G = \text{const.}$$

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial x} f = \frac{1}{G \cdot \tau} \cdot (-f)$$

$$\rightarrow f(x) = \underbrace{f(x=0)}_{f_0} \cdot \exp\left(-\frac{x}{G \cdot \tau}\right)$$



f_0 ergibt sich aus folgender Randbedingung: $f_0 \cdot G = B_{\text{nuc}}$

Messtechnisch leichter zu ermitteln: Massenverteilung der Kristalle $q_3(x)$

$$q_3(x) = \frac{x \cdot q_0(x)}{M_{3,0}} \quad M_{3,0} = \int_0^{\infty} x^3 q_0(x) dx$$

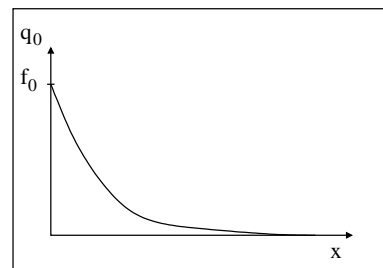
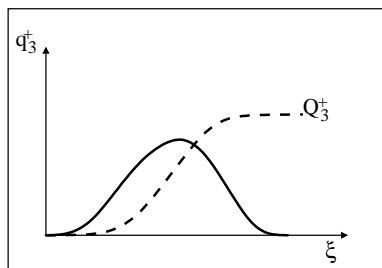
$$M_{3,0} = \underbrace{f(x=0)}_{f_0} \cdot \int_0^{\infty} x^3 \exp\left(-\frac{x}{G\tau}\right) dx = f_0 \cdot \frac{3!}{\left(\frac{1}{G\tau}\right)^4}$$

$$\Rightarrow q_3(x) = \frac{x^3 \cdot f_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{G\tau}\right)}{3! \cdot f_0 \cdot (G\tau)^4} = \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{1}{G\tau}\right) \cdot \left(\frac{x}{G\tau}\right)^3 \cdot \exp\left(-\frac{x}{G\tau}\right)$$

$$\text{Sei } \xi = \left(\frac{x}{G\tau}\right) \quad \rightarrow x = \xi \cdot (G\tau)$$

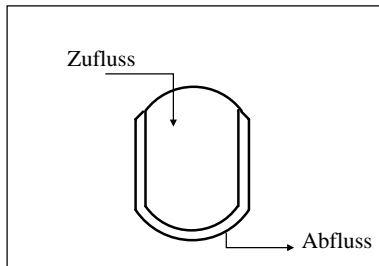
$$\Rightarrow q_3^*(\xi) = q_3(x) \cdot \frac{dx}{d\xi} = q_3(x) \cdot (G\tau)$$

$$q_3^*\left(\frac{x}{G\tau}\right) = \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{x}{G\tau}\right)^3 \cdot \exp\left(-\frac{x}{G\tau}\right)$$

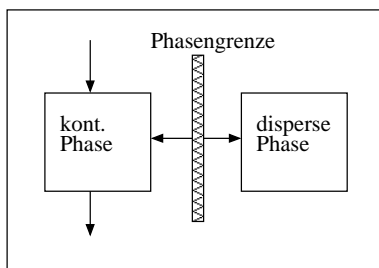


Massenverteilungssumme

$$Q_3^*(\xi) = \int_0^\xi q_3^*(\xi) d\xi = 1 - \left(1 + \xi + \frac{1}{2}\xi^2 + \frac{1}{6}\xi^3\right) \cdot \exp(-\xi)$$

IV.3 Verallgemeinerung für einen nicht ideal durchmischten KristallisatorZiel

Modell formulieren, dass örtliche Verteilung berücksichtigt.

Disperses Zweiphasensystem

Zustand der dispersen Phase wird charakterisiert durch:

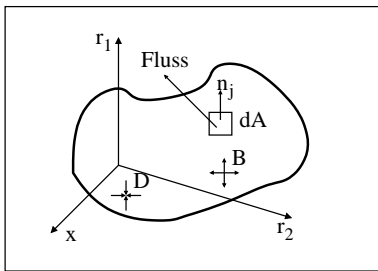
- (i) räumlicher Aufenthaltsort der Kristalle
(externe Koordinaten = Raumkoordinaten)
- (ii) „Aufenthaltsort“ bzgl. Eigenschaftskordinaten x
(interne Koordinaten)

$$f = f\left(t, \underbrace{r_1, r_2, r_3}_{\text{Raum}}, \underbrace{x_1, x_2, \dots, x_n}_{\text{Eigenschaft}}\right)$$

$$z^T = (r_1, r_2, r_3, x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$[f] = \frac{1}{m^3 \cdot [x_1] \cdot [x_2] \cdot \dots \cdot [x_n]} \quad \text{Einheit}$$

Bilanzierung:



- Akkumulation

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \left\{ \int_V f(t, z_j) dV \right\} \stackrel{V=konst.}{=} \int_V \frac{\partial f(t, z_j)}{\partial t} dV$$

- Zu- und Abfluss von Kristallen

$$-\int_A f \cdot v_{k,x} \cdot n_k dA \stackrel{\text{Gauss}}{=} \int_V \frac{\partial}{\partial z_k} (f \cdot v_{k,x}) dV$$

$v_{k,x}$... Eigenschaftsabhängiger Geschwindigkeitsvektor

$$f \cdot v_{k,x} = f \cdot v_k + j_{k,x} \quad \left[\frac{1}{sm^2} \right]$$

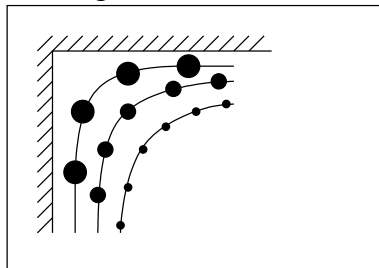
$f \cdot v_{k,x}$... Gesamtfluss

$f \cdot v_k$... Fluss von Teilchen mit Schwerpunktschwindigkeit

$j_{k,x}$... diffusiver Fluss

$$V^T = (\underbrace{v_{1x}, v_{2x}, v_{3x}}_{\text{Geschw. bzgl. } r}, \underbrace{G_{1x}, G_{2x}, \dots}_{\text{Geschw. bzgl. } x})$$

Anmerkung zum diffusiven Teilchenfluss



Partikel unterschiedlicher Masse bewegen sich mit unterschiedlichem Schlupf gegenüber der Hauptströmung

- Quellterm

$$\int_V \sigma dV = \int_V (B - D) dV$$

Gesamtbilanz:

$$\int_V \frac{\partial f}{\partial t} dV + \int_V \frac{\partial}{\partial z_k} (f \cdot v_k) dV = \int_V (B - D) dV$$

$$\rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z_k} (f \cdot v_k) = (B - D)$$

ausgeschrieben:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_1} (f v_1) + \frac{\partial}{\partial r_2} (f v_2) + \frac{\partial}{\partial r_3} (f v_3) + \frac{\partial}{\partial x_1} (f G_1) + \dots = (B - D)$$

IV.4 Bilanz eines ideal durchmischten Volumenelements

$$\iiint dr_1 dr_2 dr_3 = \int dV$$

$$\rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_1}(fG_1) + \frac{\partial}{\partial x_2}(fG_2) + \dots = \frac{F_{in}}{V_R} \cdot f^{Feed} - \frac{F_{out}}{V_R} \cdot f + (B - D)$$

Anzahldichteverteilung $f(x, t)$ unterliegt Einschränkungen

- a) Wertebereich beschränkt auf $f(x, t) \geq 0$
- b) Gesamtpartikelzahl muss zu jeder Zeit einen endlichen Wert annehmen

$$N(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty f(t, x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

- c) Regularitätsbedingung (damit obiges Integral existiert)

$$f(x_1 \rightarrow \infty, x_2, \dots, x_n, t) = 0$$

⋮

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n \rightarrow \infty, t) = 0$$

Aufschlüsselung des Quelle/Senke-Terms

$$(B - D) = \sigma = \sigma_{nuc}^+ - \sigma_{diss}^- + \sigma_{br}^\pm + \sigma_{agg}^\pm$$

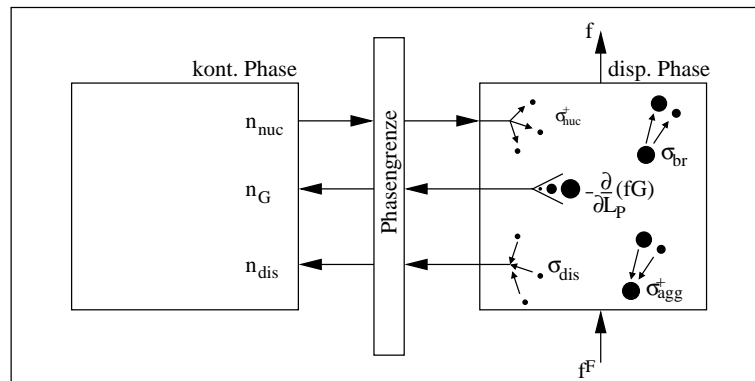
- nuc Nukleation/Keimbildung
- diss Dissolution/Auflösung
- br Breakage/Bruch
- agg Agglomeration/Zusammenballung

Eigenschaft: $L_p \dots$ Partikelgröße

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial L_p}(fG) + \frac{1}{\tau}(f^F - f) + \sigma_{nuc}^+ - \sigma_{diss}^- + \sigma_{br}^\pm + \sigma_{agg}^\pm$$

Anfangsbedingung: $f(t = 0, L_p) = f_0(L_p)$

Randbedingung: $f(t, L_p = 0) = 0$



Unterteilung der Phänomene:

1) Phänomene, die auf Austauschvorgängen zwischen DP und KP beruhen

$$\sigma_{\text{nuc}}^+ ; -\frac{\partial}{\partial L_p}(fG) ; \sigma_{\text{diss}}^-$$

2) Phänomene innerhalb der DP

$$\sigma_{\text{br}}^\pm ; \sigma_{\text{agg}}^\pm$$

Bilanzgleichungen für kontinuierliche Phase

- Keimbildung

$$n_{\text{nuc}} = V_R \cdot \frac{K_V \cdot \rho_S}{M_S} \int_0^\infty L_p^3 \sigma_{\text{nuc}}^+(L_p) dL_p$$

$$K_V \quad \text{Volumenformfaktor} \quad [-]$$

$$M_S \quad \text{Molmasse} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right]$$

$$\rho_S \quad \text{Dichte} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

$$\sigma_{\text{nuc}}^+ \quad \text{Keimbildungsrate} \quad \left[\frac{1}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

$$V_R \quad \text{Reaktorvolumen} \quad \left[\text{m}^3 \right]$$

$$n_{\text{nuc}} \quad \text{Stoffaustauschstrom} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

- Wachstum

$$n_g = V_R \cdot \frac{K_V \cdot \rho_S}{M_S} \cdot \int_0^\infty L_p^3 \left[-\frac{\partial}{\partial L_p}(fG) \right] dL_p$$

Vereinfachung durch partielle Integration:

$$n_g = V_R \cdot \frac{K_V \cdot \rho_S}{M_S} \cdot \left(\underbrace{-\left[L_p^2 \cdot f \cdot G \right]_0^\infty}_{=0 \text{ wegen Regularitätsprinzip}} + 3 \int_0^\infty L_p^2 \cdot f \cdot G dL_p \right)$$

$$\rightarrow n_g = 3 \cdot V_R \cdot \frac{K_V \cdot \rho_S}{M_S} \cdot \int_0^\infty L_p^2 \cdot f \cdot G dL_p$$

- Auflösung / Dissolution

$$n_{\text{diss}} = V_R \cdot \frac{K_V \cdot \rho_S}{M_S} \cdot \int_0^\infty L_p^3 \sigma_{\text{diss}}^-(L_p) dL_p$$

IV.5 Kinetische Ansätze für Populationsphänomene

- Keimbildung

$$\sigma_{\text{nuc}}^+(L_p) = f_{\text{nuc}}(L_p) \cdot B_{\text{nuc}}$$

$f_{\text{nuc}}(L_p)$... Wahrscheinlichkeitsdichte für Größe der Keime

B_{nuc} ... Keimbildungsrate

Annahme: alle Keime haben gleiche Größe $\rightarrow f_{\text{nuc}} = \text{Dirac-Impuls}$

$$\sigma_{\text{nuc}}^+(L_p) = \delta(L_p - L_{p,\text{nuc}}) \cdot B_{\text{nuc}}$$

folgende Normierungsbedingung muss gelten:

$$\int_0^{\infty} f_{\text{nuc}}(L_p) dL_p = \int_0^{\infty} \delta(L_p - L_{p,\text{nuc}}) dL_p = 1$$

primäre Keimbildung

Partikel/Keim-Bildung ohne das Vorhandensein von kristallinen Partikeln

- primäre homogene Keimbildung
möglichst hohe Übersättigung, keine Fremdpartikel
- primäre heterogene Keimbildung
geringe Übersättigung, Vorhandensein von Fremdpartikeln

Ansatz für primäre Keimbildung:

$$B_{\text{prim}} = \frac{3}{2} D_{\text{AB}} (c^* S_c N_A)^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{cl}}{k_B T}} \cdot \frac{1}{c_c N_A} \cdot \exp \left\{ -\frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma_{cl}}{k_B T} \right)^3 \left(\frac{1}{c_c N_A} \right)^2 \frac{1}{(v \ln S_c)^2} \right\}$$

γ_{cl} ... Grenzflächenspannung $\gamma_{cl} = f_{\text{het}} \cdot 0,414 \cdot k_B \cdot T \cdot (c_c \cdot N_A)^{\frac{2}{3}} \cdot \ln \frac{c_c}{c^*}$

homogene Keimbildung: $f_{\text{het}} = 1$

heterogene Keimbildung: $0 < f_{\text{het}} < 1$

sekundäre Keimbildung

Vorhandensein von arteigenen kristallinen Partikeln in der Lösung

Ansatz für sekundäre Keimbildung

$$B_s = \frac{1}{d_m^4} \cdot D_{\text{AB}} \cdot \exp \left\{ -\frac{M}{g \ln S_c} \cdot \left(\ln \frac{c_c}{c^*} \right)^2 \right\}$$

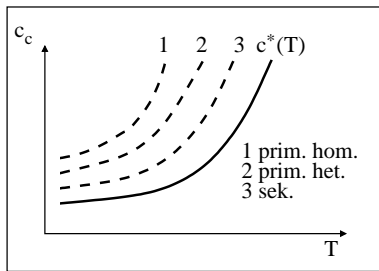
d_m ... molekularer Durchmesser

$$B_{\text{sek}} = E \cdot \frac{A_p}{V_L} \cdot B_s$$

A_p ... Oberfläche aller Partikel im Volumen

V_L ... Volumen der Flüssigphase

E ... Effektivität (experimentell zu bestimmen)



$$B_{\text{total}} = B_{\text{prim}} + B_{\text{sek}}$$

IV.6 Kinetische Ansätze für Wachstum

- a) linearer Ansatz

$$G = \frac{dL_p}{dt}$$

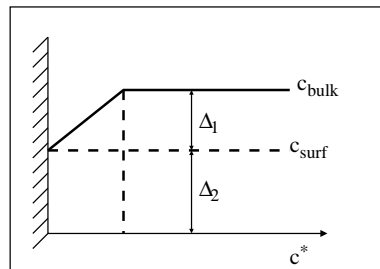
- b) Abhängigkeit von Größe und Übersättigung

$$G = f(L_p, S)$$

Separationsansatz für G :

$$G = G_1(L_p) \cdot G_2(S) \text{ mit } G_1 = k_g \cdot S^g \text{ und } G_2 = p \cdot L_p^l$$

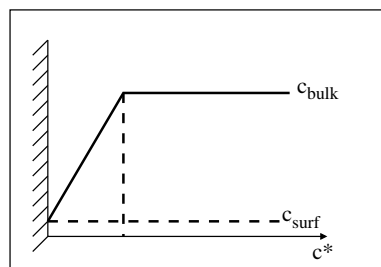
k_g, g, p, l sind experimentell zu bestimmende Parameter



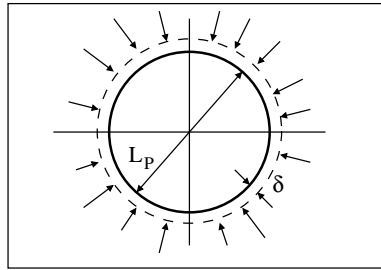
Grenzfälle des Partikelwachstums

- a) diffusionskontrolliertes Wachstum

$$c_{\text{surf}} \approx c^* \quad (\Delta_1 \gg \Delta_2)$$



Einzelpartikel:



$$\frac{dm_p}{dt} = \frac{d}{dt} (\rho_s \cdot k_v \cdot L_p)^3 = 3\rho_s k_v L_p^2 \cdot \frac{dL_p}{dt} \quad (*)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_m \cdot A_p \cdot M_s \cdot (c - c^{\text{sat}}) \quad (**)$$

$$V_p = k_v \cdot L_p^3 \quad k_v \dots \text{Formfaktor für Volumen}$$

$$A_p = k_A \cdot L_p^2 \quad k_A \dots \text{Formfaktor für Fläche}$$

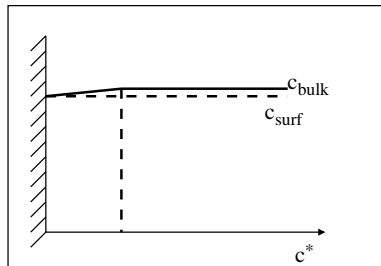
$$Sh = \frac{k_m \cdot L_p}{D} = Sh(Re, Sc) \quad k_m \dots \text{Stofftransportkoeffizient}$$

$$(*) = (**): \quad 3\rho_s k_v \frac{dL_p}{dt} = k_m k_A M_s (c - c^{\text{sat}})$$

$$\frac{dL_p}{dt} = \frac{k_m k_A}{k_v} \cdot \frac{M_s}{3\rho_s} \cdot (c - c^{\text{sat}})$$

b) einbaukontrolliertes Wachstum

$$c_{\text{surf}} \approx c_{\text{bulk}} \quad (\Delta_1 \ll \Delta_2)$$



$$G = k_g \cdot \frac{k_A}{k_v} \cdot \frac{M_s}{3\rho_s} \cdot (c - c^{\text{sat}})^g$$

Wo steckt L_p in den Gleichungen?

$$G = f(k_m) \text{ und } k_m = k_m(L_p)$$

$$G = f(c^{\text{sat}}) \text{ und } c^{\text{sat}} = c^{\text{sat}}(L_p)$$

IV.7 Kinetische Ansätze für Auflösung

$$\sigma_{dis}^- = \underbrace{D_{dis}(L_p)}_{\text{Auflösungsrate}} \cdot \underbrace{f(L_p)}_{\text{Anzahldichte}}$$

möglicher Ansatz für $D_{dis}(L_p)$

$$D_{dis}(L_p) = \exp\left(-k_{dis} \cdot \frac{L_p}{L_{p,crit}}\right)$$

$L_{p,crit}$... kritische Partikelgröße

$$L_{p,crit} = \frac{4\sigma}{RT \ln S} \cdot \frac{1}{c^{sat}}$$

(Gibbs-Thomson)

Populationsbilanz für Kristalle in ideal durchmischten Systemen

$$\underbrace{\frac{\partial f}{\partial t}}_{\text{Akkumulation}} = - \underbrace{\frac{\partial}{\partial L_p}(G \cdot f)}_{\text{Wachstum}} + \underbrace{\frac{1}{\tau} \cdot (f_{in} - f)}_{\text{Zu-, Abflüsse}} + \underbrace{\sigma_{\pm}}_{\substack{\text{Quelle} \\ \text{Senke}}}$$

Quellen / Senken:

Kopplung mit kont. Phase

σ_{nuc}^+ Nukleation / Keimbildung

σ_{dis}^- Auflösung von exist. Partikeln

interne Phänomene der disp. Phase

σ_{br}^{\pm} Bruch von Partikeln

σ_{agg}^{\pm} Agglomeration

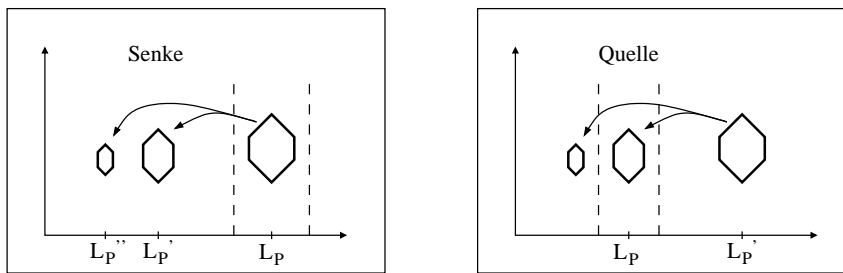
IV.8 Partikelzerteilung / Bruch

$$\sigma_{br}^{\pm} = \sigma_{br}^+ - \sigma_{br}^-$$

σ_{br}^+ : Quelle für Partikel, die infolge von Zerteilungsprozessen in einer Größenklasse entstehen

σ_{br}^- : Senke für Partikel, die aufgrund von Zerteilungsprozessen in einer Größenklasse verschwinden

Es findet ein Sprung zwischen verschiedenen Größen / Eigenschaftsklassen statt.



Ansatz für Senke

$$\sigma_{br}^-(L_p) = \beta_{br}(L_p) \cdot L_p^3 \quad \beta_{br}(L_p) \geq 0 \dots \text{Zerteilungs- bzw. Bruchrate}$$

häufiger Ansatz für $\beta_{br}(L_p)$:

$$\beta_{br}(L_p) = k_{br} \cdot L_p^3 \quad k_{br} \dots \text{Bruchratenkonstante}$$

Ansatz für Quelle

$$\sigma_{br}^+(L_p) = \int_{L_p}^{\infty} v_{br}(L_p') \cdot \gamma_{br}(L_p, L_p') \cdot \beta_{br}(L_p') \cdot f(L_p') dL_p'$$

$v_{br}(L_p')$...Zahl der durch Bruch entstandenen Partikel

$\gamma_{br}(L_p, L_p')$...Zerteilungsspektrum der bei Bruch entstehenden Partikel

$\beta_{br}(L_p')$...Bruchrate

Normierungsbedingung: $\int_0^{L_p'} \gamma_{br}(L_p, L_p') dL_p = 1$ um die durch v_{br} gegebene Anzahl von entstehenden Partikeln zu garantieren

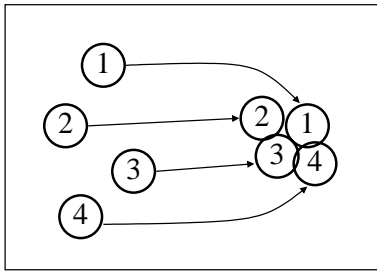
Aus Gründen der Massenerhaltung muss auch gelten:

$$\underbrace{\rho_s \cdot k_v \cdot (L_p')^3}_{\text{Masse des Ausgangsmaterial}} = \rho_s \cdot v_{br}(L_p') \cdot \underbrace{\int_0^{L_p'} k_v \cdot L_p^3 \cdot \gamma_{br}(L_p, L_p') dL_p}_{\text{Gesamtmasse der entstandenen Bruchstücke}}$$

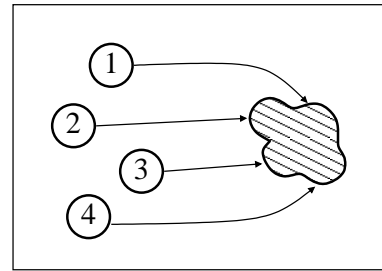
Weiterhin gilt: $\gamma_{br}(L_p, L_p') = 0$ für $L_p' < L_p$

Damit folgt: $\sigma_{br}^+(L_p) = \int_0^{\infty} \underbrace{v_{br}(L_p') \cdot \gamma_{br}(L_p, L_p') \cdot \beta_{br}(L_p')}_{\text{mikroskopische Zerkleinerungskinetik}} \cdot f(L_p') dL_p'$

IV.9 Partikelvereinigung (Agglomeration)



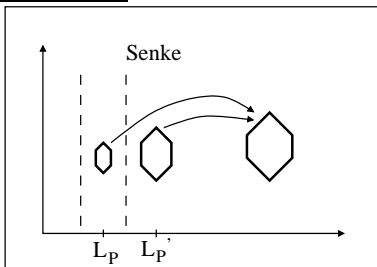
Agglomeration
(Einzelstücke behalten Identität)



Koaleszenz:
(Einzelstücke verlieren Identität)

$$\sigma_{\text{agg}}^{\pm} = \underbrace{-\sigma_{\text{agg}}^{-}}_{\text{Senke}} + \underbrace{\sigma_{\text{agg}}^{+}}_{\text{Quelle}}$$

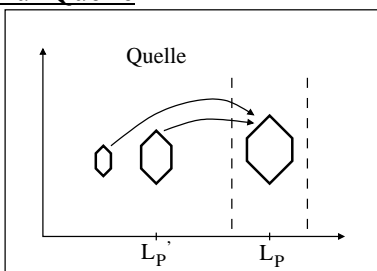
Ansatz für Senke



$$\sigma_{\text{agg}}^{-}(L_p) = f(L_p) \cdot \int_0^{\infty} q_{\text{agg}}(L_p, L'_p) \cdot f(L'_p) dL'_p$$

$q_{\text{agg}}(L_p, L'_p) \dots$ Agglomerationsrate für die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Partikel (L_p, L'_p) miteinander agglomerieren

Ansatz für Quelle



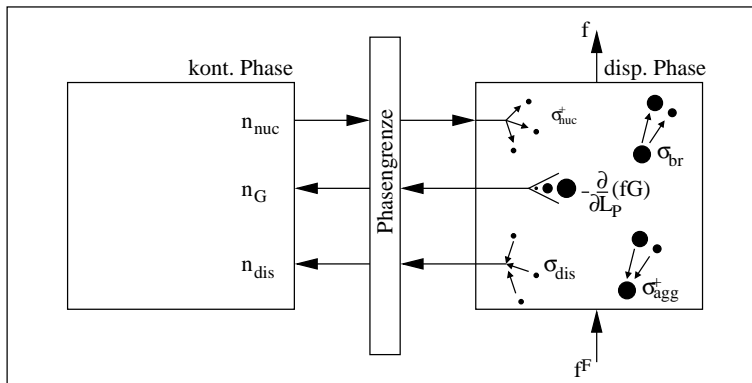
$$\sigma_{\text{agg}}^{+}(L_p) = \frac{1}{2} \cdot \int_0^{L_p} \left(\frac{L_p}{\sqrt[3]{L_p^3 - L_p'^3}} \right)^2 \cdot q_{\text{agg}}(\sqrt[3]{L_p^3 - L_p'^3}, L'_p) \cdot f(\sqrt[3]{L_p^3 - L_p'^3}) \cdot f(L'_p) dL'_p$$

Symmetriebedingung: $q_{\text{agg}}(L_p, L'_p) = q_{\text{agg}}(L'_p, L_p)$

Mit $q_{\text{agg}}(\sqrt[3]{L_p^3 - L_p'^3}, L'_p) = 0$ für $L'_p > L_p$ kann der Integrationsbereich auf $[0, \infty]$ erweitert werden:

$$\sigma_{\text{agg}}^{+}(L_p) = \frac{1}{2} \cdot \int_0^{\infty} \left(\frac{L_p}{\sqrt[3]{L_p^3 - L_p'^3}} \right)^2 \cdot q_{\text{agg}}(\sqrt[3]{L_p^3 - L_p'^3}, L'_p) \cdot f(\sqrt[3]{L_p^3 - L_p'^3}) \cdot f(L'_p) dL'_p$$

IV.10 Bilanzierung Kristallisation



A: Komponente, die im Lösungsmittel B gelöst ist und auskristallisiert wird.

Beachte: Im Feststoff kann neben der Komponente A eventuell Lösungsmittel im Kristallgitter eingebunden sein.

a: Zahl an Molen des Lösungsmittels, die sich in einem Mol des gelösten Feststoffes zu einem Mol Hydrat verbinden.

Bilanz für die Gesamtmenge N_t

$$\frac{dN_t}{dt} = c_{L,in} \cdot F_{L,in} - c_{L,out} \cdot F_{L,out} - (1 + a) \cdot (n_{nuc} + n_g - n_{dis})$$

Komponentenbezogene molare Mengenbilanz

$$\frac{dN_A}{dt} = x_{A,in} \cdot c_{L,in} \cdot F_{L,in} - x_{A,out} \cdot c_{L,out} \cdot F_{L,out} - n_{nuc} - n_g + n_{dis} \quad \text{mit } x_A = \frac{N_A}{N_t}$$

Anfangsbedingungen: $N_t(t = 0) = N_{t,0} \quad N_A(t = 0) = N_{A,0}$

Volumen der kontinuierlichen Phase

$$V_L = \frac{N_t}{c_L} = N_t \cdot v_L^* = N_t \cdot (x_A \cdot v_A + (1 - x_A) \cdot v_B)$$

v_L^* ... molares Volumen der Mischung

v_A ... part. mol. Volumen von A

v_B ... part. mol. Volumen von B

oft wird für kontinuierliche Prozesse ein konstantes Gesamtvolumen angenommen:

$$V = V_L = V_S = \text{konstant (Zwangsbedingung)}$$

→ N_A, N_t können daher nicht unabhängig voneinander variieren

→ Verlust eines dynamischen Freiheitsgrades → Index wird um eins erhöht

Reduktion liefert: $N_t \frac{dx_A}{dt} = c_{L,in} \cdot F_{L,in} (x_{A,in} - x_A) - (1 - (1 - a)x_A) \cdot (n_{nuc} + n_g - n_{dis})$

$$\text{mit } x_A(t=0) = x_{A,0} = \frac{N_{A,0}}{N_{t,0}}$$

aus der Indexreduktion ergibt sich eine Bestimmungsgleichung für $F_{L,out}$ oder $F_{L,in}$:

$$0 = c_{L,in} F_{L,in} (x_{A,in} v_A + (1 - x_A) v_B) - F_{out} + F_{S,in} - F_{S,out} + \\ + (n_{nuc} + n_g - n_{dis}) \cdot \left(\frac{M_S}{\rho_S} - v_A - a \cdot v_B \right)$$

$F_{S,in}, F_{S,out}$ sind unbekannte Feststoffströme und müssen ermittelt werden.

$$F_{S,i} = k_V \cdot \int_0^{\infty} L_p^3 \cdot \dot{f}_i(L_p) \cdot V_R \, dL_p \quad \text{mit } i = in, out$$

$\dot{f}_i(L_p) \cdot V$... Partikelstromdicht von Partikeln der Länge L_p

Annahme (MSMPR):

$$\varepsilon_{s,out} = \varepsilon_s = \frac{V_S}{V} \quad \varepsilon \dots \text{Feststoffvolumenanteil}$$

$$\rightarrow \dot{f}_{out}(L_p) = \frac{F_{L,out}}{V_L} f(L_p) = \frac{F_{out}}{V} f(L_p)$$

gleiche Verweilzeit für alle Partikel

bei klassierendem Abzug

$$\dot{f}_{out}(L_p) = \underbrace{\varphi_{klass}(L_p)}_{\text{Klassierungsfunktion}} \cdot \frac{F_{out}}{V} f(L_p)$$

IV.11 Reduktion populationsdynamischer Modelle für die Kristallisation

Originalmodell = Populationsbilanz + Bilanz für kont. Phase
 \rightarrow partielles Integro-DGL-System

\downarrow Momentenmethode

reines ODE-System

Momentendefinition

$$M_k(t) = \int_0^{\infty} L_p^k \cdot f(L_p, t) \, dL_p \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Existenz dieser Momente ist durch Regularitätsbedingung sichergestellt
 Der Wertebereich der Momente ist wegen $f(L_p, t) \geq 0$ auf $M_k \geq 0$ beschränkt

Herleitung einer Gleichung für das k-te Moment

Populationsbilanz: $\frac{\partial f(L_p, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial L_p}(G \cdot f(L_p, t)) + \sigma$

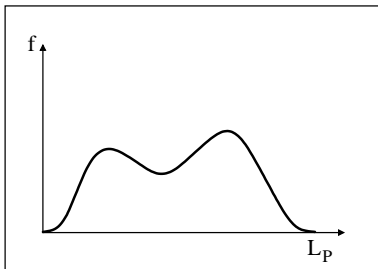
$$\frac{dM_k(t)}{dt} = \int_0^\infty L_p^k \cdot \frac{\partial f(L_p, t)}{\partial t} dL_p = \int_0^\infty L_p^k \cdot \left[-\frac{\partial}{\partial L_p}(G \cdot f(L_p, t)) + \sigma \right] dL_p$$

für reines Partikelwachstum gilt: $\frac{\partial f(L_p, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial L_p}(G \cdot f(L_p, t))$

wobei $G = G(L_p)$ größenabhängiges Wachstum

Randbedingung: $f(L_p = 0, t) = 0$

Regularitätsbedingung: $f(L_p \rightarrow \infty, t) = 0$



$$\frac{dM_0}{dt} = \int_0^\infty \frac{d}{dt} L_p^0 f(L_p, t) dL_p = \int_0^\infty \frac{d}{dt} L_p^0 \left[-\frac{\partial}{\partial L_p}(G \cdot f(L_p, t)) \right] dL_p = -\left[G \cdot f(L_p, t) \right]_0^\infty = 0$$

→ $\frac{dM_0}{dt} = 0$ d.h. die Gesamtzahl der Partikel im System ändert sich bei reinem Wachstum nicht

entsprechend gilt für höhere Momente:

$$\begin{aligned} \frac{dM_k(t)}{dt} &= \int_0^\infty L_p^k \cdot \left[-\frac{\partial}{\partial L_p}(G \cdot f(L_p, t)) \right] dL_p \\ &= -\left[L_p^k \cdot G \cdot f(L_p, t) \right]_0^\infty + k \cdot \int_0^\infty L_p^{k-1} \cdot G \cdot f(L_p, t) dL_p \\ &= 0 + k \cdot \int_0^\infty L_p^{k-1} \cdot G \cdot f(L_p, t) dL_p \end{aligned}$$

1. Fall: $G = \text{konstant}$ (konst. Wachstumsrate)

$$\frac{dM_k(t)}{dt} = k \cdot G \cdot \int_0^\infty L_p^{k-1} \cdot f(L_p, t) dL_p = k \cdot G \cdot M_{k-1}$$

geschlossenes Gleichungssystem für Momente $k = 0 \rightarrow k = 1 \rightarrow k = 2 \rightarrow \dots$

2. Fall: $G = p \cdot L_p$ (lineares Wachstum)

$$\frac{dM_k(t)}{dt} = k \cdot p \cdot \int_0^\infty L_p^k \cdot f(L_p, t) dL_p = k \cdot p \cdot M_k$$

ebenfalls geschlossen lösbar

3. Fall: $G = p \cdot L_p^2$ (nichtlineares Wachstum)

$$\frac{dM_0}{dt} = 0$$

$$\frac{dM_1}{dt} = p \cdot M_2$$

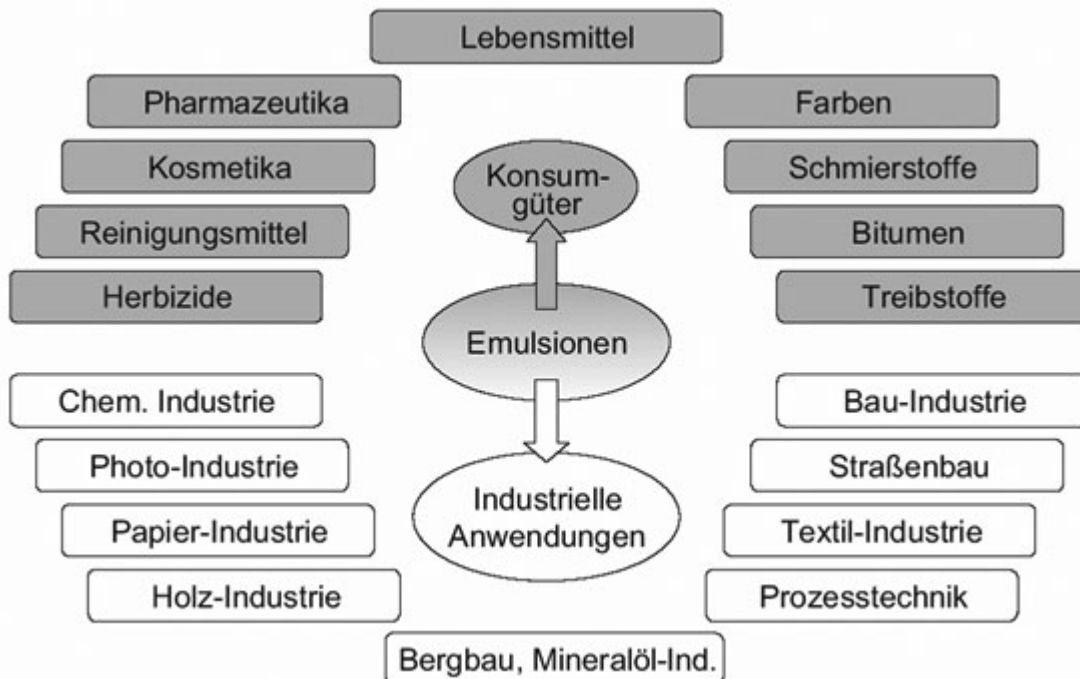
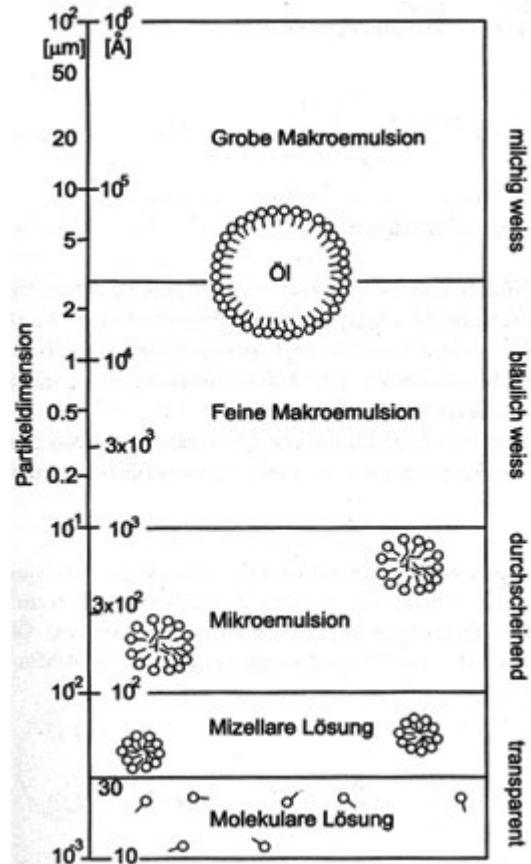
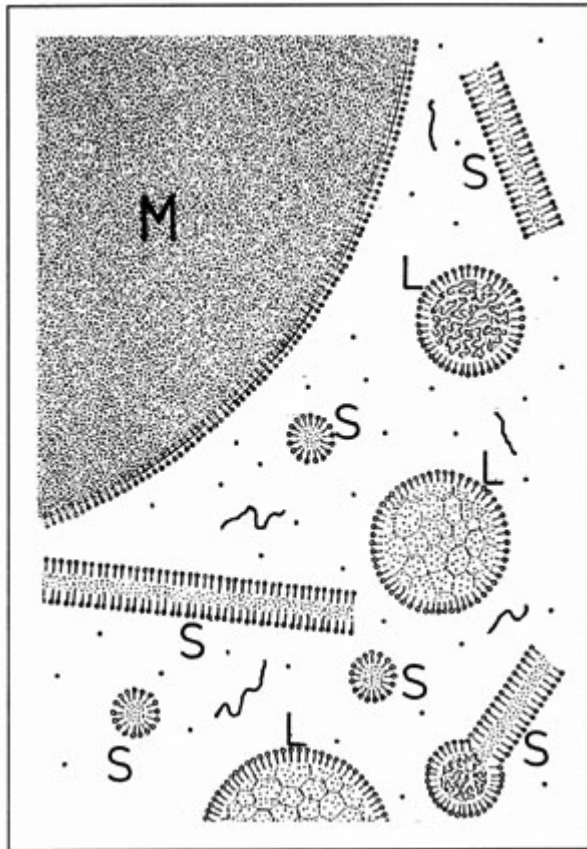
⋮

$$\frac{dM_k}{dt} = k \cdot p \cdot M_{k+1}$$

kein geschlossenes Gleichungssystem

V Emulsionsprozesse

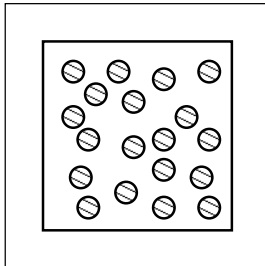
V.1 Einführung



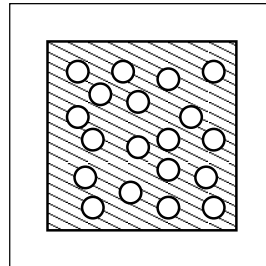
Grundbegriffe

Def. Emulsion: disperses Mehrphasensystem aus mindestens zwei ineinander unlöslichen Phasen, z.B. Wasser + Öl

Aufbau

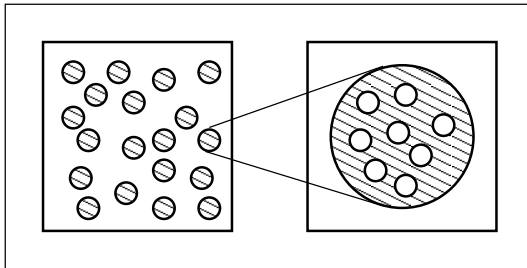


Öl in Wasser



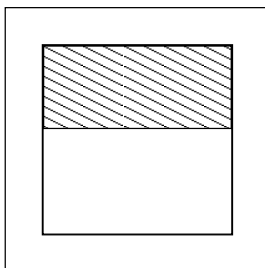
Wasser in Öl

multiple Emulsion

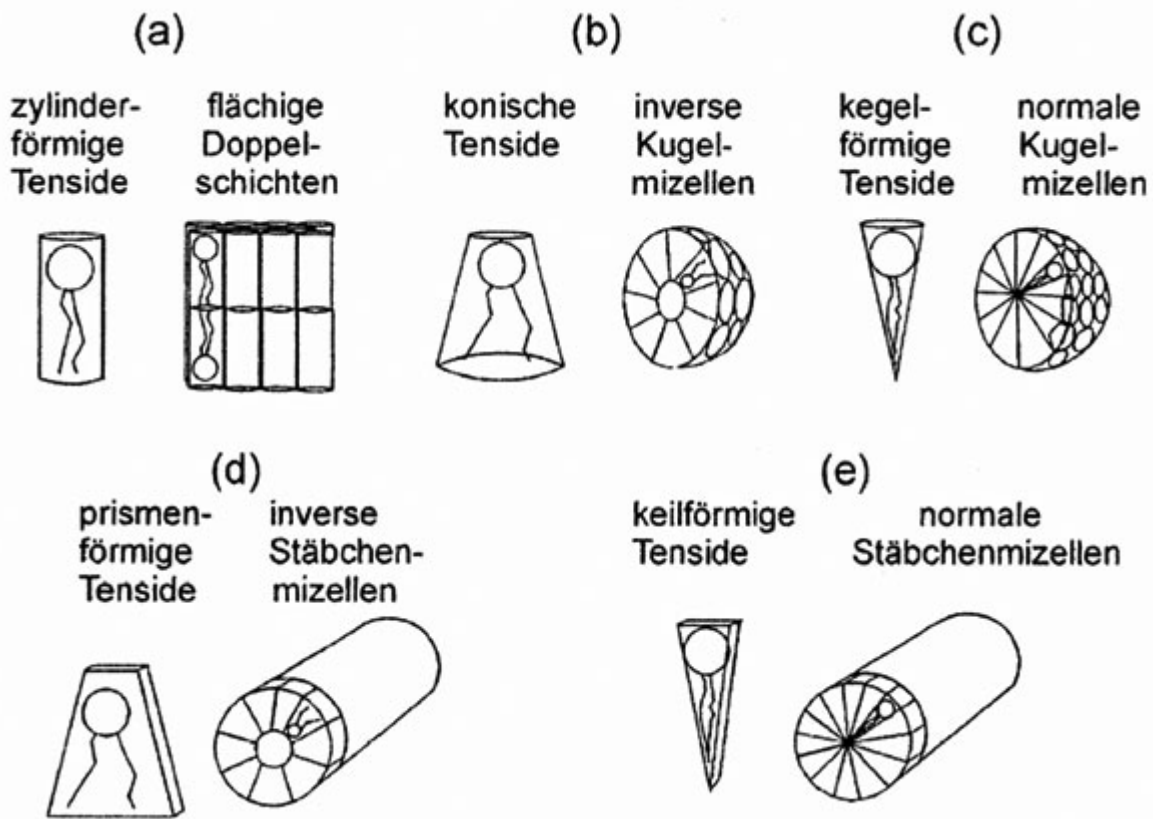


disperse Phase ist selbst Emulsion

Emulsionen sind thermodynamisch instabil, d.h. ohne Stabilisierung kommt es bei einem Wasser-Öl-System zur Tropfensedimentation, -aggregation und -koaleszenz bis hin zum „Brechen“ (vollständige Trennung der beiden Phasen) der Emulsion.



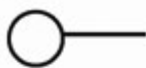
daher: Stabilisierung durch Zusatz von Hilfsstoffen



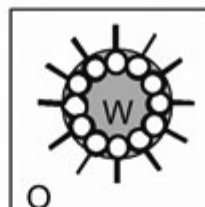
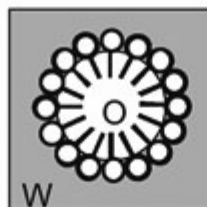
Stabilisierungsmechanismen

- elektrostatisch (bei ionischen Tensiden)
- sterisch, d.h. räumliche Distanz aufgrund der Ausmaße des Tensidmoleküls
- hydrodynamisch (durch Erhöhung der Viskosität)

Emulgatoren



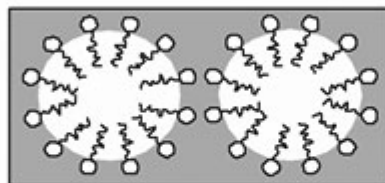
hydrophil lipophil



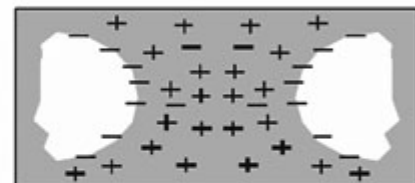
Stabilisatoren

erhöhen Viskosität der kont. Phase

Statische Stabilisierung:

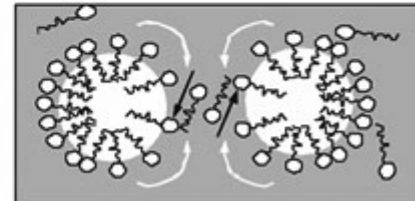
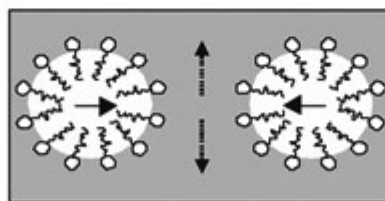


Sterische Barriere



Elektrostatische Barriere

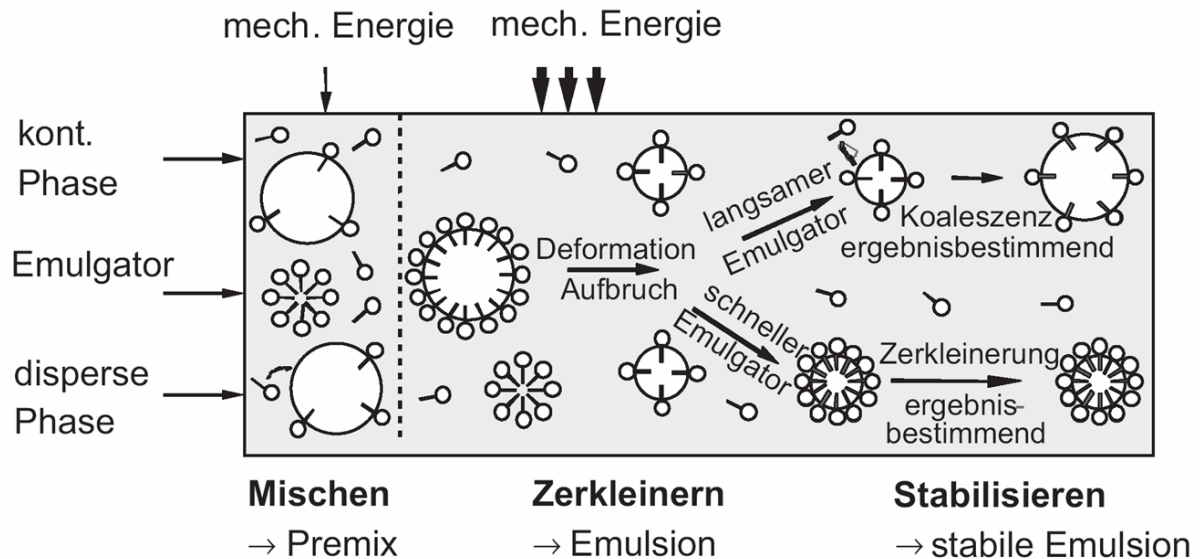
Dynamische Stabilisierung:



Drainage der Zwischelflüssigkeit Gibbs - Marangoni - Effekt

Grundlagen der Herstellung

- 1) Vormischen der einzelnen Komponenten zu einer grobdispersen Rohemulsion, meist durch Rühren
- 2) Feinemulgieren durch Tropfenaufbruch beim Überschreiten einer kritischen Deformation
- 3) Stabilisierung der neu entstandenen Phasengrenzfläche



V.2 Grundphänomene der Emulsions-Technologie

Koaleszenz

- Vereinigung von Tropfen, wobei diese ihre „Identität“ aufgeben
- wirkt der Zerteilung entgegen
- im Gleichgewicht von Koaleszenz und Zerteilung stellt sich eine bestimmte Tropfengrößenverteilung ein

Zerkleinerung (von Tropfen)

- $We > We_{crit}$ Weber-Zahl

$$We = \frac{\sigma}{p_c} \quad \sigma \dots \text{externe Spannung,} \quad p_c \dots \text{Kapillardruck}$$

$$p_c = \frac{4 \cdot \gamma}{x} \quad \gamma \dots \text{Grenzflächenspannung,} \quad x \dots \text{Tropfengröße}$$

- $t_{def} > t_{def,crit}$ Deformationszeit

$$t_{def} = \frac{\eta_d}{\sigma - p_c} \quad \eta_d \dots \text{dynamische Viskosität}$$

- Kraftübertragung erfolgt über die kontinuierliche Phase

Zerkleinerung in turbulenter Strömung

Mechanismus:

Zerkleinerung hauptsächlich aufgrund von Trägheitskräften, die durch den Zerfall der energiedissipierenden kleinsten Wirbel entstehen

Abschätzung der Tropfengröße:

$$x_{\max} \approx \rho_c^{-\frac{1}{3}} \cdot \gamma^{\frac{2}{3}} \cdot \rho_V^{-\frac{2}{3}} \text{ falls } \eta_d < 10 \text{ m Pa s}$$

ρ_c ... Dichte der kont. Phase $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$

ρ_V ... volumenmetrische Leistungsdichte $\left[\frac{\text{W}}{\text{m}^3} \right]$

$$x_{\max} \approx \rho_c^{-\frac{1}{3}} \cdot \eta_d^{\frac{2}{3}} \cdot \rho_V^{-\frac{1}{4}} \text{ falls } \eta_d \gg 10 \text{ m Pa s}$$

Diese Berechnungsgleichungen gelten für homogene isotrope Turbulenz

Deformationszeit in turbulenter Strömung:

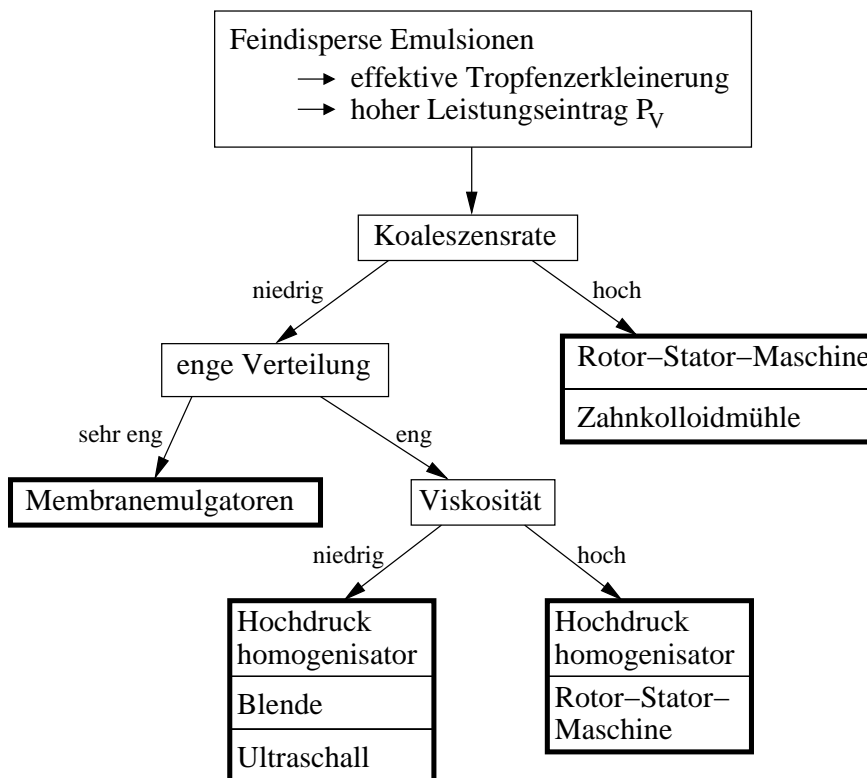
$$t_{\text{def}} = \frac{\eta_d}{\rho_c \cdot (u')^2 - p_c} = \frac{\eta_d}{C \cdot p_V^{\frac{2}{3}} \cdot x^{\frac{2}{3}} \cdot \rho^{\frac{1}{3}} - \frac{4\gamma}{x}}$$

u' ... turbulente Geschwindigkeitsschwankungen

C ... Maschinenkonstante

- Verweilzeiten in der zerkleinerungswirksamen Zone von Emulsionsmaschinen: $\approx 1 \dots 100 \text{ ms}$

Auswahlkriterien für Emulgiermaschinen



V.3 Beispiele von Tropfengrößenverteilungen

Ziel: Tavlarides → Tropfengrößenverteilung

Dispersionseigenschaften

- z.B. Tropfengröße(nverteilung)
- Stoffaustauschfläche
- Tropfenmischrate

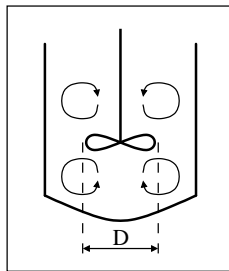
als Funktion von Prozessgrößen

- Rührrate
- Viskosität
- Oberflächenspannung
- Temperatur

Rührreaktor:

Drehzahl $\omega \approx 10000$

→ turbulentes Strömungsfeld



$$\text{für } Re_T = \frac{\omega \cdot D^2}{\nu_c} > 10^4$$

ν_c ... kinematische Viskosität

D ... Rührerdurchmesser

→ auf kleinen Längenskalen

- Kolmogorov-Theorie
- isotrope Turbulenz
- lokaler Energieeintrag ist wichtig

$$\varepsilon(z_1, z_2, z_3) = K(z_1, z_2, z_3) \cdot \omega^3 \cdot D^2$$

$$\varepsilon \dots \text{Energiedissipationsrate } [\varepsilon] = \frac{J}{kg \cdot s} = \frac{W}{kg}$$

$z_1, z_2, z_3 \dots$ Ortskoordinaten

- wenn Bruch / Koaleszenz langsam

→ dann mittlere Energiedissipationsrate für ganzen Kessel

- allgemein: B / K – Raten = $f_i(\varepsilon)$

V.4 Populationsbilanz

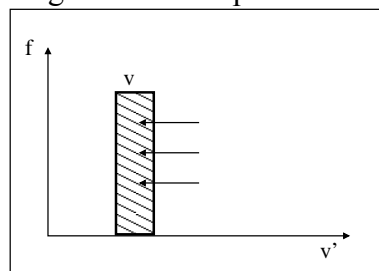
- betrachte:
- CSTR
 - isotherm
 - kein Stoffaustausch zw. kont. und disp. Phase
 - keine chem. Reaktion
 - bekannte Tropfengrößenverteilung im Zulauf
 - einheitlicher Hold-up durch Phasen im Rührkessel
 - homogene Dispersion der Tropfen im Kessel
(gilt nur bei langsam koaleszierenden Stoffsystemen)

$f(v, t)$... Anzahldichteverteilung der Tropfenvolumina

$N(t)$... Gesamtzahl der Tropfen

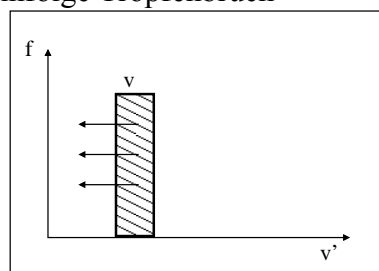
$$\frac{\partial}{\partial t}(N(t) \cdot f(v, t)) = + \int_v^{v_{\max}} \beta(v', v) \cdot v(v') \cdot g(v') \cdot N(t) \cdot f(v', t) dv'$$

Quelle aufgrund von Tropfenzerlegung / Bruch



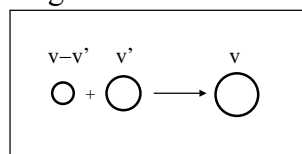
$$-g(v) \cdot N(t) \cdot f(v, t)$$

Senke infolge Tropfenbruch



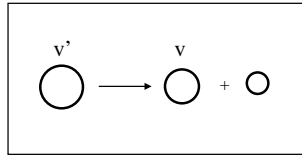
$$+ \int_0^{\frac{v}{2}} \lambda(v-v', v') \cdot h(v-v', v') \cdot N(t) \cdot f(v-v', v') \cdot N(t) \cdot f(v') dv'$$

Quelle aufgrund Koaleszens



$$-N(t) \cdot f(v, t) \cdot \int_0^{v_{\max}-v} \lambda(v, v') \cdot h(v, v') \cdot N(t) \cdot f(v, v') dv'$$

Senke aufgrund Koaleszens



$$+F_{in}(t) \cdot f(v, t) + F_{out}(t) \cdot f(v, t)$$

Zu- und Abflüsse

v ... Tropfenvolumina

$\beta(v', v)$... Verteilung der Tochtertropfen bei Bruch eines Tropfens des Volumens v'

$\nu(v')$... Zahl der Tropfen mit v' beim Bruch von Tropfen mit v

$g(v')$... Bruchfrequenz

$\lambda(v-v', v')$... Kollisionseffizienz zw. Tropfen mit $v-v'$ und v'

$h(v-v', v')$... Kollisionsfrequenz zw. Tropfen mit $v-v'$ und v'

V.5 Bestimmung relevanter Parameter

Bruchfrequenz: $g(v) = f(\text{Tropfengröße}$
 Oberflächenspannung
 Dichte
 Viskosität beider Phasen
 Hold-up beider Phasen
 lokale Energiedissipation)

Hold-up: molarer oder volumetrischer Anteil der Phasen,

$$\text{z.B. } \varepsilon_c = \frac{V_c}{V}, \quad \varepsilon_d = \frac{V_d}{V}, \quad \varepsilon_c + \varepsilon_d = 1$$

Tavlarides: $g(v) = \frac{1}{\tau_b} \cdot \left[\frac{\Delta N(v)}{N(v)} \right]$ τ_b ... Bruchzeit

Oberflächenspannung eines Tropfens... E_c

$$E = c_1 \cdot \sigma \cdot d^2$$

→ Anzahl der Tropfen mit einer kinetischen Energie $K > E_c \triangleq$ Anzahl von Wirbeln mit Geschwindigkeit größer als die Fluktuationsgeschwindigkeit

$$\int_{E_c}^{\infty} P(E) dE = \exp\left(-\frac{E_c}{\bar{E}}\right) = \frac{\Delta N(d)}{N(d)}$$

\bar{E} ... mittlere kinetische Energie der Wirbel
 ... mittlere kinetische Energie der Tropfen

$$\bar{E} = c_2 \cdot \rho \cdot d^3 \cdot u^2(d) \quad u^2(d) = c_3 \cdot \varepsilon^{\frac{2}{3}} \cdot \bar{d}^{-\frac{2}{3}}$$

Bruchzeit:

$$t_b = c_5 \cdot d^{\frac{2}{3}} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{3}}$$

$$g(v) = \frac{1}{\tau_b} \cdot \frac{\Delta N(v)}{N(v)} = k_1 \cdot v^{-\frac{2}{9}} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{3}} \cdot \exp\left(\frac{-k_2 \cdot \sigma}{\rho_d \cdot \varepsilon^{\frac{2}{3}} \cdot v^{\frac{5}{9}}}\right)$$

ρ_d ... Dichte der dispersen Phase

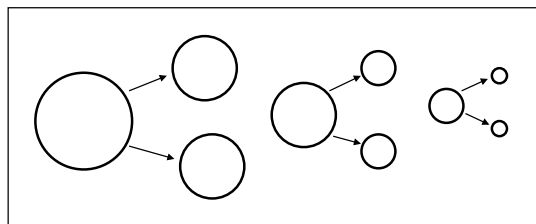
mit $\bar{\varepsilon} = k' \omega^3 D^2$

$$g(v) = C_1 \cdot v^{-\frac{2}{9}} \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \omega \cdot \exp\left(\frac{-C_2 \cdot \sigma}{\rho_d \cdot \sigma^{\frac{5}{9}} \cdot D^{\frac{4}{3}} \cdot \omega^2}\right)$$

Tochertropfenverteilung

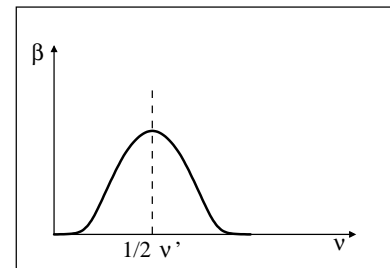
- experimentelle Bestimmung: optische Experimente,
Hochgeschwindigkeitskamera + Bildauswertung

- hier $\nu(v) = 2$ immer 2 Tropfen



$$\beta(v', v) = \frac{24}{v'} \cdot \exp\left[-4,5 \left(\frac{2v - v'}{v'}\right)^2\right]$$

- Achtung: negative Tropfenvolumina!



Koaleszenzrate

$$F(v, v') = \lambda(v, v') h(v, v') Nf(v) Nf(v')$$

binäre Koaleszenzrate

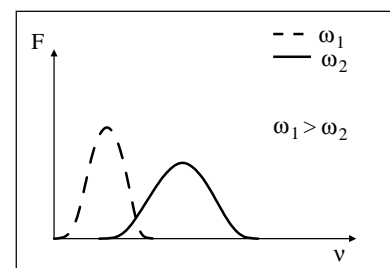
Boltzmann-Gastheorie

$$\begin{aligned} \text{Kollisionsrate} \quad & h(v, v') Nf(v) Nf(v') \\ & = C_3 (v^{\frac{2}{3}} + v'^{\frac{2}{3}}) \cdot (v^{\frac{2}{9}} + v'^{\frac{2}{9}}) \cdot \varepsilon^{\frac{1}{3}} \end{aligned}$$

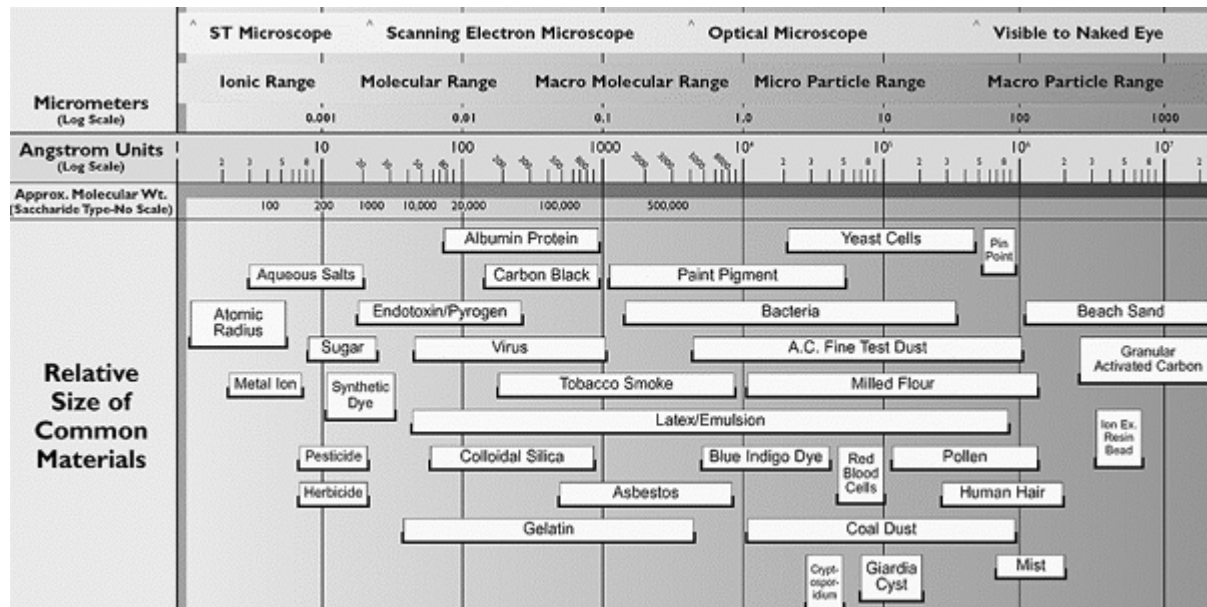
$$\cdot \exp\left(-\frac{k_4 \mu_c \rho_c \varepsilon}{\sigma^2 \left(\frac{v^{\frac{1}{3}} \cdot v'^{\frac{1}{3}}}{v^{\frac{1}{3}} + v'^{\frac{1}{3}}}\right)^4}\right) \cdot Nf(v) \cdot Nf(v')$$

mittlere Energiedissipation: $\bar{\varepsilon} \approx \varepsilon = k' \omega^3 D^2$

$$\rightarrow F(v, v') \sim \omega \cdot \exp(-C^\# \cdot \omega^3)$$



VI Messtechniken



VI.1 Photonenkorrelationsspektroskopie

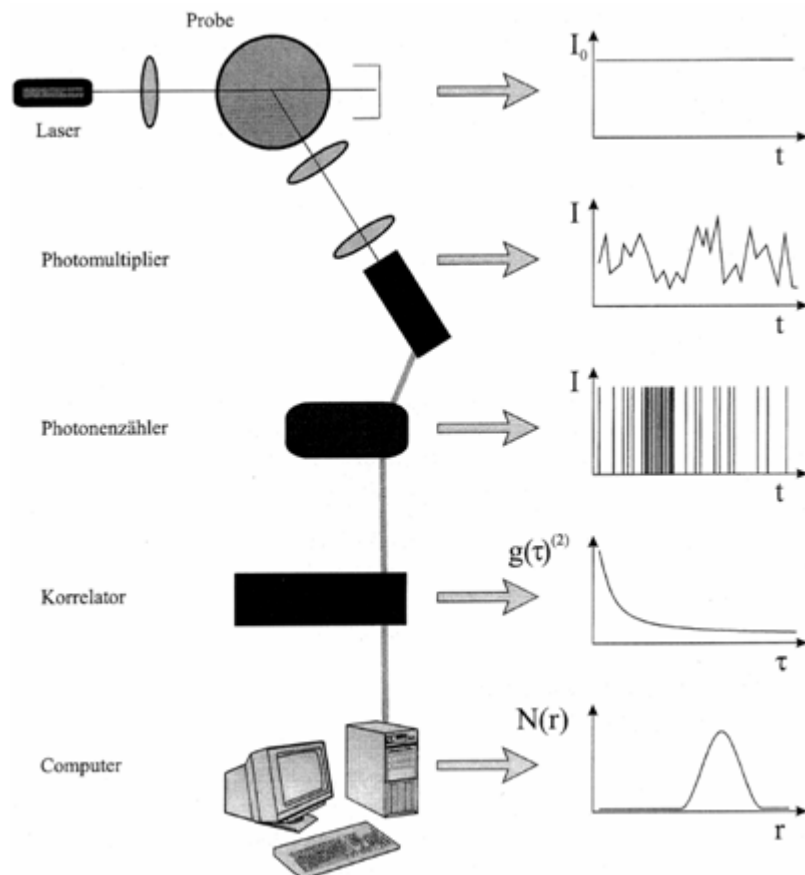


Abb.: Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) zur Teilchengrößenbestimmung

VI.2 Kraftfeldfraktionierung in der Zentrifuge

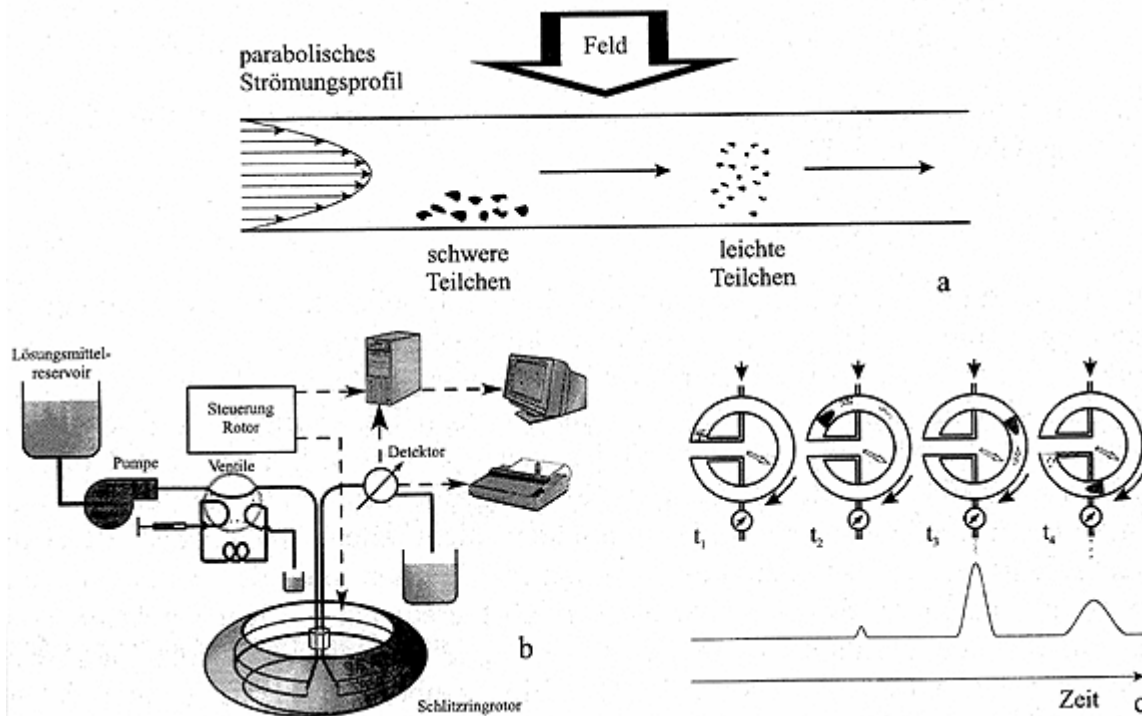
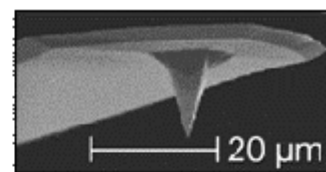
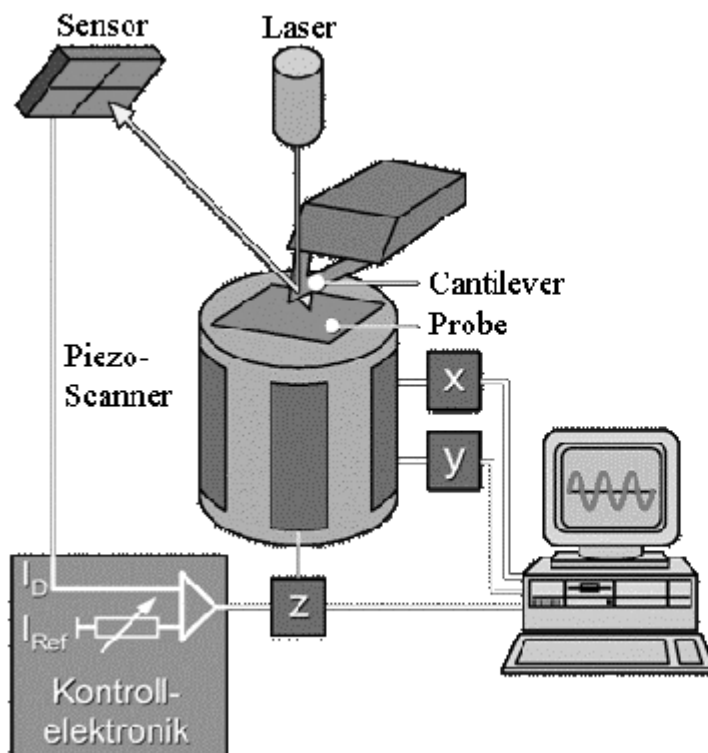


Abb.: Kraftfeldfraktionierung in der Zentrifuge (sedimentation field flow fractionation, Arner and Kirkland. 1992). **a** Prinzip, **b** Messanordnung, **c** Messvorgang. Zeitlicher Ablauf: t_1 Relaxationsperiode; t_2 Trägerflüssigkeit beginnt zu strömen; t_3, t_4 Eluierung der feinen und groben Teilchen. Computer zur Steuerung von Zentrifuge und Pumpe sowie zur Auswertung der Messdaten.

VI.3 Rasterkraftmikroskopie



SEM-Bild der AFM-Spitze

Schlüsselkomponenten

Piezoscanner
Genauigkeit unter 0,01 nm

Laseroptik:
Detektion der Cantilever-Auslenkung

Mikrostrukturierte Spitze:
Radius der Spitze bis < 5 nm

VI.4 Nanopartikelanalyse mittels Elektronenmikroskopie

