

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR GRENZFLÄCHEN- UND BIOVERFAHRENSTECHNIK IGB

BERICHTE AUS FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG NR. 046

Thomas Michael Gose

Analyse, Optimierung und Maßstabsübertragung der Herstellung und Aufarbeitung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln

FRAUNHOFER VERLAG

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB

Berichte aus Forschung und Entwicklung Nr. 046

Analyse, Optimierung und Maßstabsübertragung der Herstellung und Aufarbeitung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln

Thomas Michael Gose

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB Nobelstraße 12 70569 Stuttgart Telefon 0711 970-4000 Telefax 0711 970-4200 E-Mail info@igb.fraunhofer.de URL www.igb.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar. ISBN: 978-3-8396-0422-9

D 93

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2012

Druck: Mediendienstleistungen des Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by FRAUNHOFER VERLAG, 2012

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart Telefon 07 11 9 70-25 00 Telefax 07 11 9 70-25 08 E-Mail verlag@fraunhofer.de URL http://verlag.fraunhofer.de

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Analyse, Optimierung und Maßstabsübertragung der Herstellung und Aufarbeitung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

> vorgelegt von Thomas Michael Gose aus Erlangen

Hauptberichter: Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Hirth Prof. Dr.-Ing. habil. Steffen Schütz

Tag der mündlichen Prüfung: 27.04.2012

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik der Universität Stuttgart 2012

Meiner Familie gewidmet

"Das Ziel der Wissenschaft ist es immer gewesen, die Komplexität der Welt auf simple Regeln zu reduzieren."

Benoît Mandelbrot

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik der Universität Stuttgart in enger Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik.

Mein besonderer Dank gilt meinen beiden Mentoren Herrn Prof. Dr. rer. nat. Thomas Hirth und Herrn Prof. Dr. tech. Herwig Brunner für das entgegengebrachte Vertrauen, die gute Betreuung, die gewährten wissenschaftlichen Freiheiten und ihre Unterstützung.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Steffen Schütz möchte ich mich herzlich für die Übernahme des Mitberichts, das entgegengebrachte Vertrauen und seine Unterstützung bedanken.

Mein Dank gilt ferner allen den Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Grenzflächenverfahrenstechnik und des Fraunhofer-Instituts für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, die mich auf diesem Weg unterstützt, ermutigt und begleitet haben.

Herrn Dr. Achim Weber möchte ich danken für die Betreuung und vielfältige Unterstützung, Herrn PD Dr. Günter Tovar in gleicher Weise. Für die hilfreichen fachlichen Diskussionen, mitunter bis spät in den Abend, bedanke ich mich bei Frau Dr. Kirsten Borchers und Herrn Dr. Jürgen Riegler.

Melanie Dettling, Marion Herz und Maria Eberle danke ich für ihre Hilfsbereitschaft im Labor sowie Herrn Gerhard Gottschling und Herrn Walter Vogt für ihre Unterstützung im Bereich der Anlagenkonstruktion und MSR-Technik. Bei Frau Monika Riedl bedanke ich mich für die Anfertigung der REM-Aufnahmen.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben ebenfalls wesentlich die von mir betreuten Studenten Christiane Früh, Nadine Werchner, Andrea Stübler, Mario Wallisch und Matthias Stier beigetragen. Ihnen danke ich für ihr Engagement und die gute Arbeitsatmosphäre.

Zuletzt möchte ich meiner Familie und meiner Lebensgefährtin Daria für ihre Geduld und ihren Rückhalt danken, auf den ich mich stets verlassen konnte.

Zusammenfassung

Die Nanotechnologie gilt als eine der Zukunftstechnologien des 21. Jahrhunderts und hat in den vergangenen Jahren zu zahlreichen Anwendungen in der Optik, der Elektronik, der Energie- und Umwelttechnik, den Life-Sciences, der Chemie und den Materialwissenschaften geführt.¹ Nanopartikel mit spezifischen, charakteristischen Eigenschaften treffen in den genannten Bereichen auf ein breites Anwendungsfeld.

So sind beispielsweise für Anwendungen in den Life-Sciences Nanopartikel mit einer hohen Monodispersität und einer definierten, vorzugsweise sphärischen Partikelmorphologie sowie die Möglichkeit der gezielten Funktionalisierung der Oberfläche von wesentlicher Bedeutung. Sphärische Siliziumdioxid-Nanopartikel, nach der STÖBER-Methode² synthetisiert, sind aufgrund ihrer hohen Monodispersität und der großen Funktionalisierungsbandbreite prädestiniert, diesen Anforderungen zu entsprechen.

Mit der stetig zunehmenden Zahl an Anwendungen von Nanopartikeln gewinnen verfahrens- und produktionstechnische Aspekte nanoskaliger Partikel zunehmend an Bedeutung. Die schnelle Umsetzung der Forschungsergebnisse aus dem Labor- bis Technikumsmaßstab in den Produktionsmaßstab zählt zu den aktuellen Herausforderungen an die Verfahrenstechnik. Eine Schlüsselposition übernehmen hierbei die detaillierte Analyse und Optimierung sämtlicher Prozessabschnitte sowie der mit Blick auf die Übertragbarkeit der Ergebnisse für die Verfahrensentwicklung gewählte Anlagenmaßstab. Partikelherstellung und -aufarbeitung sind hier gleichermaßen wichtig, da beide Prozessabschnitte wesentlichen Einfluss auf die charakteristischen Partikeleigenschaften und somit die Anwendung nehmen.

Aufgrund des geringen benötigten Suspensionsvolumens ist der Labormaßstab für die Prozessentwicklung von nanopartikulären Produkten von besonderem Interesse. Allerdings bedingt dieser Vorteil auch eine Reihe von Nachteilen wie beispielsweise die gesicherte Maßstabsübertragung der Ergebnisse in den angestrebten Produktionsmaßstab. Wie die vorliegende Arbeit aufzeigt, kann dies jedoch durch den Einsatz einer gezielt dafür ausgelegten Forschungs- und Entwicklungsanlage im Miniplantmaßstab deutlich verbessert werden.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war daher die Analyse, Optimierung und Maßstabsübertragung des Herstellungs- und Aufarbeitungsprozesses von Siliziumdioxid-Nanopartikeln. Basis für diese Arbeiten war die Entwicklung, die Realisierung, die Erprobung und der Einsatz einer Forschungs- und Entwicklungsanlage in Miniplant-Technik, die derartige verfahrenstechnisch relevante Untersuchungen und Erkenntnisse ermöglicht. Die Arbeit beinhaltet drei Schwerpunkte, einen konzeptionell-konstruktiven Bereich, einen experimentellen Bereich und einen numerisch-simulativen Bereich.

Der erste Schwerpunkt umfasste die Konzeption, die Konstruktion und den Aufbau der Forschungsund Entwicklungsanlage, bestehend aus einem Doppel-Reaktorsystem mit Dosiereinrichtung im Miniplantmaßstab. Die Voraussetzungen für detaillierte Prozessbeobachtungs-, Analyse- und Optimierungsmöglichkeiten der Partikelherstellung und der Partikelaufarbeitung wurden durch die Integration leistungsfähiger *in-line*-Messtechnik, durch eine weitgehende Automatisierung und durch eine überlagerte rechnergestützte Prozessführung geschaffen. Ein unterbrechungsfreier Wechsel zwischen der Partikelherstellung und deren Aufarbeitung konnte durch Integration eines miniaturisierten Querstromdiafiltrationssystems in die Miniplant-Versuchsanlage erreicht werden.

Der zweite Schwerpunkt umfasste die experimentelle Untersuchung des Partikelherstellungs- und -aufarbeitungsprozesses unter Nutzung der realisierten Miniplant-Versuchsanlage. Die ausschlaggebenden Fragestellungen galten dabei stets dem erreichbaren Maß an Kontrolle bezüglich der Partikeleigenschaften sowie der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Reaktionsmaßstäbe. Aufgrund der Abhängigkeit der Partikelgröße von der gewählten Prozesstemperatur wurde diese bei den Untersuchungen mit Werten von 25 °C, 40 °C und 60 °C variiert. Zusätzlich wurde der Herstellungsprozess vergleichend in drei Reaktionsmaßstäben, dem 0,1L-Labormaßstab und den Miniplantmaßstäben von 1L und 5L untersucht. Eine detaillierte reaktionstechnische Prozessanalyse erfolgte einerseits für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit auf Basis des Partikelwachstums, andererseits für eine differenziertere Betrachtung der ablaufenden Reaktionen auf Basis von Leitfähigkeitsmessungen im Reaktionsmedium. Die Ergebnisse flossen unter anderem in ein vereinfachtes Reaktionsmodell ein, welches sich zur prädiktiven Approximation von Konzentrations-Zeit-Verläufen messtechnisch schwer zugänglicher Komponenten der Partikelherstellung eignet. Die hergestellten SiO₂-Nanopartikel zeichneten sich ausnahmslos durch hohe Sphärizität, sehr enge Größenverteilung und hohe kolloidale Stabilität aus. Das erreichte hohe Maß an Prozesskontrolle zeigte sich besonders in der Steuerbarkeit der Partikelgröße auf Basis der Prozesstemperatur sowie in der geringen batch-to-batch-Variation. Des Weiteren konnte in Untersuchungen zur Dosierposition im Reaktor gezeigt werden, dass der Dosierpunkt wesentlichen Einfluss auf den Prozess und somit auf die Partikelbildung hat. Im Bereich der Fällung³ und Kristallisation^{4,5} ist dies hinreichend bekannt, für die SiO₂-Partikelherstellung nach dem Sol-Gel-Prozess hingegen blieb dies bisher weitgehend unbeachtet.

Während die Querstromfiltration in weiten Anwendungsfeldern der Fest-Flüssig-Trennung zum Stand der Technik zählt, ist deren Einsatz für die Aufarbeitung von Nanopartikeln und eine Realisierung des Verfahrens im Miniplantmaßstab weit weniger verbreitet. Mit den experimentellen Untersuchungen zu Funktion und Leistungsvermögen des in die Miniplant-Versuchsanlage integrierten Querstromdiafiltrationssystems konnte dies gezeigt werden. Dabei galten die wesentlichen Fragen der apparativen Umsetzung des Verfahrens in der Miniplant-Versuchsanlage, der Entwicklung einer geeigneten Aufarbeitungsstrategie und einem Leistungsvergleich mit dem etablierten Verfahren. Ergebnis der durchgeführten experimentellen Prozessanalyse und -optimierung ist eine effiziente Aufarbeitungsstrategie für (Nano-)Partikelsuspensionen im Miniplantmaßstab und ein unterbrechungsfreier Wechsel zwischen Partikelherstellung und -aufarbeitung. Der Leistungs- und Qualitätsvergleich zwischen der etablierten Aufarbeitungsmethode (Zentrifugation und Dialyse) und der realisierten Methode wies für die Querstromdiafiltration wesentliche Vorteile hinsichtlich Prozesszeit, Reinstwasserbedarf und Erhalt der charakteristischen Partikelmerkmale auf.

Die experimentellen Untersuchungen zur Maßstabsübertragung der Partikelherstellung zeigten im Übertragungsschritt vom 1L- zum 5L-Miniplantreaktor eine ausgesprochen gute Vergleichbarkeit der Partikelendgrößen und der Prozessverläufe. Das eingesetzte Übertragungskriterium der "gleichen Rührerumfangsgeschwindigkeit" konnte somit in seiner Anwendbarkeit für diesen Übertragungsschritt bestätigt werden. In der Maßstabsübertragung aus dem 0,1L-Labormaßstab in den 1L-Miniplantmaßstab wurde deutlich, dass keine Vergleichbarkeit der Prozesse bestand und die Partikelgrößen sich signifikant unterschieden.

Infolgedessen konzentrierte sich der dritte Schwerpunkt der Arbeit auf einen Vergleich zwischen dem 0,1L-Laborreaktor und dem 1L-Miniplantreaktor bezüglich der Strömungsfelder sowie der Kennzahlen des Rühr- und Mischprozesses unter Anwendung von Methoden der numerischen Strömungsmechanik. Deutliche Unterschiede in Strömungsfeldern und Kennzahlen konnten im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Reaktoreinbauten zurückgeführt werden. Alternativ zu einer geometrischen Anpassung der Reaktoreinbauten, die für den 0,1L-Laborreaktor aus konstruktiven Gründen praktisch ausschied, konnte auf Basis des Übertragungskriteriums der "gleichen volumenbezogenen Rührleistung" eine simulative Bestimmung der erforderlichen Prozessparameter für vergleichbare Prozessbedingungen erreicht werden.

Der bevorzugte Einsatz des Labormaßstabs für die Verfahrensentwicklung entspricht dem allgemeinen Trend der fortschreitenden Miniaturisierung in der Verfahrensentwicklung. Dies ist jedoch in Abhängigkeit des jeweiligen Zielprozesses stets kritisch zu hinterfragen. Miniatur-Reaktoren im Labormaßstab, wie sie in der vorliegenden Arbeit zu Vergleichszwecken eingesetzt wurden, offenbarten deutliche Defizite in dem erreichbaren Automatisierungsgrad, den geringen prozessanalytischen Möglichkeiten und der begrenzten Aussagekraft bezüglich der Maßstabsübertragung. Der Miniplantmaßstab bietet hingegen, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt, die Möglichkeit in Ansatzgrößen nahe dem Labormaßstab detaillierte Prozessanalysen und Prozessoptimierungen durchzuführen und gleichzeitig eine aussagekräftige Datenbasis für die Maßstabsübertragung zu generieren.

Summary

Nanotechnology is considered to be one of the next generation technologies and has been leading to numerous applications in the field of optics, electronics, energy- and environmental-technology, life sciences, chemistry and material science.¹ Nanoparticles, having specific characteristics, encounter a broad field of application in the aforementioned areas.

As for applications in life sciences, highly monodisperse nanoparticles with a well defined preferably spherical morphology and the possibility to deliberately modify the particles' surface are of significant importance. Spherical siliciumdioxid-nanoparticles synthesised by the STÖBER-approach² are ideally suited to fulfil this requirements, due to their narrow size distribution and surface modification spectrum.

While the number of applications of nanoparticles continuously rises, the technical aspects of processing and production are of increasing significance. The rapid implementation of findings from the laboratory scale into the production scale is one of the prevailing challenges in process engineering. In order to achieve this, pivotal positions are the detailed analysis and optimisation of all process steps as well as the selected scale for the process development. Particle synthesis and downstream processing are of equal importance due to the fact that both process steps significantly influence the characteristics of the particles and therefore the application.

Due to the necessary slurry volume being very low the laboratory scale is of special interest for the process development of particle products on the nanoscale. But this benefit also entails a number of disadvantages, for example a reliable process scale-up. As the present thesis points out this can be considerably improved by utilising a custom-tailored research and development plant on a miniplant scale.

The objective of the present thesis was therefore the analysis, optimisation and scale-up of the synthesis and downstream processing of siliciumdioxid-nanoparticles. This objective rendered the necessity to develop, realise, prove and utilise a process plant on miniplant scale which facilitates the accomplishment of such investigations. The thesis implies the three key aspects as follows.

The first key aspect encompassed the conception, the construction and the buildup of the research and development plant which, is composed of a twin reactor system and a metering device on miniplant scale. In order to facilitate a detailed process monitoring, analysis and optimisation of both the particle synthesis and downstream processing, high-performance in-line measuring techniques as well as an extensive process automation were implemented. Due to the integration of a miniaturised cross-flow diafiltration unit, the switching between particle synthesis and downstream processing could be achieved without interruption.

The second key aspect compromised the experimental investigation of the particle synthesis and downstream processing by utilising the aforementioned miniplant. The key issues were the achievable amount of control with respect to the characteristics of the particles and the scale-up of the findings to further reaction scales. Due to the particle size being dependent on the reaction temperature, it was varied at values of 25 °C, 40 °C and 60 °C. In addition the particle synthesis was compared at three reaction scales: the laboratory scale with 0,1 L in volume and the miniplant scale with 1L and 5L respectively. A detailed analysis of the reaction kinetics was carried out, on the one hand regarding the overall reaction rate by analysing the particle growth and on the other hand a refined monitoring of the underlying chemical reactions which was realised by conductometric measurements. The results were also used in an idealised reaction model, enabling the approximation of time-dependent concentration gradients of reaction components which are difficult to access. All of the synthesised SiO₂-nanoparticles were characterised by a highly spherical structure, a very narrow size distribution and high colloidal stability. Especially the control of the final particle size based on the process temperature and a minor batch-to-batch variation illustrated the high extent achieved by process control. In addition, investigations on the dosing position within the reactor gave evidence that the dosing point has a vial impact on the nucleation and therefore the whole particle synthesis. This is fairly known in precipitation³ and crystallisation^{4,5}, while with respect to the SiO₂-particle synthesis by an sol-gel-route it seemed to be rather disregarded.

While cross-flow filtration is state of the art in several fields of solid liquid filtration its application to downstream process nanoparticles and their implementation on the miniplant scale is less common. This could be proved in principle by the experimental investigations regarding the functionality and the capability of the integrated cross-flow diafiltration unit. Hereby pivotal issues were the implementation of the unit operation on the miniplant scale, as were the development of an appropriate downstream processing strategy and a comparison to the established downstream processing strategy. The result of the conducted experimental process analysis and optimisation is both an efficient downstream processing strategy for nanoparticles on the miniplant scale and a direct combination of particle synthesis and downstream processing. The comparison of the established downstream processing strategy (centrifugation and dialysis) with the implemented method pointed out some substantial advantages for the cross-flow diafiltration with respect to process duration, water consumption and the preservation of the particle characteristics.

The experimental investigations concerning the scale-up of the particle synthesis from 1L to 5L on the miniplant scale indicated an exceptionally good agreement in particle sizes and process monitoring data. The applicability of the selected scale-up criteria of equal circumferential speed could therefore be confirmed. Contrastingly the scale-up form the 0,1L laboratory scale to the 1L in the miniplant scale revealed only an insufficient comparability with regard to the process monitoring data and particle sizes.

Consequently the third key aspect focused on a comparison between the 0.1L laboratory reactor and 1L miniplant reactor concerning the flow pattern and identification numbers of the mixing process

by using computational fluid dynamics (CFD). The significant differences in both the flow patterns and identification numbers which were found could basically be reduced to differences in the reactor installations. From a constructive point of view, a geometrical adaptation of the reactor installations for the 0,1 L laboratory reactor was impracticable. Therefore a numerical approach with the same volume-specific power input as an alternative scale-up criteria was successfully utilised to determine comparable process conditions.

The preferred utilisation of the laboratory scale in process development is in accordance with a proceeding miniaturisation in process development in general. Depending on the target process the choice of the development scale should be scrutinised. Miniaturised laboratory scale reactors being utilised by the present thesis on a comparative basis revealed deficits with respect to the achievable degree of automation, the low process-analytical possibilities and the limited conclusiveness for scale-up. Whereas the miniplant scale enables, as pointed out, both a detailed process analysis and optimisation as well as the generation of a reliable basis for process scaling.

Inhaltsverzeichnis

Ał	Abbildungsverzeichnis X			XVIII	
Ta	abelle	enverze	eichnis		XXII
1	Einl	eitung			1
	1.1	Einleit	ung und N	Motivation	. 1
	1.2	Ziel de	er Arbeit		. 3
2	The	orie ur	nd Grund	llagen	5
	2.1	Herste	ellung von	Siliziumdioxid-Partikeln auf Basis des Sol-Gel-Prozesses	. 5
		2.1.1	Der Sol-	Gel-Prozess	. 5
		2.1.2	Stöber	R-Methode zur Herstellung von SiO ₂ -Partikeln	. 6
			2.1.2.1	Reaktionsschema der STÖBER-Methode	. 6
			2.1.2.2	Partikelbildung und Partikelwachstum	. 7
			2.1.2.3	Einflussfaktoren des Partikelherstellungsprozesses	. 9
	2.2	Misch	prozesse ir	n Rührkesselreaktoren	. 11
		2.2.1	Mischpro	ozesse	. 11
		2.2.2	Rührkess	selreaktoren	. 11
	2.3	Memb	ranfiltratio	on	. 14
		2.3.1	Membra	nmaterialien	. 15
		2.3.2	Prozessf	ührung und Modulkonfigurationen in der Mikro- und Ultrafiltration	. 15
		2.3.3	Einsatzb	ereiche der Querstromfiltration	. 16
		2.3.4	Auslegur	ng von Querstromfiltrationsprozessen	. 17
	2.4	Minipl	ant-Techn	nik	. 18
	2.5	Nume	rische Strö	ömungsmechanik	. 19
3	Mat	erial u	nd Meth	oden	22
	3.1	Metho	den zur H	lerstellung und Aufarbeitung von	
		Siliziu	mdioxid-N	anopartikeln	. 22
		3.1.1	Partikelh	nerstellung	. 22
			3.1.1.1	Auswahl der Vorlagenreihenfolge der Reaktionsedukte	. 22
			3.1.1.2	Auswahl des Prozesspunktes	. 23
			3.1.1.3	Prozessschritte der Partikelherstellung in den eingesetzten Ansatz	-
				maßstäben	. 24

			3.1.1.4 Partikelherstellung im 0,1 L-Labormaßstab	26
			3.1.1.5 Partikelherstellung im 1 L- und 5 L-Miniplantmaßstab	28
		3.1.2	Partikelaufarbeitung durch Querstromdiafiltration	31
	3.2	Verfah	ren zur Partikelcharakterisierung	35
		3.2.1	Dynamische Lichtstreuung	35
		3.2.2	Rasterelektronenmikroskopie	39
		3.2.3	ζ -Potential	40
		3.2.4	Gravimetrie	42
	3.3	Verfah	ren zur Bestimmung von Stoffdaten	42
		3.3.1	Viskosimetrie	42
		3.3.2	Volumetrie	43
	3.4	Metho	de zur Bestimmung des Partikelwachstums mittels dynamischer Lichtstreuung	44
		3.4.1	Datenerfassung	44
		3.4.2	Datenauswertung	45
	3.5	Metho	de zur konduktometrischen Bestimmung von Hydrolyse und Kondensation	50
		3.5.1	Datenerfassung	50
		3.5.2	Datenauswertung	50
	3.6	Verwer	ndete Simulationssoftware und Methodik	54
	_		und Diskussion	67
4	Erge	ebnisse		57
4	Erge 4.1	e bnisse Anford	erungen an das Anlagenkonzept	57
4	Erge 4.1 4.2	e bnisse Anford Anlage	erungen an das Anlagenkonzept	57 59
4	Erge 4.1 4.2	Anford Anlage 4.2.1	erungen an das Anlagenkonzept	57 59 61
4	Erge 4.1 4.2	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2	erungen an das Anlagenkonzept	57 59 61 76
4	Erge 4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike	erungen an das Anlagenkonzept	57 59 61 76 82
4	Erge 4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1	und Diskussion erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung Iherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung	57 59 61 76 82 82
4	Erge 4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1	und Diskussion erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung elherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1	57 59 61 76 82 82 82
4	4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1	und Diskussion erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung Iherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2	57 59 61 76 82 82 82 82 85
4	4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1 4.3.2	und Diskussion erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung elherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums Partikelherstellung im Labor- und Miniplantmaßstab	57 59 61 76 82 82 82 82 82 85 87
4	Erge 4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1	und Diskussion erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung Prozessleittechnik und Prozessregelung Elherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums Partikelherstellung im Labor- und Miniplantmaßstab 4.3.2.1 Übersicht der Versuchsreihen und Ziele	57 59 61 76 82 82 82 82 82 85 87
4	Erge 4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1	und Diskussion erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung elherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums Partikelherstellung im Labor- und Miniplantmaßstab 4.3.2.1 Übersicht der Versuchsreihen und Ziele 4.3.2.2	57 59 61 76 82 82 82 82 82 85 87 87 88
4	4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1	erungen an das Anlagenkonzept erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung elherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums Partikelherstellung im Labor- und Miniplantmaßstab 4.3.2.1 Übersicht der Versuchsreihen und Ziele 4.3.2.3 Partikelherstellung im 0,1L-Labormaßstab	57 59 61 76 82 82 82 82 85 87 87 88 89
4	4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1 4.3.2	erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung elherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums Partikelherstellung im Labor- und Miniplantmaßstab 4.3.2.1 Übersicht der Versuchsreihen und Ziele 4.3.2.3 Partikelherstellung im 0,1 L-Labormaßstab 4.3.2.4	57 59 61 76 82 82 82 82 82 85 87 87 88 89 93
4	Erge 4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1 4.3.2	erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung elherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums Partikelherstellung im Labor- und Miniplantmaßstab 4.3.2.1 Übersicht der Versuchsreihen und Ziele 4.3.2.3 Partikelherstellung im 0,1L-Labormaßstab 4.3.2.4 Partikelherstellung im 1L-Miniplantmaßstab	57 59 61 76 82 82 82 82 82 85 87 87 87 88 89 93 96
4	Erge 4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1 4.3.2	erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung eiherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums 4.3.2.1 Übersicht der Versuchsreihen und Ziele 4.3.2.2 Stoffdatenbestimmung 4.3.2.4 Partikelherstellung im 1L-Miniplantmaßstab 4.3.2.5 Partikelherstellung im 5L-Miniplantmaßstab Vergleich der Reaktionsmaßstäbe	57 59 61 76 82 82 82 82 82 85 87 87 87 88 89 93 96 98
4	Erge 4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1 4.3.2	erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung elherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums Partikelherstellung im Labor- und Miniplantmaßstab 4.3.2.1 Übersicht der Versuchsreihen und Ziele 4.3.2.3 Partikelherstellung im 0,1L-Labormaßstab 4.3.2.4 Partikelherstellung im 1L-Miniplantmaßstab 4.3.2.5 Partikelherstellung im 5L-Miniplantmaßstab 4.3.2.1 Kontrolle der Partikelgröße	57 59 61 76 82 82 82 82 82 85 87 87 87 88 89 93 96 98 98
4	Erge 4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1 4.3.2	erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung elherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums 4.3.2.1 Übersicht der Versuchsreihen und Ziele 4.3.2.2 Stoffdatenbestimmung 4.3.2.3 Partikelherstellung im 0,1 L-Labormaßstab 4.3.2.5 Partikelherstellung im 5 L-Miniplantmaßstab Vergleich der Reaktionsmaßstäbe 4.3.3.1 Kontrolle der Partikelgröße 4.3.3.2 Ergebnisse der reaktionskinetischen Untersuchung	57 59 61 76 82 82 82 82 82 85 87 87 87 88 89 93 96 98 98 100
4	4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1 4.3.2	erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung elherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums 9artikelherstellung im Labor- und Miniplantmaßstab	57 59 61 76 82 82 82 82 82 82 82 82 87 87 87 87 87 88 89 93 96 98 98 100 112
4	4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1 4.3.2 4.3.3	erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung eiherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums Partikelherstellung im Labor- und Miniplantmaßstab 4.3.2.1 Übersicht der Versuchsreihen und Ziele 4.3.2.3 Partikelherstellung im 0,1 L-Labormaßstab 4.3.2.4 Partikelherstellung im 1 1_Miniplantmaßstab 4.3.2.5 Partikelherstellung im 5L-Miniplantmaßstab 4.3.2.6 Vergleich der Reaktionsmaßstäbe 4.3.3.1 Kontrolle der Partikelgröße 4.3.3.2 Ergebnisse der reaktionskinetischen Untersuchung 4.3.3.3 Bewertung des Übertragungskriteriums Einfluss des Dosierpunktes auf die Partikelherstellung	57 59 61 76 82 82 82 82 82 85 87 87 87 87 88 89 93 93 96 98 98 100 112 116
4	Erge 4.1 4.2 4.3	Anford Anlage 4.2.1 4.2.2 Partike 4.3.1 4.3.2 4.3.3	erungen an das Anlagenkonzept enentwicklung und -realisierung Anlagenkomponenten und Prozessanalytik Prozessleittechnik und Prozessregelung eiherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung 4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe 4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums Partikelherstellung im Labor- und Miniplantmaßstab	57 59 61 76 82 82 82 82 82 85 87 87 87 87 88 89 93 96 98 98 100 112 116

		4.4.1	Numerische Untersuchungen zum Übertragungskriterium	
			$w_u = idem $	121
		4.4.2	Numerische Untersuchungen zum Übertragungskriterium	
			$P_{V} = idem \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $	129
	4.5	Partike	elaufarbeitung im Miniplantmaßstab	132
		4.5.1	Membranauswahl und Charakterisierung des Querstrommoduls	133
		4.5.2	Partikelaufarbeitung durch Querstromdiafiltration	135
		4.5.3	$\label{eq:Vergleich} Vergleich \ von \ etablierter \ und \ realisierter \ Aufarbeitungsmethode \ \ . \ . \ . \ .$	142
_	_			
5	Zus	ammer	itassung und Ausblick	145
	5.1	Zusam	menfassung	145
	5.2	Ausblie	sk	147

Anhang

Α		149
A.1	Verwendete Chemikalien	149
A.2	Stoffdaten	149
A.3	Modellkonstanten	150
A.4	Variation des numerischen Berechnungsgitters	150
Literatı	urverzeichnis	151
Erklärung 1		

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung zur Struktur der Arbeit	3
2.1	Wachstumsvorgänge bei säurekatalysierter und basenkatalysierter Umsetzung von Si-Präkursoren	7
2.2	Klassisches Nukleations- und Wachstumsmodell monodisperser Partikel nach LaMer	0
2.3	Einflussfaktoren der STÖBER-Methode bezüglich der Partikelgröße und Größenver-	0
2.4	teilung	9
	mit Klöpperboden	12
2.5	Einsatzbereiche druckgetriebener Membranfiltrationsverfahren	14
2.6	Schematische Darstellung eines Durchströmungsfilters	16
3.1	Schema der Partikelherstellung in der Prozessregelung	25
3.2	Schematischer Aufbau des eingesetzten Parallelreaktionssystems	26
3.3	Photographie des eingesetzten Parallelreaktionssystems	27
3.4	Schema der Partikelaufarbeitung in der Prozessregelung	31
3.5	Schematischer Aufbau eines DLS-Messgerätes mit heterodyner Strahlführung	36
3.6	Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht	40
3.7	Volumenbezogene mittlere Partikelgröße in Abhängigkeit der Reaktionszeit	45
3.8	Überprüfung der Reaktionsordnung durch lineare Parameterschätzung	48
3.9	Ergebnis der nichtlinearen Parameterschätzung	49
3.10	Relative Leitfähigkeitsänderung in Abhängigkeit der Reaktionszeit	51
3.11	Vergleichende Darstellung der Ergebnisse a) mit und b) ohne vorgeschaltete Basisli-	
	nienkorrektur nach erfolgter Anpassung mittels nichtlinearer Parameterschätzung	54
4.1	Schematische Darstellung der Kommunikationsschnittstellen	59
4.2	3D-CAD-Modell der Versuchsanlage im Miniplantmaßstab	61
4.3	Schematischer Aufbau der Dosiereinrichtung	63
4.4	3D-CAD-Modell und Fließschema der integrierten Partikelaufarbeitung	66
4.5	Ergebnisse der FODLS-Messparameteroptimierung	70
4.6	Ausgewählte Messpositionen im Reaktor	71
4.7	Photographie der Versuchsanlage	73

4.8	RI-Fließbildschema der Versuchsanlage in der Anschlusskonfiguration für die Parti-	
	kelherstellung	74
4.9	RI-Fließbildschema der Versuchsanlage in der Anschlusskonfiguration für die Parti-	
	kelaufarbeitung	75
4.10	Prozessleittechnik der Miniplant-Versuchsanlage	76
4.11	Struktur des entwickelten Hauptprogramms mit Kommunikationsfluss	78
4.12	Zustandsdiagramm eines einfachen Syntheseprozesses als endlicher Automat \ldots .	80
4.13	Dimensionsbezeichnungen und geometrische Verhältnisse im Rührkesselreaktor	84
4.14	eq:PENNY-Diagramm: Volumenbezogene spezifische Rührleistung in Abhängigkeit des	
	volumetrischen Maßstabsübertragungsfaktors	86
4.15	Übersicht der Versuchsreihen mit Zielsetzung und verwendeter Methode	87
4.16	Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität und des Brechungsindex der	
	Reaktionsvorlage	88
4.17	Volumenbezogene mittlere Partikelgröße in Abhängigkeit der Reaktionszeit und Re-	
	aktionstemperatur im 0,1 L-Labormaßstab	89
4.18	Gegenüberstellung von Partikelgrößenverteilungen und REM-Aufnahmen im 0,1 L-	
	Reaktionsmaßstab in Abhängigkeit der Prozesstemperatur	92
4.19	Konfidenzbereichs-Darstellung der Partikelgrößenbestimmung mittels automatisierter	
	<i>in-line</i> -Prozessanalytik	94
4.20	Volumenbezogene mittlere Partikelgröße in Abhängigkeit der Reaktionszeit und Re-	
	aktionstemperatur im 1 L-Miniplantmaßstab	94
4.21	Gegenüberstellung von Partikelgrößenverteilungen und REM-Aufnahmen im 1L-	
	Reaktionsmaßstab in Abhängigkeit der Prozesstemperatur	95
4.22	Volumenbezogene mittlere Partikelgröße in Abhängigkeit der Reaktionszeit und Re-	
	aktionstemperatur im 5 L-Miniplantmaßstab	96
4.23	Gegenüberstellung von Partikelgrößenverteilungen und REM-Aufnahmen im 5L-	
	Reaktionsmaßstab in Abhängigkeit der Prozesstemperatur	97
4.24	Temperaturabhängigkeit der volumenbezogenen mittleren Partikelendgröße in den	
	untersuchten Reaktionsmaßstäben	99
4.25	Zeiträume zum Erreichen von 95% der volumenbezogenen Partikelendgröße in Ab-	
	hängigkeit der Prozesstemperatur für die untersuchten Reaktionsmaßstäbe	100
4.26	FODLS-basierte Geschwindigkeitskonstanten und Temperaturabhängigkeit $k(T)$ der	
	Hydrolysereaktion im Labormaßstab	101
4.27	FODLS-basierte Geschwindigkeitskonstanten und Temperaturabhängigkeit $k(T)$ der	
	Hydrolysereaktion im Miniplantmaßstab	102
4.28	Leitfähigkeitsverläufe bei der Partikelherstellung über der Reaktionszeit in Abhängig-	
	keit der Reaktionstemperatur	104
4.29	Leitfähigkeitbasierte Geschwindigkeitskonstanten und Temperaturabhängigkeit $k(T)$	
	der Hydrolysereaktion	105
4.30	Leitfähigkeitbasierte Geschwindigkeitskonstanten und Temperaturabhängigkeit $k(T)$	
	der Kondensationsreaktion	106

4.31	$Gegen \ddot{u} berstellung \ von \ FODLS\ basierten \ und \ leitf\" ahigkeits basierten \ Geschwindigkeits\ basierten \ basierten$		
	konstanten der Hydrolysereaktion sowie Literaturdaten	107	
4.32	Vergleich von leitfähigkeitsbasierten Geschwindigkeitskonstanten der Kondensations-		
	reaktion mit Literaturdaten	109	
4.33	Approximierte Konzentrations-Zeit-Verläufe und Partikelwachstum-Verläufe durch das		
	vereinfachte Reaktionsmodell	111	
4.34	Volumenbezogene mittlere Partikelgröße in den eingesetzten Reaktionsmaßstäben		
	über der Reaktionszeit unterteilt nach Prozesstemperaturen	113	
4.35	Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion in Abhängigkeit der volumenbe-		
	zogenen Partikelendgröße und des Reaktionsmaßstabs	113	
4.36	Schematische Darstellung der variierten Dosierpunkte im Reaktor	116	
4.37	Volumenbezogene mittlere Partikelgröße über der Reaktionszeit für die Oberflächen-		
	und Rührebenendosierung in Abhängigkeit der Prozesstemperatur	117	
4.38	Detailausschnitt der relativen Leitfähigkeitsänderung im Reaktionsmedium für die		
	Oberflächen- und Rührebenendosierung in Abhängigkeit der Prozesstemperatur	118	
4.39	Normierte Leitfähigkeitsverläufe für den Zeitraum nach dem Dosierschritt für die		
	Oberflächen- und Rührebenendosierung in Abhängigkeit der Prozesstemperatur	119	
4.40	Vektorfeld der Strömungsgeschwindigkeit in einer vertikalen Ebene des		
	0,1 L-Laborreaktors	122	
4.41	Vektorfeld der Strömungsgeschwindigkeit in einer vertikalen Ebene des		
	1 L-Miniplantreaktors	123	
4.42	Volumenbezogene spezifische Rührleistung in Abhängigkeit des volumetrischen Maß-		
	stabsübertragungsfaktors mit Simulationsergebnissen	124	
4.43	Verteilung der lokalen Energiedissipation $\varepsilon_{\mathit{lok}}$ bezogen auf die mittlere Energiedissi-		
	pation $\bar{\varepsilon}$ im 0,1 L-Laborreaktor	126	
4.44	Verteilung der lokalen Energiedissipation $\varepsilon_{\mathit{lok}}$ bezogen auf die mittlere Energiedissi-		
	pation $ar{arepsilon}$ im 1L-Miniplantmaßstab	127	
4.45	Simulativ ermittelte volumenbezogene spezifische Rührleistung in Abhängigkeit der		
	Drehzahl und Leistungscharakteristik im 0,1 L-Laborreaktor $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	129	
4.46	Vergleich der Partikelgrößenverteilungen vor der Aufarbeitung und nach der Aufarbei-		
	tung in Reinstwasser durch Zentrifugation in Abhängigkeit der Partikelherstellungs-		
	temperatur	132	
4.47	Paritätsdiagramm der Partikelendgrößen vor der Aufarbeitung und nach der Aufar-		
	beitung in Reinstwasser	133	
4.48	Filtratstrom und Wasserwert der untersuchten Membrantypen in Abhängigkeit der		
	transmembranen Druckdifferenz und des Fluids	134	
4.49	Filtratströme und transmembrane Druckdifferenzen in Abhängigkeit der Prozesszeit		
	für die eingesetzten Membrantypen	136	
4.50	Gegenüberstellung von Partikelgrößenverteilungen vor und nach der Aufarbeitung		
	sowie REM-Aufnahmen der aufgearbeiteten Partikel in Abhängigkeit des eingesetzten		
	Membrantyps	137	

4.51	Bestimmung des Aufarbeitungsfortschritts mittels <i>in-line</i> -Prozessanalytik		
4.52	Gegenüberstellung von Partikelgrößenverteilungen vor und nach der Aufarbeitung		
	sowie REM-Aufnahmen der aufgearbeiteten Partikel	140	
4.53	Filtratstrom in Abhängigkeit der transmembranen Druckdifferenz	141	
4.54	Vergleich der Aufarbeitungsmethoden Zentrifugation/Dialyse und Querstromdiafil-		
	tration bezüglich Partikelendgröße, Reinstwasserbedarf und Prozesszeit	143	

Tabellenverzeichnis

2.1	Einordnung der Prozessanalytik nach Betriebsweise	19
3.1	Stoffbezeichnungen und Konzentrationen beim Prozesspunkt	23
3.2	Eingesetzte Eduktvolumina und Volumenanteile bei der Partikelherstellung im 0,1 L-	_
		24
3.3	Eingesetzte Eduktmassen und Massenanteile bei der Partikelherstellung im 1L- und	24
		24
4.1	Zusammenstellung ausgewählter, <i>in-line</i> -fähiger Messgrößen	68
4.2	Ergebnisse der Optimierung der FODLS-Messparameter	69
4.3	FODLS-Messergebnisse unter Variation der Messposition	72
4.4	Dimensionen, geometrische Verhältnisse und volumetrischer Maßstabsübertragungs-	
	faktor der einsetzbaren Reaktionssysteme	83
4.5	Soll-Drehzahlen auf Basis des Übertragungskriteriums $w_u = idem$ im jeweiligen Re-	
	aktionsmaßstab	85
4.6	Charakteristische Merkmale des Partikelwachstums im 0,1 L-Labormaßstab in Abhän-	
	gigkeit der Prozesstemperatur	91
4.7	Charakteristische Merkmale des Partikelwachstums im 1 L-Miniplantmaßstab in Ab-	
	hängigkeit der Prozesstemperatur	95
4.8	Charakteristische Merkmale des Partikelwachstums im 5 L-Miniplantmaßstab in Ab-	
	hängigkeit der Prozesstemperatur	97
4.9	ζ -Potential aufgearbeiteter Partikelchargen des 5 L-Miniplantmaßstabs in Abhängig-	
	keit der Prozesstemperatur	98
4.10	Charakteristische Merkmale der Leitfähigkeitsprofile im Miniplantmaßstab in Abhän-	
	gigkeit der Prozesstemperatur	104
4.11	Abschätzung der mittleren Partikelanzahl in Abhängigkeit des Reaktionsmaßstabs auf	
	Basis der ermittelten Massenkonzentrationen	114
4.12	Ermittelte Kenngrößen im 0,1L- und 1L-Maßstab in Abhängigkeit der Reaktions-	
	temperatur	124
4.13	Förderkennzahlen und axiale Pumpeffizienz der untersuchten Reaktoren	125
4.14	Berechnete Kenngrößen im 0,1L- und 1L-Maßstab für das Ubertragungskriterium	
	$P_V = idem$	130
4.15	Zusammenstellung ausgewählter Membranen	133

A.1	Auflistung der verwendeten Chemikalien	149
A.2	Temperaturabhängigkeit von Viskosität und Brechungsindex des Reaktionsmediums	149
A.3	Ermittelte Koeffizienten für die Korrelationsgleichung der Mischviskosität	150
A.4	Modellkonstanten für die Approximation der temperaturabhängigen Geschwindig-	
	keitskonstanten der Hauptreaktionen	150
A.5	Modellkonstanten für die Approximation der temperaturabhängigen Partikelendgröße	150
A.6	Variationsergebnisse des numerischen Berechnungsgitters	150

Abkürzungsverzeichnis

CAD	Computer aided design (Rechnergestützte Entwicklung)		
CFD	Computational fluid dynamics (Numerische Strömungsmechanik)		
DLS	Dynamic light scattering (Dynamische Lichtstreuung)		
DSP	Downstream processing (Aufarbeitung)		
EA	Endlicher Automat		
FODLS	Fibre optic dynamic light scattering		
FOQELS	Fibre optic quasi-elastic light scattering		
FTIR	Fourier transform infrared		
GC	Gaschromatographie		
MEK	Methylethylketon		
MF	Mikrofiltration		
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)		
NWP	Normalized water pressure (Wasserwert)		
MRF	Multiple reference frames		
MSR	Messung, Steuerung und Regelung		
MWCO	Molecular weight cut-off (Molekulare Trenngrenze)		
NF	Nanofiltration		
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie		
PES	Polyethersulfon		
PP	Polypropylen		
PS	Polystyrol		
PTFE	Polytetrafluorethylen		
QELS	Quasi-Elastische Lichtstreuung		
RANS	<i>Reynolds-averaged-Navier-Stokes</i> (REYNOLDS-Gleichungen)		
REM	Rasterelektronenmikroskopie		
RO	<i>Reverse osmosis</i> (Umkehrosmose)		
SAXS	Small angle x-ray scattering (Kleinwinkel-Röntgenstreuung)		
SM	Sliding mesh		
TEOS	Tetraethylorthosilicat		
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie		
UF	Ultrafiltration		

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	Fläche	m ²
A	Präexponentieller Faktor	
а	Partikelradius	m
BW	Bewehrungskennzahl	-
С	Zellkonstante	m ⁻¹
С	Molare Konzentration	mol m ⁻³
D	Reaktordurchmesser	m
D	Translatorischer Diffusionskoeffizient	$m^2 s^{-1}$
d	Durchmesser	m
d_h	Hydrodynamischer Durchmesser	m
d_R	Rührblattdurchmesser	m
D_{∞}	Volumenbezogene Partikelendgröße	m
\bar{D}_{∞}	Volumenbezogene mittlere Partikelendgröße	m
Ea	Aktivierungsenergie	J mol⁻¹
Fr	Froude-Zahl	-
ġ	Erdbeschleunigung	m s ⁻²
G	Elektrischer Leitwert	S
$g^{(1)}$	Normierte Autokorrelationsfunktion 1. Ordnung	s ⁻¹
g ⁽²⁾	Normierte Autokorrelationsfunktion 2. Ordnung	s ⁻¹
h	Füllhöhe	m
h _R	Bodenabstand des Rührorgans	m
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
k _B	Boltzmann Konstante	$1,3807\cdot 10^{-23}{ m JK^{-1}}$
Ι	Länge	m
'n	Massenstrom	kg s⁻¹
т	Masse	kg
M _t	Drehmoment	kg m² s-²
n	Brechungsindex	-
n	Drehzahl	s ⁻¹
п	Stoffmenge	mol

N _Q	Förderkennzahl	-
Ne	Newton-Zahl	-
Δp_{TM}	Transmembrane Druckdifferenz	kg m ⁻¹ s ⁻²
Р	Leistung	kg m ² s ⁻³
р	Druck	kg m ⁻¹ s ⁻²
ΔQ_3	Volumenbezogene relative Häufigkeit	-
ň	Molenstromdichte	mol m ⁻² s ⁻¹
$\dot{\dot{q}}$	Energiestromdichte	kg m ⁻² s ⁻³
Q	Quell-/Senkenterm	
q	Betrag des Streulichtvektors	m ⁻¹
R	Ohmscher Widerstand	Ω
R	Universelle Gaskonstante	8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
r	Radius	m
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol m ⁻³ s ⁻¹
r	Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten	-
Re	Reynolds-Zahl	-
Т	Spannungstensor	kg m ⁻¹ s ⁻²
Т	Temperatur	K oder °C
t	Zeit	S
\overline{V}	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit	m s ⁻¹
V	Volumenstrom	m ³ s ⁻¹
\vec{V}	Geschwindigkeitsvektor	m s⁻¹
W	Massenanteil	kg kg ⁻¹
W _u	Umfangsgeschwindigkeit	m s⁻¹
\overline{x}_3	Volumenbezogene mittlere Partikelgröße	m
x	Partikelgröße	m
x, y, z	Ortskoordinaten	m

Griechische Buchstaben

α	Anpassungsfaktor	
α	Blattanstellwinkel	٥
α	Wärmeübertragungskoeffizient	$W m^{-2} K^{-1}$
β	Massenkonzentration	g L-1
$\delta_{\bar{x}_3}$	Streubreite der mittleren Partikelgröße	m
ϵ	Dielektrizitätskonstante	$A s V^{-1} m^{-1}$
$\overline{\varepsilon}$	Massenbezogene mittlere Leistung	m ² s ⁻³
η	Dynamische Viskosität	kg m ⁻¹ s ⁻¹
η	Pumpeffizienz	-
η_t	Wirbelviskosität	$\mathrm{kg}\mathrm{m}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$
ε	Turbulente Energiedissipation	m ² s ⁻³

Г	Abklingrate	s ⁻¹
κ	Debye-Länge	m
κ	Elektrolytische Leitfähigkeit	µS cm⁻¹
λ	Rohrreibungsbeiwert	-
λ	Turbulentes Mikromaß	m
λ	Wellenlänge	m
μ	Maßstabsübertragungsfaktor	-
ν	Kinematische Viskosität	$m^2 s^{-1}$
$ u_{ij}$	Stöchiometrischer Koeffizient	-
ω	Frequenz	s ⁻¹
ω	Winkelgeschwindigkeit	rad s⁻¹
ω_0	Charakteristische Frequenz	s ⁻¹
ϕ	Allgemeine Zustandsgröße	
ϕ	Volumenanteil	L L ⁻¹
Ψ_0	Nernst-Potential	V
Ψ_S	Stern-Potential	V
ρ	Dichte	kg m⁻³
au	Schubspannung	kg m ⁻¹ s ⁻²
au	Verzögerungszeit	S
Θ	Beobachtungswinkel	o
ζ	Zeta-Potential	V

() Zeitliche Mittelung

... Variable Einheit

Indizes

- 0 Ausgangszustand
- *ax* Axial
- *rad* Radial
- F Filtrat
- *i* Reaktionsindex $i = 1 \dots I$
- j Stoffindex $j = 1 \dots J$
- *n* Gesamtreaktionsordnung
- O Oberfläche
- Q Querschnitt
- ∞ Unendlich
- V Volumen
- W Wand

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Einleitung und Motivation

Die Nanotechnologie gilt als eine der Zukunftstechnologien des 21. Jahrhunderts und hat in den vergangenen Jahren zu einer Vielzahl von Anwendungen in den unterschiedlichsten Bereichen geführt.¹ Zu den wesentlichsten zählen die Optik, die Elektronik, die Energie- und Umwelttechnik, die Life-Sciences, die Chemie und die Materialwissenschaften.¹ Im Jahr 2010 erhielten Andre Geim und Konstantin Novoselov für ihre grundlegenden Forschungsarbeiten zum Nanomaterial "Graphen" den Nobelpreis für Physik.

Für die Herstellung nanotechnologischer Produkte kann grundsätzlich von zwei Vorgehensweisen ausgegangen werden, dem *top-down*-Ansatz und dem *bottom-up*-Ansatz. So ist die Erzeugung immer kleinerer Schaltkreise in der Mikroelektronik ein Beispiel zum *top-down*-Ansatz, während in der Chemie ein Aufbau von der atomaren bzw. der molekularen Ebene ausgehend, entsprechend dem *bottom-up*-Ansatz, favorisiert wird.

Der *bottom-up*-Ansatz eignet sich unter anderem sowohl zur Erzeugung nanoskopischer Schichtsysteme als auch disperser Systeme wie beispielsweise Nanopartikel. Da mit abnehmendem Partikeldurchmesser die Oberflächeneigenschaften im Vergleich zu den Volumeneigenschaften zunehmend an Bedeutung gewinnen, sind Nanopartikel aufgrund ihrer enormen Oberfläche dafür prädestiniert, diese gezielt mit spezifischen Funktionalisierungen auszustatten. Auf diese Weise können mit Nanopartikeln beispielsweise kratzfeste Autolacke, wasserabweisende Textilien und schmutzabweisende Beschichtungen erzeugt werden. Der *bottom-up*-Ansatz eignet sich auf besondere Weise dazu, durch Anwendung unterschiedlicher Herstellungsverfahren der chemischen Nanotechnologie Komposit-Materialien wie beispielsweise Kern-Schale-Nanopartikel zu erzeugen. Sowohl der Partikel-Kern als auch die Partikel-Schale können gezielt funktionalisiert werden. Anwendungsbeispiele sind Nanopartikel mit magnetischem Kern^{6,7} oder mit Quantenpunkten.⁸

Anorganische Siliziumdioxid-Nanopartikel finden aufgrund ihrer chemischen und mechanischen Eigenschaften bereits in einer Reihe von Produkten Verwendung wie beispielsweise Farben, Lacke, Beschichtungen und Katalysatoren. Die großtechnische Herstellung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln erfolgt durch Flammenpyrolyse^{9,10} (pyrogenes Silica) oder durch Fällung¹¹ (Fällkieselsäuren).

Die in beiden Herstellungsverfahren vorherrschenden Prozessbedingungen führen jedoch zu keiner kugelförmigen (sphärischen) Partikelmorphologie sondern einer fraktalen Partikelmorphologie.^{9,10} Für Anwendungen in den Life-Sciences ist hingegen eine hohe Größeneinheitlichkeit und definierte Partikelmorphologie von wesentlicher Bedeutung.

Die Herstellung von sphärischen Siliziumdioxid-Nanopartikeln mit einer hohen Größeneinheitlichkeit (Monodisperistät) ermöglicht die in dieser Arbeit eingesetzte STÖBER-Methode.² Nach dieser Methode hergestellte Nanopartikel besitzen bereits eine Hydroxyl-Oberflächenfunktionalität und können in weiteren analogen Syntheseschritten gezielt mit einer Vielzahl von organischen Oberflächenfunktionalitäten ausgestattet werden.^{12–17}

Mit der stetig zunehmenden Anzahl an Anwendungen von Nanopartikeln gewinnen verfahrens- und produktionstechnische Aspekte nanoskaliger Partikel zunehmend an Bedeutung. In der Regel beginnt die Verfahrensentwicklung auch hier im Labormaßstab. Aufgrund der zahlreichen mitunter kombiniert eingesetzten Herstellungsverfahren zählt eine schnelle Umsetzung der Forschungsergebnisse aus dem Labor- bis Technikumsmaßstab in den Produktionsmaßstab und ein Produkt zu den aktuellen Herausforderungen an die Verfahrenstechnik.

Eine Möglichkeit den Zeitraum der Verfahrensentwicklung zu verkürzen besteht darin, die Verfahrensoptimierung in einem möglichst kleinen Maßstab durchzuführen und anschließend möglichst direkt auf den Produktionsmaßstab zu vergrößern.

Schlüsselpositionen sind dabei:

- Eine detaillierte Prozessanalyse und Prozessoptimierung sämtlicher Prozessabschnitte.
- Die Auswahl eines adäquaten Anlagenmaßstabs für die Verfahrensentwicklung, der eine Maßstabsübertragung in Richtung Produktionsmaßstab ermöglicht.

Generell besteht ein deutlicher Trend zu einer detaillierteren Prozessanalyse und zur Nutzung von "integrierter Messtechnik". Von der Partikel-Messtechnik werden hierzu in jüngerer Zeit auch für Partikelgrößen im Nanometerbereich zunehmend aussagekräftigere *in-line*-fähige Messverfahren zur Verfügung gestellt. Aufgrund des generell geringen benötigten Suspensionsvolumens ist der Labormaßstab für die Entwicklung von nanopartikulären Produkten besonders interessant. Allerdings bedingt dieser Vorteil auch eine Reihe von Nachteilen, die eine effektive Verfahrensentwicklung und -optimierung, wie oben dargestellt, erschweren.

Zu nennen wären hier:

- Der generell geringe Automatisierungsgrad,
- die häufig auf die off-line-Betriebsweise begrenzten messtechnischen Möglichkeiten und
- die begrenzte Aussagekraft bezüglich der Maßstabsübertragung.

Des Weiteren ist eine kombinierte Untersuchung von Prozessschritten aufgrund der eingesetzten Laborapparate meist nicht realisierbar. Für die Prozessentwicklung gleichermaßen wichtig ist neben der Partikelherstellung auch deren Aufarbeitung, da beide Verfahrensabschnitte wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Produktes haben.

1.2 Ziel der Arbeit

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist die Analyse, Optimierung und Maßstabsübertragung des Herstellungs- und Aufarbeitungsprozesses von Siliziumdioxid-Nanopartikeln. Basis für diese Arbeiten ist die Entwicklung, die Realisierung, die Erprobung und der Einsatz einer Versuchsanlage in Miniplant-Technik, die derartige verfahrenstechnisch relevante Untersuchungen und Erkenntnisse ermöglicht.

Eine schematische Darstellung zur Struktur der Arbeit und ihrer thematischen Schwerpunkte zeigt Abbildung 1.1.



Abbildung 1.1: Schematische Darstellung zur Struktur der Arbeit.

Wesentliche konzeptionelle Gesichtspunkte bezüglich der Zielsetzung und der Vorgehensweise sind hierbei:

- Verbesserung der verfahrenstechnischen Möglichkeiten von Prozessbeobachtung, -analyse und -optimierung bezüglich der Partikelherstellung und der Partikelaufarbeitung.
- Entwicklung und Realisierung einer Versuchsanlage, die als Forschungs- und Entwicklungsbasis für die Prozessentwicklung und Prozessoptimierung in der angestrebten Form geeignet ist.
- Realisierung der Versuchsanlage in einem Maßstab, der es ermöglicht, Versuchsreihen effizient und wirtschaftlich durchzuführen.
- Einsatz von *in-line*-Messtechnik für eine erhöhte Messqualität und somit eine verbesserte Aussage- und Ergebnisqualität für die Prozessentwicklung und Prozessoptimierung.
- Prozesssicherheit und Bedienerfreundlichkeit der Versuchsanlage mittels einer weitgehenden Automatisierung der Prozessführung, Prozessbeobachtung und Prozessanalyse sowie der Steuerund Regelaufgaben auf Basis der integrierten Messtechnik werden angestrebt.
- Nutzung der Versuchsanlage zur Prozessdatenerfassung in einem Maßstab, der als Bindeglied zwischen dem Labormaßstab und dem Technikumsmaßstab fungieren kann und somit in gleicher Weise für Aussagen zur Maßstabsvergrößerung (*scale-up*) als auch der Maßstabsverkleinerung (*scale-down*) herangezogen werden kann.
- Ein hohes Maß an Prozesskontrolle und Reproduzierbarkeit bezüglich des Partikelwachstums und der Partikelendgröße soll durch gezielte Optimierung der Prozessparameter erreicht werden.
- Experimentelle Untersuchungen zur Kinetik des Partikelwachstums und der Kinetik der ablaufenden Reaktionen sind zum tieferen Verständnis der ablaufenden Prozesse vorzusehen.
- Der Prozessschritt Partikelherstellung soll dabei unter Variation des Reaktionsmaßstabs erfolgen. Hierbei sind geeignete Maßstabsübertragungskriterien auszuwählen und zu evaluieren.
- Experimentell nicht hinreichend geklärte Teilaspekte zur Maßstabsübertragung und zum Mischprozess sind mit Methoden der numerischen Strömungsmechanik zu untersuchen.
- Für das implementierte Partikelaufarbeitungsverfahren ist eine geeignete Aufarbeitungsstrategie für Partikelsuspensionen zu entwickeln sowie zu optimieren und diese in einem Leistungs- und Qualitätsvergleich mit der etablierten Methode auf Basis von Zentrifugation und Dialyse zu vergleichen.

Kapitel 2

Theorie und Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wissenschaftlich-technischen Grundlagen der Partikelherstellung auf Basis des Sol-Gel-Prozesses, der Mischprozesse in Rührkesselreaktoren, der Membranfiltration, der Miniplant-Technik und der numerischen Strömungsmechanik dargestellt.

2.1 Herstellung von Siliziumdioxid-Partikeln auf Basis des Sol-Gel-Prozesses

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur Herstellung von SiO₂-Partikeln eingesetzt, welche auf dem Sol-Gel-Prozess basiert. Daher werden Grundlagen und wesentliche Merkmale des Sol-Gel-Prozesses zusammenfassend dargestellt, um anschließend gezielt auf die eingesetzte STÖBER-Methode zur Partikelherstellung einzugehen.

2.1.1 Der Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist ein nasschemisches Verfahren zur Herstellung oxidkeramischer Werkstoffe wie beispielsweise SiO_2 , TiO_2 oder ZrO_2 . Die Vorteile liegen einerseits in seiner vielfältigen Anwendbarkeit zur Herstellung von Pulvern, Gläsern, Schichten sowie Glas-Keramik-Kompositen, andererseits in der Herstellung von keramischen Produkten mit höherer Reinheit und Homogenität bei niedrigeren Prozesstemperaturen.¹⁸

Definitionsgemäß ist ein Sol ein äußerst fein verteilter Feststoff in einem flüssigen Dispersionsmittel. Hierbei ist die Bezeichnung Dispersionskolloid ebenfalls geläufig.¹⁹ Aufgrund der erzeugbaren Solpartikel im Nanometerbereich finden Sol-Gel-Prozesse ebenfalls in der chemischen Nanotechnologie vielfältige Verwendung.

Durch den Vorgang des Gelierens entsteht ein Netzwerk aus Solpartikeln. Das entstandene Gel besteht hierbei aus einem festen, amorphen, dreidimensionalen Netzwerk und einer darin enthaltenen flüssigen Phase. Durch spezielle Trocknungsverfahren können sowohl unter Verlust der ursprünglichen Netzwerkstruktur sogenannte Xerogele als auch unter Strukturerhalt Aerogele hergestellt werden.¹⁸ Als Ausgangsmaterialien oder Präkursoren (engl. *precursors*) für Sole werden Alkoholate von Metallen wie beispielsweise Aluminium, Titan oder Zirkonium bzw. Nichtmetallen wie beispielsweise
Silizium eingesetzt. Von den Si-*precursor*-Materialien zählt Tetraethylorthosilicat (TEOS) zu den am besten untersuchten.^{18,20}

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Herstellung von SiO₂-Partikeln die sogenannte STÖBER-Methode eingesetzt, die ebenfalls TEOS als *precursor* einsetzt.

2.1.2 Stöber-Methode zur Herstellung von SiO₂-Partikeln

Kolbe²¹ berichtete bereits 1955 von der Bildung sphärischer SiO₂-Partikel bei der Hydrolyse von TEOS. Stöber et al.² führten daraufhin 1968 erstmals umfangreiche Untersuchungen zur Herstellung von Partikeln mit enger Größenverteilung durch und eröffneten so ein breites Feld für weitere Untersuchungen und Anwendungen dieser Methode, die daraufhin als STÖBER-Methode bekannt wurde. Verglichen mit alternativen Herstellungsmethoden wie beispielsweise der Flammenpyrolyse, hat dieses nasschemische Verfahren den Vorteil von moderaten Reaktionsbedingungen und einem breiten einstellbaren Partikelgrößenbereich von 40 nm bis 3,6 µm.^{2,22–25} Weitere wesentliche Materialeigenschaften von SiO₂-Partikeln sind die gute mechanische Stabilität, die chemische Inertheit und die Temperaturbeständigkeit.

2.1.2.1 Reaktionsschema der Stöber-Methode

In der eingesetzten Methode nach Stöber et al.² wird TEOS unter alkalischen Bedingungen durch Hydrolyse und Kondensation zu kolloidalem Siliziumdioxid umgesetzt.

Die Reaktionen¹⁸ (RGI. 2.1 - RGI. 2.3) bestehen wie folgt aus der Hydrolyse des precursor-Materials

$$\equiv Si - OR + H_2O \xrightarrow[Kondensation]{Hydrolyse} \equiv Si - OH + ROH$$
(RGI. 2.1)

zu einem Reaktionszwischenprodukt der Orthokieselsäure (Si(OH)₄). Durch Alkoholkondensation bzw. Wasserkondensation erfolgt

$$\equiv Si - OR + HO - Si \equiv \underbrace{\xrightarrow{Alkoholkondensation}}_{Alkoholyse} \equiv Si - O - Si \equiv + ROH$$
(RGI. 2.2)

$$\equiv Si - OH + HO - Si \equiv \xrightarrow{Wasserkondensation}_{Hydrolyse} \equiv Si - O - Si \equiv + H_2O$$
(RGI. 2.3)

die Ausbildung des \equiv Si-O-Si \equiv -Netzwerks.

Für die Gesamtreaktionsgleichung¹⁸ (RGI. 2.4) ergibt sich:

$$n \operatorname{Si}(OR)_4 + 2 n H_2 O \longrightarrow n \operatorname{Si}O_2 \downarrow + 4 n \operatorname{ROH}$$
 (RGI. 2.4)

Die Reaktion erfolgt in einem Gemisch aus Wasser, Ammoniak und einem niederen Alkohol, meist Ethanol. Der Alkohol dient hierbei als Co-Lösemittel des in Wasser unlöslichen TEOS. Katalysiert wird die Reaktion sowohl durch das meist überstöchiometrisch vorliegende Wasser als auch durch den Ammoniak.

Alternativ zur basenkatalysierten Umsetzung bei pH-Werten $\geq 7-10$ kann diese auch säurekatalysiert erfolgen. Die resultierende Partikelmorphologie ist in diesem Fall jedoch nicht mit einem sphärischen Sol zu vergleichen, sondern ist wie Abbildung 2.1 zu entnehmen, geprägt von Partikelaggregation und zunehmender Gelbildung.



Abbildung 2.1: Wachstumsvorgänge bei säurekatalysierter und basenkatalysierter Umsetzung von Si-Präkursoren (nach Iler²⁰).

2.1.2.2 Partikelbildung und Partikelwachstum

In Bezug auf die Partikelbildung und das Partikelwachstum wird in Abbildung 2.1 deutlich, dass hierbei vom einzelnen Monomer ausgehend eine Oligomerisierung und zunehmende Clusterbildung bis hin zum Überschreiten der Löslichkeitsgrenze und somit der Feststoffbildung angenommen wird.

Zur modellhaften Beschreibung der ablaufenden komplexen Vorgänge von Nukleation und Wachstum der Solpartikel wurden umfangreiche Untersuchungen über die vergangenen vier Dekaden durchgeführt. Die Partikelbildung wurde bevorzugt mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung^{26–30} (SAXS) untersucht. Die dynamische Lichtstreuung^{24,29,30} (DLS) wurde neben der Transmissionsspektroskopie (TEM), dem cryo-TEM³¹ und der Rasterelektronenmikroskopie (REM) zur Analyse des Partikelwachstums eingesetzt. ²⁹Si-NMR-Messungen^{23,29,31,32} sowie ¹³C-NMR-Messungen³³ wurden zur Identifizierung und Quantifizierung der Hydrolyseprodukte verwendet, während die RAMAN-Spektroskopie^{34,35} und gaschromatographische Messungen^{24,34,36} (GC) der Quantifizierung des *precursor* dienten. Leitfähigkeitsmessungen^{23,32,36} kamen bezüglich des Reaktionszwischenprodukts Orthokieselsäure zum Einsatz.

Auf Basis der umfangreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen wurden eine Reihe von Modellvorstellungen zur Partikelbildung und zum Partikelwachstum entwickelt und publiziert. Ein gemeinsames Anliegen aller Modelle ist es, Erklärungsansätze für die hohe Größeneinheitlichkeit oder Monodispersität der Partikel zu liefern. Eine geläufige Einordnung der Modellvorstellungen und deren wesentliche Merkmale werden im Folgen aufgezeigt. Dabei kann grundsätzlich in Wachstums-Modelle und Aggregations-Modelle unterschieden werden.

Wachstums-Modelle

Die Modelle von Matsoukas und Gullari^{35,37,38} sowie Sugimoto^{39,40} basieren auf der klassischen Modellvorstellung zur Herstellung sehr enger Partikelgrößenverteilungen von LaMer und Dinegar.⁴¹ Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.2 zusammengefasst.



Abbildung 2.2: Klassisches Nukleations- und Wachstumsmodell monodisperser Partikel nach LaMer und Dinegar.⁴¹

Abbildung 2.2 ist zu entnehmen, dass der Konzentrations-Zeit-Verlauf der schwer löslichen Komponente, hier das Hydrolyseprodukt Orthokieselsäure, in drei Phasen unterteilt wird: die Pränukleation, die Nukleation und das Wachstum.

Die Pränukleations-Phase (vgl. Abb. 2.2, Phase I) beinhaltet die zunehmende Akkumulation der schwer löslichen Komponente mit Überschreitung der Sättigungskonzentration (c_{∞}) in den sogenannten übersättigten Zustand bis zur Grenzkonzentration ($c_{krit.}$). Dort beginnt die kurzzeitige Nukleations-Phase (vgl. Abb. 2.2, Phase II). Aufgrund der Partikelbildung und des einsetzenden Partikelwachstums sinkt die Konzentration rasch unter $c_{krit.}$ und markiert zugleich das Ende der Nukleations-Phase. In diesem Modell ist die klare Trennung zwischen Nukleation und Wachstum (vgl. Abb. 2.2, Phase III) wesentlich für die Bildung monodisperser Partikel. Bezüglich des Wachstums ist sowohl diffusionslimitiertes⁴¹ als auch einbaulimitiertes Wachstum^{33,42} möglich.

Harris et al.³⁴ bauten ihr Modell ebenfalls auf dem klassischen Modell von LaMer und Dinegar⁴¹ auf. Allerdings wird in dieser Gruppe von Modellen nur das Partikelwachstum betrachtet, Aggregationsprozesse bleiben hierbei unberücksichtigt.

Aggregations-Modelle

Bogush und Zukoski^{22,23,43,44} fanden in ihren Untersuchungen anhand von TEM-Aufnahmen Indizien, dass Nukleationsvorgänge nicht kurzzeitig, wie von LaMer und Dinegar⁴¹ postuliert, sondern über einen längeren Prozesszeitraum erfolgen. Aufgrund dieses Widerspruchs schlugen Bogush et al. ein Aggregations-Modell vor, basierend auf der Bildung von Primärpartikeln, die ausschließlich untereinander aggregieren. Die wesentlichen Parameter des Modells sind kolloidale Stabilität, Keimgröße, Diffusions- und Aggregationseigenschaften sowie die Ionenstärke des Reaktionsmediums. Bailey et al.³¹ und Philipse et al.⁴⁵ postulierten ebenfalls einen aggregativen Mechanismus. Bei Bailey et al.³¹ kommt es hier im Gegensatz zur Modellvorstellung von Bogush und Zukoski nicht zur Aggregation der Primärpartikel untereinander, sondern zu der von Primärpartikeln mit hydrolysierten TEOS-Spezies. Alle Modelle der Gruppe favorisieren die Aggregation und schließen Wachstumsvorgänge aus.

Es wird deutlich, dass sowohl die reinen Wachstums-Modelle als auch die reinen Aggregations-Modelle lediglich Partialmodelle darstellen, die nicht alle ablaufenden Prozessereignisse beschreiben. Aus diesem Grund wurden weitere Modelle vorgeschlagen, die Kombinationen der beiden oben beschriebenen Modellvorstellungen beinhalten und ebenfalls auf umfangreichen experimentellen Untersuchungen der Autoren beruhen. In diesem Zusammenhang zu nennen sind unter anderem Arbeiten von van Blaaderen et al.³³, Giesche^{24,46}, Chen et al.^{36,47–49} sowie Nagao et al.^{50–52}.

Ein genereller Konsens herrscht hinsichtlich der folgenden Merkmale des Reaktionsmechanismus:

- Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt gilt die Hydrolysereaktion des precursor^{24,33,36},
- die Hydrolysereaktion verläuft in Bezug auf den *precusor* nach einer Reaktion erster Ordnung^{24,33,36,39} und
- es liegt ein einbaulimitiertes Wachstum vor. 18,33,42

Nicht zuletzt die große Anzahl der zum Teil stark differierenden Modellvorstellungen macht deutlich, dass der komplexe Vorgang von Bildung und Wachstum der Solpartikel nicht durch ein einzelnes Modell zu beschreiben ist.⁵³ In Analogie hierzu wird in der Kristallisation^{4,5} und der Fällung³ von einer Reihe von Prozessen (primäre/sekundäre Nukleation, Wachstum und Reifung) ausgegangen, die für die resultierende Partikelgröße und -größenverteilung verantwortlich sind. Bereits die Komplexität von Partikelbildung und Partikelwachstum lassen vermuten, dass der Herstellungsprozess durch zahlreiche Faktoren beeinflussbar ist.

2.1.2.3 Einflussfaktoren des Partikelherstellungsprozesses

Abbildung 2.3 enthält eine Zusammenstellung wesentlicher Einflussfaktoren des Partikelherstellungsprozesses. Die Partikelgröße zählt neben der Größenverteilung zu den wesentlichen Merkmalen und ist daher in der Regel die dominante Zielgröße bei der Untersuchung von Einflussfaktoren.



Abbildung 2.3: Wesentliche Einflussfaktoren der STÖBER-Methode bezüglich der Partikelgröße und Größenverteilung.

Für die in Abbildung 2.3 dargestellten Einflussfaktoren sind folgende Tendenzen hinsichtlich des Partikelherstellungsprozesses zu erkennen:

- Die Stöchiometrie zählt zu den stärksten Einflussfaktoren der Partikelgröße. Eine Veränderung der Katalysatorkonzentration führt, wie zu erwarten, zu einer Beeinflussung der Geschwindigkeit der Hydrolysereaktion und/oder der Kondensationsreaktion, die sich in der Partikelgröße auswirkt.
 - Eine Erhöhung der Ammoniakkonzentration führt hierbei zu einer Erhöhung der Partikelgröße.^{2,32,43}
 - Für eine zunehmende Wasserkonzentration wird folgendes Partikelgrößenprofil festgestellt: Ein Größenmaximum liegt bei etwa 8 mol L⁻¹, für höhere Konzentrationen nimmt die Partikelgröße dann wieder ab.^{2,24,32}
 - Bezüglich der *precusor*-Konzentration ist f
 ür eine Erh
 öhung
 über 0,5 mol L⁻¹ mit zunehmend polydispersen Partikeln⁴³ zu rechnen.
- Die Reaktionstemperatur hat ebenfalls erheblichen Einfluss auf die Partikelgröße und führt mit Erhöhung zu kleineren Partikeln.^{24,25,33,43}
- Tendenziell wird f
 ür das Lösemittel von einer Zunahme der Partikelgröße mit zunehmender Polarit
 ät des Alkohols berichtet.^{2,54}
- Durch Zugabe von Salzen und somit Veränderung der Ionenstärke des Reaktionsmediums besteht die Möglichkeit, die Partikelgröße infolge der resultierenden Veränderung der elektrochemischen Doppelschicht (vgl. Kapitel 3.2.3) zu beeinflussen. Die Erhöhung der Ionenstärke führt tendenziell zu größeren Partikeln.^{20,33}
- Die Verwendung eines Si-precursor mit einem k
 ürzeren Alkoxidrest wie beispielsweise Tetramethylorthosilicat (TMOS) f
 ührt zu kleineren Partikeln.²
- Prozessführung
 - Bezüglich des meist diskontinuierlichen Betriebs wird nur in geringem Maße von Variationen der Prozessführung berichtet.
 - Kontinuierliche Prozessf
 ührungsstrategien mittels Reaktorschaltungen aus R
 ührkesselreaktoren und Rohrreaktoren untersuchten Giesche^{46,55} und Ogihara et al.⁵⁵
 - Park et al.⁵⁶ betrieben diskontinuierliche und semi-kontinuierliche Prozessfahrweisen vergleichend für TiO₂ und SiO₂. Die Auswirkungen sind aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit für TiO₂ wesentlich deutlicher als für SiO₂.
 - Nozawa et al. untersuchten die Abhängigkeit der Dosiergeschwindigkeit des precursor im semi-kontinuierlichen Betrieb.⁵⁷
 - Bezüglich der Partikelgröße wird von keinem signifikanten Einfluss der Rührgeschwindigkeit berichtet.⁴³
- Die eingesetzten Reaktionsmaßstäbe belaufen sich größtenteils auf den Labormaßstab mit Ansatzgrößen ≤ 0,5 L. Lediglich in zwei Fällen wird auf Ansatzgrößen über 1 L hingewiesen.^{43,46}

Zusammenfassend können folgende Schwerpunkte festgestellt werden: Die Untersuchungen erfolgten größtenteils im Labormaßstab und Ansatzgrößen $\leq 0,5$ L. Ein Themenschwerpunkt bezüglich chemischer Einflussfaktoren ist deutlich erkennbar. Verfahrenstechnische Aspekte der Prozessführung, des Reaktionsmaßstabs und der Mischtechnik wurden bislang weit weniger betrachtet.

2.2 Mischprozesse in Rührkesselreaktoren

Rührkesselreaktoren zählen zu den Standardmisch- bzw. Reaktionsapparaten, die häufig eingesetzt werden, wenn keine speziellen Bauformen wie beispielsweise Gegenstrom-Mischer, statische Mischer oder Schlaufenreaktoren erforderlich sind. Aufgrund der komplexen Natur von Mischprozessen ist eine Differenzierung des Gesamtprozesses in einzelne Teilschritte von Vorteil. Für die Vermischung von Flüssigkeiten sind diese in folgendem Abschnitt beschrieben.

2.2.1 Mischprozesse

Mischprozesse werden häufig in einen distributiven und einen dispersiven Schritt unterteilt. Das distributive Mischen umfasst hierbei die großräumige Umverteilung von Fluidelementen und wird daher auch als konvektives Mischen bezeichnet. Das dispersive Mischen hingegen beinhaltet die Zerkleinerung von Fluidelementen durch trägheitsbedingte oder viskose Kräfte in der Strömung bis auf den molekularen Bereich.⁵⁸

Da die Teilprozesse in sehr unterschiedlichen Größenskalen verlaufen, werden Fluidmischprozesse auch in das Makro-, Meso- und Mikromischen unterteilt. Das Makromischen beinhaltet eine Vereinheitlichung der mittleren Zusammensetzung unter Beibehaltung lokaler Konzentrationsgradienten und kann somit dem distributiven Mischen zugeordnet werden. Meso- und Mikromischen werden dagegen dem dispersiven Mischen zugeordnet. Das Mesomischen umfasst hierbei im Wesentlichen die Deformation von Fluidelementen und eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Bereichen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Unterschiede zum Mikromischen sind nur gering. Beim Mikromischen erfolgen die Mischvorgänge auf der molekularen Ebene, weitergehend wird hier nach der Strömungsform differenziert. In laminaren Strömungen sind die Mikromischvorgänge vorwiegend von molekularen Diffusionsprozessen geprägt. Bei turbulenten Strömungen haben dagegen die kleinskaligen Schwankungsbewegungen einen wesentlichen Einfluss auf das Mischergebnis.^{58,59}

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich NEWTON'sche Medien unter turbulenten Strömungsbedingungen gemischt, daher wird in den folgenden Abschnitten auf Rührkesselreaktoren, Rührorgane und Einbauten für diese Art von Fluiden eingegangen.

2.2.2 Rührkesselreaktoren

In Bezug auf die Rührkesselausführung dominiert die sogenannte Klöpperbodenform (vgl. Abb. 2.4). Flachböden oder Rundböden werden wegen der verminderten Restentleerbarkeit und Kontaminationsgefahr weit weniger verwendet. Die Auswahl geeigneter Rührorgane erfolgt entsprechend der jeweiligen Grundrühraufgabe wie beispielsweise dem Homogenisieren, dem Dispergieren oder der Wärmeübertragung. Trotz der großen Vielfalt an Rührorganen können diese auf einige wenige Grundtypen reduziert werden. Hierzu wird auf die DIN-Norm 28131 verwiesen.⁶⁰ Häufig anzutreffen ist eine Einordnung der Rührorgane nach der primär erzeugten Strömungsrichtung. Diese kann axial, radial oder tangential sein. Die beiden erstgenannten sind in Abbildung 2.4 dargestellt.



Abbildung 2.4: Rührorgane mit primär axialer (a) und radialer (b) Strömungsrichtung in einem Rührbehälter mit Klöpperboden (nach Kraume⁵⁹).

In Abbildung 2.4 a ist das Rührorgan primär axial fördernd. Zu dieser Gruppe gehören unter anderem der Propellerrührer und der Schrägblattrührer. Letztgenannter erzeugt neben der axialen ebenfalls eine radiale Strömungskomponente. Der in Abbildung 2.4 b dargestellte Scheibenrührer erzeugt dagegen ein primär radiales Strömungsprofil. Generell wird durch die Übertragung der Drehbewegung des Rührorgans im Rührgut eine tangentiale Strömungskomponente erzeugt, sodass ein dreidimensionales Strömungsfeld vorliegt.

Das Strömungsfeld im Reaktor wird neben dem eingesetzten Rührorgan stark von den Einbauten beeinflusst. Dem Einsatz von Stromstörern, häufig auch Bewehrung genannt, kommt bei der Homogenisierung von Flüssigkeiten wesentliche Bedeutung zu. Besonders in Kombination mit schnell laufenden Rührorganen wie Propeller- oder Schrägblattrührern kann die eingebrachte Rührleistung um einen Faktor von bis zu 15 erhöht werden.⁵⁸ In turbulenten Strömungen sorgen Stromstörer für eine axiale Umlenkung der vom rotierenden Rührorgan induzierten Tangentialströmung. Sind Stromstörer nicht vorhanden, ist mit einer verringert eingebrachten Leistung bis hin zur Ausbildung einer Flüssigkeitstrombe durch das Mitrotieren des Rührguts zu rechnen. Eine geringere Intensität der Vermischung ist hierbei zu erwarten. Zur Beschreibung von Rührprozessen existieren eine Reihe von Kennzahlen, die in folgendem Abschnitt zusammengefasst sind.^{58,59}

Kennzahlen von Rührprozessen

Aus der dimensionsanalytischen Betrachtung von Rührprozessen mit NEWTON'schen Flüssigkeiten gehen drei dimensionslose Kennzahlen hervor.

Dies ist zum einen die $\operatorname{ReyNOLDS}\text{-}\mathsf{Kennzahl}$

$$Re = \frac{n d_R^2}{\nu} \quad , \tag{2.1}$$

welche als Kennzahl für den Strömungszustand gilt. Eingehende Größen sind die Rührerdrehzahl n, der Rührerdurchmesser d_R und die kinematische Viskosität ν .

Des Weiteren die NEWTON-Kennzahl, auch Leistungskennzahl genannt, mit

$$Ne = \frac{P}{\rho \, n^3 d_R^5} \tag{2.2}$$

in die, neben den bereits bekannten Größen, auch die Rührleistung P und die Fluiddichte ρ eingehen. Für die Rührleistung gilt hierbei

$$P = M_t \,\omega = M_t \,2\,\pi\,n \tag{2.3}$$

mit dem Drehmoment M_t und der Winkelgeschwindigkeit ω . Die Rührleistung wird häufig als volumenbezogene spezifische Leistung P_V auf das Behältervolumen V bezogen, aber auch als massenbezogene mittlere Leistung $\bar{\varepsilon}$ mit

$$\bar{\varepsilon} = \frac{P}{\rho V} \tag{2.4}$$

verwendet.

Die dritte Kennzahl ist die FROUDE-Kennzahl

$$Fr = \frac{n^2 d_R}{g} \tag{2.5}$$

mit der Erdbeschleunigung g.

Die drei dimensionslosen Kennzahlen Re, Ne und Fr ergeben den Zusammenhang

$$Ne = f(Re, Fr) \tag{2.6}$$

als Ergebnis der dimensionsanalytischen Betrachtung.

In bewehrten Rührbehältern kann die *Fr*-Kennzahl vernachlässigt werden. In unbewehrten Rührbehältern ist dies dann möglich, wenn die Trombe der kreisenden Flüssigkeit nicht die Rührblätter erreicht. In der Folge reduziert sich Gleichung 2.6 auf den Zusammenhang Ne = f(Re), der allgemein als Leistungscharakteristik bekannt ist.⁵⁸

Maßstabsübertragung

Mit Maßstabsübertragung wird der Prozess des Extrapolierens von der Modellausführung auf die Hauptausführung bezeichnet, in welcher der Prozess letztendlich betrieben werden soll. Die Modellausführung entspricht in der Regel einer Apparategröße im Labor- oder Technikumsmaßstab.

Für die Maßstabsübertragung wird generell von zwei Grundvoraussetzungen ausgegangen:

- 1. Es wird von der Vergleichbarkeit der Stoffwerte und somit dem gleichen Rührgut in der Modellund Hauptausführung ausgegangen. Dies bedeutet weiterhin, dass auch Prozessgrößen gleich sein müssen, die Einfluss auf die Stoffeigenschaften haben, beispielsweise die Temperatur.
- 2. Die Hauptausführung stellt eine lineare Vergrößerung des Modells dar. Stehen die charakteristischen Längenmaße der beiden Rührapparate, wie beispielsweise der Reaktordurchmesser D

oder die Füllhöhe h, in einem festen Verhältnis zueinander, dem Maßstabsübertragungsfaktor

$$\mu = \frac{D_H}{D_M} = \frac{h_H}{h_M} = \dots = const.$$
(2.7)

so besteht zwischen den Rührapparaten eine geometrische Ähnlichkeit.

Für die eigentliche Maßstabsübertragung wird zusätzlich ein Übertagungskriterium benötigt, auf dessen Basis die Hochrechnung erfolgt. Das Übertragungskriterium ist der in der Übertragung konstant zu haltende physikalische Kennwert. Zu den wichtigsten Übertragungskriterien^{58,61} zählen:

- Die gleiche volumenbezogene spezifische Leistung $P_V = idem$ (BÜCHE-Kriterium),
- die gleiche Rührer-Umfangsgeschwindigkeit w_u = idem,
- die gleiche Wärmeübergangszahl α = *idem* und
- der gleiche Suspendierungszustand.

Die Auswahl des Übertragungskriteriums erfolgt in der Regel auf Basis der Grundrühraufgabe oder muss experimentell ermittelt werden. Für die Homogenisierung von Flüssigkeiten sind die ersten beiden Übertragungskriterien relevant.^{58,59,62}

2.3 Membranfiltration

Membranfiltrations-Verfahren werden vorwiegend zur Trennung kolloiddisperser und molekulardisperser Stoffsysteme unter Verwendung von Filtermembranen eingesetzt. Technische Membranen weisen im Bereich der Trennung von Stoffgemischen ein breites Anwendungsfeld auf, daher werden ausschließlich druckgetriebene Membranverfahren behandelt.

Eine allgemeine Abgrenzung dieser Verfahren erfolgt gewöhnlich aufgrund ihres Trennbereichs. In Abbildung 2.5 ist die transmembrane Druckdifferenz Δp_{TM} über dem Trennbereich aufgetragen.



Abbildung 2.5: Einsatzbereiche druckgetriebener Membranfiltrationsverfahren (nach Melin und Rautenbach⁶³).

Mit abnehmender Partikel- bzw. Molekülgröße d_P nimmt die erforderliche Druckdifferenz um etwa zwei Dekaden zu. Die Trennwirkung der Membran beruht auf der Rückhaltung der abzutrennenden

Stoffe. Diese variieren in ihrer Art und Größenordnung von Partikeln über Moleküle bis hin zu Ionen. Daher kommen je nach Trennaufgabe unterschiedliche Membranmaterialien zum Einsatz.⁶³

2.3.1 Membranmaterialien

Aus stofflicher Sicht dominieren Polymermembranen (PES, PP, PS oder PTFE), welche durch Phaseninversion, Reckprozesse oder Kernspurverfahren hergestellt werden. In Fällen, in denen gute mechanische Eigenschaften sowie hohe thermische und chemische Resistenz erforderlich sind, kann im Bereich der Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF) auf keramische Werkstoffe (Al₂O₃ oder ZrO₂) zurückgegriffen werden. Im Bereich der MF stehen zusätzlich Glas, Sintermetalle oder faserverstärkte Kohlenstoffe zur Verfügung.

Hinsichtlich der Membranstruktur wird in Porenmembranen (MF und UF) und porenfreie Membranen bei der Nanofiltration (NF) und der Umkehrosmose (RO) unterschieden. In der MF mit Porenweiten von 1 µm bis 0,05 µm erfolgt die Charakterisierung der Trenngrenze aufgrund der zurückgehaltenen Partikelgröße. Bei der UF wird die Trenngrenze bezüglich der Molmasse als *molecular weight cut-off* (MWCO) angegeben. Die Porenweiten betragen hierbei 5 nm bis 100 nm.

Der Aufbau von Membranen kann sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch gestaltet sein. Symmetrische Membranen verfügen über eine die gesamte Membrandicke umfassende homogene Porenstruktur. Asymmetrische Membranen hingegen sind aus einer dünnen, aktiven Trennschicht und einer darunter liegenden großporigen Stützschicht aufgebaut. Beide Schichten können entweder gemeinsam erzeugt (integral-asymmetrisch) oder als Kompositmaterial zusammengesetzt werden. Aufgrund des Partikelgrößenbereichs sind für die Membranfiltration von Nanopartikeln die MF und die UF von besonderem Interesse (vgl. Abb. 2.5).^{63,64}

2.3.2 Prozessführung und Modulkonfigurationen in der Mikro- und Ultrafiltration

Vorrangiges Ziel der Prozessführung ist bei MF und UF die Gewährleistung eines hohen Flusses durch die Membran. Dieser wird als Filtrat oder Permeat bezeichnet. Aufgrund der zurückgehaltenen Stoffe an der Membran erfolgt die Bildung einer Deckschicht, die einen zusätzlichen Strömungswiderstand darstellt. Im Falle des statischen Betriebes (*dead-end filtration*) kommt es bei einer konstanten transmembranen Druckdifferenz zu einer stetigen Reduzierung des Filtratflusses bis zu dessen vollständigem Erliegen. Hierbei erfolgt die Strömungsführung senkrecht zur Membran. Im dynamischen Betrieb der Querstromfiltration (*cross-flow filtration*) hingegen ist die Strömungsführung parallel zur Membran gerichtet. Durch die Überströmung werden im Falle der MF Scherkräfte an der Membran erzeugt, die abgelagerte Partikel aus der Deckschicht in die Kernströmung zurückführen. Durch die Strömungsgeschwindigkeit kann eine sogenannte reversible Deckschichtbildung erreicht werden, sodass die Partikelablagerung und Partikelablösung im Gleichgewicht stehen und somit ein stationärer Filtratfluss realisierbar ist. Im Falle der UF fördert die Überströmung den diffusiven Rücktransport angereicherter Moleküle in die Kernströmung. Die Deckschichtbildung besitzt jedoch auch hier einen irreversiblen Anteil, welcher von Porenverblockungen, innerer Adsorption oder Mikroorganismen herrührt. Dieses allgemein als *Membranfouling* bezeichnete Phänomen führt zu einer Reduzierung der Filtrationsleistung.

Die Querstromerzeugung kann, wie in Abbildung 2.6 dargestellt, durch sogenannte Durchströmungsfilter erfolgen. Weitere Varianten sind Rotationsscherspaltfilter und Vibrationsscherspaltfilter.^{63,64}



Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Durchströmungsfilters mit Nomenklatur der Prozessströme.

Im Bereich der Querstromfiltration werden die Membranen aus den bereits genannten Materialien in Modulen zusammengefasst. Ziel ist es, eine große Membranfläche in einem möglichst geringen Modulvolumen zu realisieren. Als charakteristische Größe gilt hier die Packungsdichte. In Abhängigkeit von der Form wird in Module mit rohrförmigen Membranen und mit Flachmembranen unterschieden. Rohrförmige Membranmodule werden mit abnehmendem Kanaldurchmesser und zunehmender Packungsdichte in Rohr-, Kapillar- und Hohlfasermodule unterteilt. Bei Flachmembranen wird mit zunehmender Packungsdichte in Platten-, Kassetten-, Kissen- und Wickelmodule unterschieden. Die Erhöhung der Packungsdichte führt jedoch zu einer verringerten Modulspülbarkeit und Feststoffbeladbarkeit. Aufgrund der großen Vielfalt an Modulen sei auch hier auf die Literatur^{63,64} verwiesen.

Die Querstromfiltration kann sowohl absatzweise als auch kontinuierlich betrieben werden. Ebenfalls ist eine mehrstufige Betriebsweise möglich. Melin und Rautenbach⁶³ gehen vertiefend auf Schaltungsvarianten ein. Eine spezielle Prozessführung der Querstromfiltration ist die Querstromdiafiltration. Hierbei werden gelöste Komponenten aus dem Retentat ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit wird in gleicher Menge zugeführt wie das Filtrat die Membran passiert. Das Retentatvolumen bleibt somit konstant. Diese Betriebsweise wird als kontinuierliche Querstromdiafiltration bezeichnet. Im absatzweisen Betrieb wird die Vorlage zunächst aufkonzentriert und anschließend wieder mit Waschflüssigkeit auf das Ausgangsniveau aufgefüllt.^{63,64}

2.3.3 Einsatzbereiche der Querstromfiltration

Die Querstromfiltration steht in Konkurrenz zu konventionellen Trennprozessen. Im Bereich der Querstrom-MF sind dies vor allem die statische Filtration sowie die Zentrifugation. Einsatzbereiche sind hierbei die Abtrennung von Mikroorganismen, Fällprodukten und Partikeln sowie die Klärung

von Fruchtsäften. Hingegen ist die Querstrom-UF eine Alternative zu thermischen Trennprozessen, zur Dialyse, zur Flockung sowie zur Chromatographie. Typische Anwendungsfelder sind die Aufarbeitung von Enzymen, Proteinen, Makromolekülen oder Kolloiden. Die Querstromfiltration zählt in den genannten Anwendungsfeldern zum Stand der Technik.^{64–66}

Mit fortschreitender Entwicklung im Bereich der Nanotechnologie erhöhte sich der Bedarf an effizienten Aufarbeitungstechnologien für Nanopartikel. Die Literatur zeigt, dass die Querstromfiltration auch hier bereits als Alternative zur Zentrifugation und Dialyse eingesetzt wurde.^{64,67–69} Ausgehend von Versuchen im Labormaßstab erwies sich besonders die Querstromdiafiltration als effiziente Alternative.^{67–69} Speziell SiO₂-Nanopartikel werden hierbei aufgrund ihrer sehr engen Partikelgrößenverteilung häufig als Modellpartikel eingesetzt.^{70–73} Die Untersuchungen befassen sich unter anderem mit der Analyse von Deckschichtbildungsvorgängen^{71,73} und interpartikulären Wechselwirkungen.^{70,72,74}

2.3.4 Auslegung von Querstromfiltrationsprozessen

Für die Auslegung von Membranfiltrationsprozessen ist die Charakterisierung der Strömungsverhältnisse und der Druckverhältnisse im Membranmodul wichtig. Die hierfür wesentlichen Berechnungsgleichungen werden kurz aufgeführt. Als einfacher Anwendungsfall wird ein rohrförmiges Membranmodul mit einem Kanal (Monokanal) herangezogen.

Die mittlere Durchströmungsgeschwindigkeit \bar{v} wird über

$$\bar{v} = \frac{\dot{V}_Z + \dot{V}_R}{2A_Q} , A_Q = (\pi/4)d_i^2$$
 (2.8)

mit dem Volumenstrom \dot{V}_Z auf der Zulaufseite und \dot{V}_R auf der Retentatseite sowie dem Innendurchmesser d_i des Strömungskanals bestimmt. Die Bestimmung des Strömungszustands im Kanal erfolgt über die REYNOLDS-Zahl mit

$$Re = \frac{\overline{v} d_i}{\nu}.$$
 (2.9)

Der Umschlagpunkt von laminarer zu turbulenter Strömung liegt bei *Re_{krit}* ≈ 2300. Eine Abschätzung des Druckabfalles Δ*p* im Modul kann über

$$\Delta p \cong \lambda \, \frac{l}{d_i} \, \frac{\rho}{2} \, \bar{\mathbf{v}}^2 \tag{2.10}$$

mit dem Rohrreibungsbeiwert λ sowie der Länge des Kanals / erfolgen.⁶⁴ Für den Rohrreibungsbeiwert kann bei turbulenter Strömung und unter Annahme sehr glatter Wände

$$\lambda = 0.3164 \, Re^{-0.25}$$
 für $Re = 3000 \, bis \, 10^5$ (2.11)

angesetzt werden.⁶⁴ Der sich über das Modul einstellende Druckabfall steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Wandschubspannung τ_W an der Membranoberfläche. Diese wirkt der Deckschichtbildung entgegen und ist somit ein wichtiges Charakteristikum für die Auslegung. Eine

Abschätzung erfolgt aus dem allgemeinen Ansatz nach Lukert⁶⁴

$$\tau_W A_O = \Delta p A_Q \tag{2.12}$$

mit der Membranoberfläche Ao zu

$$\tau_W = \frac{\Delta \rho \, d_i}{4 \, l} \, . \tag{2.13}$$

Die transmembrane Druckdifferenz Δp_{TM} stellt die eigentliche Triebkraft der Filtration dar. Vereinfachend wird gewöhnlich mit der arithmetisch gemittelten transmembranen Druckdifferenz

$$\Delta p_{TM} = \frac{p_Z + p_R}{2} - p_F \tag{2.14}$$

zwischen Zulaufseite p_Z und Retentatseite p_R gerechnet. Da auf der Filtratseite meist Atmosphärendruck anliegt, ist der Term p_F vernachlässigbar.⁶⁴

2.4 Miniplant-Technik

Der Begriff Miniplant-Technik wurde Ende der 1970er Jahre in der wissenschaftlichen Literatur eingeführt.^{75,76} Verstanden wird darunter eine Versuchsanlage im kleinstmöglichen Maßstab mit dem Ziel einer verlässlichen Datengewinnung für die Prozessentwicklung und Prozessoptimierung.

Zu den wesentliche Anforderungen an die Miniplant-Technik^{75,77} zählen:

- Die Möglichkeit eines schnellen Aufbaus der Versuchsanlage,
- eine hohe Modularität und Flexibilität bezüglich Umbauten und Erweiterungen, was in der Verfahrensentwicklung häufig benötigt wird und
- ein stabiler und sicherer Betrieb auch über größere Prozesszeiträume.

Den ersten beiden Anforderungen wird die Miniplant-Technik aufgrund des bevorzugt eingesetzten *Baukastensystems* gerecht. In Abgrenzung zu Pilot- und Technikumsanlagen sind Modularität und Flexibilität wesentliche Alleinstellungsmerkmale von Miniplant-Anlagen. Des Weiteren ist der Zeitund Kostenfaktor für Bau und Betrieb bei Miniplant-Anlagen deutlich geringer als bei Pilot- und Technikumsanlagen.^{78,79} Ein stabiler Dauerbetrieb wird durch zahlreiche Mess-, Steuer- und Regelungseinrichtungen sowie eine weitgehende Automatisierung der Miniplant-Anlage gewährleistet.^{75,77}

Miniplant-Anlagen werden vorwiegend zur Verfahrenserprobung in einem frühen Projektstadium eingesetzt, um einerseits die technische und wirtschaftliche Machbarkeit des Verfahrens zu prüfen, andererseits ein detailliertes Prozessverständnis zu erreichen. Zusätzlich zur Anwendung als Forschungsund Versuchsanlage werden Miniplant-Anlagen auch für die Kleinmengenproduktion eingesetzt.⁸⁰ Diese erweist sich als vorteilhaft bei der Produktion von toxischen Stoffen in Bezug auf die allgemeine Prozesssicherheit.⁸¹

Eine entscheidende Rolle bei Miniplant-Anlagen spielt die Mess-, Steuer- und Regelungstechnik.^{75,77} Die Instrumentierung entspricht hierbei mindestens der einer geplanten Großanlage. Um eine detaillierte Prozessanalyse durchführen zu können, wird darüber hinaus bevorzugt *in-line*-Messtechnik eingesetzt. Im Rahmen der sogenannten integrierten Miniplant-Technologie werden Miniplant-Technik und Modellierung bzw. Simulation kombiniert eingesetzt.^{82,83}

Eine differenziertere Einordnung der Prozessanalytik erfolgt gewöhnlich nach deren Betriebsweise. Hierzu sind in Tabelle 2.1 häufig anzutreffende Betriebsweisen zusammengestellt.

Betriebsweise	Merkmale
in-line on-line	Messgerät über Sonde direkt mit Prozess verbunden Messgerät über Probenschleife mit Prozess verbunden
at-line	Messgerät in unmittelbarer Nachbarschaft zum Prozess positio- niert. Probennahme erforderlich.
off-line	Messgerät nicht in unmittelbarer Nachbarschaft zum Prozess positioniert. Probennahme und Transport erforderlich.

Tabelle 2.1: Einordnung der Prozessanalytik nach Betriebsweise.

Ein wesentlicher Vorteil der *in-line-* bzw. *on-line-*Betriebsweise besteht darin, dass sowohl eine Echtzeit-Datenerfassung und -Datenverarbeitung als auch eine direkte Einbindung der Analytik in die Prozessleittechnik ermöglicht wird.

Die Verbreitung der Miniplant-Technik in den verschiedenen Bereichen der Verfahrenstechnik ist sehr unterschiedlich. Im Bereich der Destillation zählen Miniplant-Anlagen zum Stand der Technik, sodass nicht zuletzt aufgrund der wissenschaftlich guten Durchdringung hohe Maßstabsübertragungsfaktoren von bis zu 100 erreicht werden und auf Technikums- bzw. Pilotanlagen verzichtet werden kann.⁷⁷

Die Verbreitung von Miniplant-Anlagen ist im Bereich der Fluidverfahrenstechnik generell größer als beispielsweise in der Feststoffverfahrenstechnik. Ein wesentlicher Grund ist hierbei, dass sich Feststoffverfahren mitunter nur bedingt auf die in Miniplant-Anlagen üblichen Durchsätze von etwa 10 kg h⁻¹ miniaturisieren lassen. Aufgrund des Strömungszustands im Reaktor sind dem möglichen Grad der Maßstabsverkleinerung bei Rührprozessen ebenfalls Grenzen gesetzt.⁷⁷

Im Bereich der Membrantechnik hat die Miniplant-Technik dagegen noch keine so weite Verbreitung gefunden; auch über eine integrierte oder kombinierte Anwendung von Membranverfahren mit anderen Grundoperationen wird nur selten in der Literatur berichtet.⁷⁷

2.5 Numerische Strömungsmechanik

Die numerische Strömungsmechanik oder *computational fluid dynamics* (CFD) hat das Ziel, strömungsmechanische Fragestellungen mit Hilfe numerischer Methoden zu lösen. Zur mathematischen Beschreibung von Strömungsvorgängen werden die Erhaltungsgleichungen für die Gesamtmasse, den Impuls, die Energie und einzelne Stoffkomponenten herangezogen. Eine Beschreibung dieser Erhaltungsgleichungen wird im folgenden Abschnitt gegeben.⁸⁴

Erhaltungsgleichungen

Für gewöhnlich erfolgt eine Lösung der genannten Erhaltungsgleichungen⁸⁴ mit numerischen Methoden in einem ortsfesten Koordinatensystem. Ziel ist die Berechnung von Druck-, Geschwindigkeits-, Konzentrations- und Temperaturfeldern in einer Strömung.

Die Erhaltung der Gesamtmasse wird allgemein für eine instationäre Strömung eines kompressiblen Mediums durch

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \, \vec{\mathbf{v}}) = 0 \tag{2.15}$$

beschrieben. Für die Impulsbilanz ergibt sich hierbei in konservativer Formulierung

$$\frac{\partial(\rho\,\vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\,\vec{v}\,\vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho\,\vec{f}$$
(2.16)

mit den Eingangsgrößen Dichte ρ , Druck p und dem Geschwindigkeitsvektor \vec{v} . Auftretende volumenspezifische Kräfte wie beispielsweise die Schwerkraft oder Kräfte eines (elektro-)magnetischen Feldes werden durch den Term $\rho \vec{f}$ beschrieben. Die Komponenten des Spannungstensors **T** können für NEWTON'sche Medien nach STOKES durch

$$\mathbf{T}_{ii} = 2\eta \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\eta(\nabla \cdot \vec{\mathbf{v}}),$$

$$\mathbf{T}_{ij} = \eta \left(\frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \mathbf{v}_j}{\partial x_i}\right) \quad mit \quad x_i, x_j = x, y, z$$
(2.17)

beschrieben werden. Durch Einsetzen von Gleichung 2.17 in die Impulsbilanz (siehe Gleichung 2.16) ergeben sich die sogenannten NAVIER-STOKES-Gleichungen.

Für die thermische Energiebilanz ergibt sich mit der spezifischen inneren Energie u

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} u) = -p(\nabla \cdot \vec{v}) + \mathbf{T} : \nabla \vec{v} - \nabla \cdot \vec{\dot{q}} + Q_u \quad .$$
(2.18)

Die Terme der rechten Seite beschreiben in der Reihenfolge von links nach rechts die Volumenänderungsarbeit bei kompressiblen Medien, die durch Reibung in innere Energie umgesetzte Strömungsenergie, gefolgt von den molekularen Wärmeströmen und Energiequellen und -senken.

Die Bilanzierung einer Stoffkomponente kann in analoger Weise durch eine Komponentenbilanz nach

$$\frac{\partial(\rho c)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \, \vec{v} \, c) = -\nabla \cdot \rho \, \vec{n} + Q_c \tag{2.19}$$

erfolgen. Die Eingangsgrößen der rechten Seite sind hierbei die Stoffstromdichte $\rho \, \tilde{n}$ sowie Quellterme Q_c , die, im Fall chemischer Reaktionen, einer Zu- oder Abnahme von Komponenten Rechnung tragen.

Impuls-, Energie- und Stofftransportvorgänge werden von den oben genannten Gleichungen exakt beschrieben. In laminaren Strömungen ist eine Berechnung der Zustandsgrößen durch numerische Methoden direkt möglich. Hierzu werden die Gleichungen mit einem Diskretisierungsverfahren in algebraische Gleichungen überführt und anschließend iterativ numerisch gelöst, wie beispielsweise mit der Finite-Volumen-Methode. Für turbulente Strömungen ist eine direkte numerische Simulation (DNS) ebenfalls möglich. Das Rechengitter muss hierzu fein genug sein, um auch kleinste Wirbelstrukturen auflösen zu können. Dies wäre jedoch bei komplexen Geometrien, wie sie in praxisrelevanten Fragestellungen häufig vorkommen, mit erheblichem Rechenaufwand verbunden. Daher erfolgt die numerische Berechnung meist auf Basis der REYNOLDS-gemittelten Erhaltungsgleichungen (RANS).⁸⁴

Reynolds-Gleichungen

Ausgehend von den NAVIER-STOKES-Gleichungen werden durch zeitliche Mittelung die REYNOLDS-Gleichungen gewonnen. Die darin liegende Annahme besagt, dass der Momentanwert der Zustandsgrößen ϕ wie beispielsweise die Dichte oder die Geschwindigkeit, entsprechend

$$\phi(\mathbf{x}_i, t) = \overline{\phi}(\mathbf{x}_i) + \phi'(\mathbf{x}_i, t) \tag{2.20}$$

in einen zeitgemittelten Wert $\overline{\phi}$ und eine momentane Schwankungsgröße ϕ' zerlegt werden kann. Einerseits ist so eine Vereinfachung der Gleichungen zu erreichen, anderseits ergeben sich durch die Mittelung in den Impulsgleichungen (Gl. 2.16) zusätzliche unbekannte Größen, die sogenannten REYNOLDS-Spannungen. Als Folge ist das Gleichungssystem nicht mehr geschlossen lösbar. Eine Bestimmung der REYNOLDS-Spannungen und somit die Lösung des Schließungsproblems erfolgt mittels Turbulenzmodellen.⁵⁹

Turbulenzmodellierung

Ein Großteil der Turbulenzmodelle beruht auf dem Prinzip der Wirbelviskosität. Diesem liegt die Annahme zu Grunde, dass bei turbulenten Strömungen die unbekannten REYNOLDS-Spannungen proportional zu den Geschwindigkeitsgradienten der Hauptströmung sind. Die Wirbelviskosität η_t ist hierbei keine Stoffgröße, sondern vielmehr abhängig von der Turbulenzstruktur.

Turbulenzmodelle, die auf dem Prinzip der Wirbelviskosität beruhen, ermöglichen eine Bestimmung der unbekannten REYNOLDS-Spannungen durch zusätzliche Transportgleichungen. Unterschieden werden Turbulenzmodelle in algebraische Modelle, Ein-Gleichungs- und Zwei-Gleichungs-Modelle. Zwei-Gleichungs-Modelle zählen aktuell zu den meist verwendeten Turbulenzmodellen. Ein für technische Anwendungen weit verbreiteter Vertreter ist das k- ε -Modell.^{85,86} Hierbei werden zwei zusätzliche Transportgleichungen, eine für die turbulente kinetische Energie k und eine für die Energiedissipationsrate ε gelöst. Für die Wirbelviskosität η_t ergibt sich der Zusammenhang

$$\eta_t = c_\eta \, \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \,. \tag{2.21}$$

Hierbei ist c_{η} eine dimensionslose Konstante.

Im Gegensatz zu den oben genannten Turbulenzmodellen beruhen REYNOLDS-Spannungsmodelle nicht auf der Wirbelviskosität. Mit diesen Modellen können die unbekannten REYNOLDS-Spannungen direkt bestimmt werden. Allerdings ist diese Klasse von Turbulenzmodellen sehr komplex und rechenintensiv, da sie die Lösung zusätzlicher Gleichungen erfordert. Für weiterführende Aspekte zur numerischen Strömungsmechanik wird an dieser Stelle auf die spezifische Literatur verwiesen.^{84,87,88}

Kapitel 3

Material und Methoden

3.1 Methoden zur Herstellung und Aufarbeitung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln

3.1.1 Partikelherstellung

Die Partikelherstellung basiert auf dem bereits in den Grundlagen (siehe Kap. 2.1) beschriebenen Sol-Gel-Prozess. Angewendet wird eine Methode nach Stöber et al.² Diese besteht aus der Umsetzung von Tetraethylorthosilicat (TEOS) als *precursor* unter alkalischen Bedingungen zu kolloidalen Siliziumdioxid-Partikeln. Nach dieser Methode hergestellte Partikel zeichnen sich durch eine hohe Sphärizität (kugelförmige Gestalt) und eine hohe Einheitlichkeit bezüglich ihrer Größe aus.

Die Durchführung der Partikelherstellung ist in der Literatur nicht einheitlich beschrieben. Für die Reproduzierbarkeit und Übertragbarkeit der Ergebnisse ist dies jedoch gleichermaßen wichtig. Unterschiedliche Vorgehensweisen bestehen sowohl in der Art als auch Reihenfolge der Eduktvorlage. Daher werden die Merkmale der zwei häufigsten Varianten beschrieben und anschließend die in dieser Arbeit gewählte Variante dargestellt.

3.1.1.1 Auswahl der Vorlagenreihenfolge der Reaktionsedukte

Variante A^{24,26,28,46,47,89} beruht auf zwei getrennten Vorlagen. Eine Vorlage enthält die Hälfte des polaren Lösemittels, meist Ethanol, sowie die Reaktionskatalysatoren Wasser und Ammoniak. Eine weitere Vorlage enthält die zweite Hälfte des Lösemittels mit dem darin homogenisierten *precursor*. Der Sol-Gel-Prozess wird initiiert durch Zusammenführung beider Vorlagen unter kontinuierlicher Homogenisierung. Der *precursor* wird demnach vorvermischt zugegeben.

Variante B^{2,16,43,57} beruht auf nur einer Vorlage mit dem Lösemittel und den Reaktionskatalysatoren. Im Gegensatz zur Variante A wird zum Start des Sol-Gel-Prozesses der *precursor* unter kontinuierlicher Homogenisierung als Reinstoff hinzugegeben.

Die Varianten A und B unterscheiden sich lediglich in der Art der *precursor*-Zugabe. Vergleichbar sind sie jedoch nur, wenn die erforderliche Mischzeit des *precursor* bei Variante B geringer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit des Sol-Gel-Prozesses. Bei Variante A wird der *precursor* bereits makroskopisch und mikroskopisch vermischt zugegeben. Bei dieser Vorgehensweise ist jedoch zwingend erforderlich, dass das eingesetzte polare Lösemittel wasserfrei ist, um nicht bereits in der Vorlage eine Hydrolyse des *precursor* hervorzurufen.

Variante A ist im Labormaßstab relativ einfach umzusetzen, erfordert aber in einem vergrößerten Ansatzmaßstab einen wesentlich höheren apparativen und messtechnischen Aufwand.

Variante B weist eine klar trennbare Vorlagenreihenfolge auf, ist messtechnisch besser erfassbar, im vergrößerten Ansatzmaßstab einfacher umsetzbar und wird daher für diese Arbeit ausgewählt. Die eingesetzte Vorlagenreihenfolge wird wie folgt konkretisiert:

- Die Vorlage besteht aus dem Lösemittel Ethanol (EtOH) vergällt mit 0,5 Vol.% bis 1,5 Vol.% Methylethylketon (MEK) sowie den Reaktionskatalysatoren Reinstwasser (H₂O) und Ammoniak (NH₃) in Form von Ammoniumhydroxid (NH₄OH).
- Das Tetraethylorthosilicat (TEOS) wird erst nach hinreichender Homogenisierung der Vorlage und Equilibrierung auf die Prozesstemperatur als Reinstoff zugegeben.

Die schrittweise Vorlage der Edukte ermöglicht es, deren Einfluss auf die Vorlage messtechnisch zu erfassen und somit die Vergleichbarkeit der Experimente untereinander zu überprüfen. Bei der anschließenden Zugabe des *precursor* kann zudem der Einfluss der Homogenisierung auf den Prozess untersucht werden.

3.1.1.2 Auswahl des Prozesspunktes

Nach Festlegung einer einheitlichen Vorlagenreihenfolge ist für die Vergleichbarkeit von Prozessführung und Syntheseergebnis die Festlegung eines einheitlichen Prozesspunktes wichtig. Der Prozesspunkt umfasst neben den Konzentrationsvorgaben noch weitere intensive Zustandsgrößen wie beispielsweise die Prozesstemperatur und den Prozessdruck. Gearbeitet wird unter Normaldruckbedingungen, die Prozesstemperatur (25 °C, 40 °C und 60 °C) wird dabei variiert. Die Stoffmengenkonzentrationen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Stoffbezeichnungen und Konzentrationen beim gewählten Prozesspunkt.

Stoffbezeichnung	$c \ / \ mol \ L^{-1}$
TEOS	0,055
H ₂ O	3,428
NH ₃	0,312

Das Grundrezept stammt aus einer früheren Publikation¹⁶ der Arbeitsgruppe Biomimetische Grenzflächen und wurde seitdem empirisch weiterentwickelt. Wesentlich im Sinne der Zielsetzung - Siliziumdioxid-Partikel im Nanometerbereich (≤100 nm) herzustellen - ist eine geringe *precursor*-Konzentration im Reaktionsmedium. Von Vorteil ist dabei, dass kein vorzeitiger Reaktionsabbruch durch Aufarbeitung notwendig ist und eine detaillierte Prozessanalyse der Partikelherstellung bis zum vollständigen Reaktionsumsatz erfolgen kann. Ausgehend von den Konzentrationsvorgaben des Prozesspunktes (siehe Tab. 3.1), werden die erforderlichen Eduktmengen für die Ansatzgrößen 0,1 L, 1 L und 5 L berechnet. Die Einsatzmengen sind in Tabelle 3.2 und 3.3 zusammengestellt.

Tabelle 3	.2: Eingesetzte	Eduktvolumina	und Volum	enanteile bei	der P	artikelherstellung	im 0,1 L-
	Laborreakto	ormaßstab (Amn	noniumhydr	oxid-Lösung	25 %).		

Reaktionsmaßstab 0,1 L (Dosierung volumetrisch)			
Stoffbezeichung	ϕ_i / mL mL ⁻¹	<i>V</i> / mL	
TEOS	0,01	1,23	
H ₂ O	0,05	4,59	
NH₄OH	0,02	2,36	
EtOH (MEK)	0,92	91,82	

Tabelle 3.3: Eingesetzte Eduktmassen und Massenanteile bei der Partikelherstellung im 1 L- und
5 L-Miniplantmaßstab (Ammoniumhydroxid-Lösung 25 %).

Reaktionsmaßstab 1L (Dosierung gravimetrisch)		
Stoffbezeichung	$w_i / g g^{-1}$	<i>m </i> g
TEOS	0,01	11,47
H ₂ O	0,06	45,77
NH₄OH	0,03	21,28
EtOH (MEK)	0,90	724,44

Reaktionsmaßstab 5 L	(Dosierung gravimetrisch)	
Stoffbezeichung	$w_i / g g^{-1}$	<i>m </i>

	/ Б
TEOS 0,01 5 ⁻	7,35
H ₂ O 0,06 228	8,85
NH ₄ OH 0,03 106	5,39
EtOH (MEK) 0,90 3622	2,17

3.1.1.3 Prozessschritte der Partikelherstellung in den eingesetzten Ansatzmaßstäben

Für den in dieser Arbeit angestrebten Vergleich des Herstellungsprozesses in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben ist eine einheitliche Prozessführung der Partikelherstellung wichtig. Wesentliche Prozessschritte bezüglich der Prozess-Vorbereitung und der Prozess-Durchführung zeigt Abbildung 3.1 in einer schematischen Darstellung. Detailunterschiede in der Handhabung, abhängig von Reaktortyp und Ansatzmaßstab, werden in den Abschnitten 3.1.1.4 und 3.1.1.5 beschrieben.



Abbildung 3.1: Schema der Partikelherstellung mit Prozesschrittnummer, Schrittbezeichnung in der Prozessregelung und Prozessschrittinhalten (*rechts, kursiv*).

Die Vorbereitungsphase umfasst die folgenden drei Prozessschritte:

• V1 – Reinigung des Reaktors und der Dosiereinrichtung.

Dies ist notwendig, um Staubteilchen von mediumberührenden Oberflächen zu entfernen, somit eine sekundäre Keimbildung an Fremdteilchen weitestgehend zu vermeiden. Als Reinigungsmittel wird entweder das eingesetzte Lösemittel oder der anschließend dosierte Stoff verwendet.

- V2 Positionierung der Reaktoreinbauten.
 Dies ist notwendig, um einen geometrisch ähnlichen Aufbau zwischen den eingesetzten, unterschiedlichen Reaktormaßstäben zu gewährleisten. Des Weiteren erfolgt die Positionierung der Prozessmesstechnik. In der realisierten Miniplant-Versuchsanlage ist diese umfangreich, da wesentlich auf *in-line*-Messtechnik und Prozessautomatisierung gesetzt wird.
- V3 Parametrierung der Prozessschritte.
 Hier werden die Prozess-Durchführungsschritte P1 P7, soweit dies aufgrund einer vorhandenen und verfügbaren Prozess-Automatisierung möglich ist, vorab definiert. Bei dem im 0,1 L-Labormaßstab eingesetzten Reaktorsystem (vgl. Kap. 3.1.1.4) ist dies nicht der Fall. Hier müssen die jeweiligen Prozessschritte abschnittsweise von Hand gestartet und überwacht werden.

Die Durchführung umfasst die folgenden sieben Prozessschritte:

- P1-P4 Die Prozessschritte P1 bis P4 setzen die im Abschnitt 3.1.1.1 festgelegte Reihenfolge bezüglich Eduktvorlage, Temperierung und Homogenisierung sowie Equilibrierung prozesstechnisch um.
- **P5** Mit diesem Prozessschritt, Dosierung des *precursor*, beginnt die eigentliche Partikelherstellung sowie alle prozessbegleitenden Maßnahmen.
- **P6** Dieser beinhaltet über eine einheitliche Reaktionszeit von 24 h die Prozessbeobachtung und Prozessanalyse von Reaktionskinetik und Partikelwachstum.
- **P7** Abschalten bzw. Abfahren des Reaktionssystems nach Ablauf der Reaktionszeit, verbunden mit entsprechenden Probenentnahmen.

3.1.1.4 Partikelherstellung im 0,1 L-Labormaßstab

Für die Partikelherstellung im Labormaßstab wurde ein Parallelreaktionssystem (EasyMax, Fa. Mettler-Toledo, Greifensee, Schweiz) eingesetzt. Allgemein zeichnen sich Reaktionssysteme dieser Art durch einen kompakten Aufbau mit mehreren parallel betriebenen Reaktoren und einen erhöhten Automatisierungsgrad aus. Somit besteht die Möglichkeit, zeiteffizient Mehrfachbestimmungen der Partikelherstellung in identischen Reaktoren durchzuführen. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.



Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des eingesetzten Parallelreaktionssystems (EasyMax, Fa. Mettler-Toledo, Greifensee, Schweiz).

Das Reaktionssystem besteht aus zwei Miniatur-Glasreaktoren im Rührkesselformat, die unabhängig voneinander betrieben werden können. Als Reaktionsvolumina sind sowohl 0,05 L als auch 0,1 L möglich. In dieser Arbeit wird das 0,1 L-Reaktionsvolumen eingesetzt (vgl. Kap. 4.3.1). Miniaturrührwerke übernehmen den Antrieb der Rührorgane. Die Dosierung erfolgt automatisiert über eine integrierte Spritzenpumpe. Das eingesetzte Parallelreaktionssystem ist in Abbildung 3.3 dargestellt.



Abbildung 3.3: Photographie des eingesetzten Parallelreaktionssystems (EasyMax, Fa. Mettler-Toledo, Greifensee, Schweiz) bestückt mit zwei 0,1L-Miniaturreaktoren.

Die Handhabung der gewählten 0,1 L-Reaktoren ist für eine Doppelbestimmung gleich. Daher wird die Durchführung vereinfacht anhand eines Reaktors dargestellt.

Vorbereitungsschritte V1 bis V3

Die Reinigung der mediumberührenden Reaktorflächen und der Dosiereinrichtung erfolgt mit dem Lösemittel (EtOH (MEK)). Der Bodenabstand des Rührorgans wird auf 16 mm eingestellt. Durch die erhebliche Miniaturisierung sind Strombrecher wegen des geringen Reaktordurchmessers nicht verfügbar. Ein über den Reaktordeckel in das Rührgut eingebrachtes zylindrisches PTFE-Vollteil (d = 10 mm) ermöglicht jedoch weitgehend, eine sich bei erhöhten Drehzahlen ausbildende Trombe zu reduzieren. Messtechnisch ist lediglich ein Pt100-Temperatursensor für die Temperaturregelung im Reaktionsraum zu positionieren. Eine Parametrierung von Prozessschritten (vgl. V3, Abb. 3.1), verbunden mit einem automatisierten Wechsel zwischen diesen, ist über die Bedienungssoftware nicht möglich. Die Prozessschritte P1 bis P7 werden daher manuell umgesetzt.

Prozessschritte P1 bis P7

Entsprechend der festgelegten Vorlagenreihenfolge (vgl. Kap. 3.1.1.1) wird in Prozessschritt P1 zuerst das Lösemittel vorgelegt. Eine Steuerung des Dosiervorgangs erfolgt automatisiert über die Bedienoberfläche. Dosiervolumina sind Tabelle 3.2 zu entnehmen. Im anschließenden Prozessschritt P2 wird über das Bedienfeld die Rührerdrehzahl und die Prozesstemperatur eingestellt sowie die Homogenisierung und die Temperierung gestartet.

Die Vorlage wird im Prozessschritt P3 vervollständigt durch die Dosierung der Reaktionskatalysatoren H_2O und NH_4OH . Aufgrund des geringen Reaktionsvolumens erfolgt die Temperierung des Reaktionsmediums in einem kurzen Zeitraum. Die benötigte Zeit für den Ausgleich von Konzentrationsgradienten bei der Stoffzugabe kann jedoch nur abgeschätzt werden, da eine messtechnische Erfassung, wie beispielsweise die Änderung des pH-Werts, wegen der kleinen Armaturen nicht realisierbar ist. Eine Haltezeit von etwa 5 min nach dem letzten Dosierschritt der Vorlage ist in erster Näherung ausreichend.

Der Startzeitpunkt des Sol-Gel-Prozesses wird durch die Zugabe von TEOS festgelegt (P5). Ab hier wird auch die Reaktionszeit gezählt und die mittlere Partikelgröße entsprechend der in Kapitel 3.4 beschriebenen Methode bestimmt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Prozess in Prozessschritt P7 über die Bedienoberfläche beendet. Der Reaktorinhalt wird in ein Lagerungsgefäß überführt und Proben im 20 mL-Maßstab für die weitere Charakterisierung entnommen.

3.1.1.5 Partikelherstellung im 1 L- und 5 L-Miniplantmaßstab

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Versuchsanlage im Miniplantmaßstab konzipiert und realisiert. Die Partikelherstellung kann hierbei im vergrößerten Maßstab von 1L und 5L erfolgen. Die Anlage wurde mit einer Dosiereinrichtung sowie verschiedenen *in-line*-Prozessmesstechnikkomponenten ausgestattet. Über eine ebenfalls realisierte Prozessregelung erfolgt die Versuchsdurchführung automatisiert, rechnergestützt und reproduzierbar. Konzeption und Realisierung der Versuchsanlage sind in den Kapiteln 4.1 bzw. 4.2 detailliert beschrieben. Abbildung 4.7 zeigt hierbei eine Photographie der realisierten Versuchsanlage. Die Fließbildschemata der Anlage für die Partikelherstellung und die Partikelaufarbeitung sind Inhalt der Abbildung 4.8 bzw. Abbildung 4.9.

Vorbereitungsschritt V1 – Reinigen

Mediumberührende Reaktorteile werden mit Lösemittel gereinigt. Die Dosiereinrichtung umfasst, im Gegensatz zum Labormaßstab (vgl. Kap. 3.1.1.4), zwei Dosierpumpen mit getrennten Dosierleitungen, die unabhängig voneinander ansteuerbar sind. Dies ist notwendig, um sowohl für die Vorlage des Lösemittels im Liter-Bereich als auch für die Reaktanden im Milliliter-Bereich kurze Dosierzeiten zu realisieren. Die Dosierung wird in beiden Fällen gravimetrisch durchgeführt. Für die Reinigung der Leitungen wird jeweils das im Anschluss dosierte Fluid verwendet.

Mit dem Start des Hauptprogramms befindet sich die Prozessregelung automatisch in einem Initialisierungszyklus, von dem aus ein Zugriff auf modulare Unterprogramme möglich ist. Die Reinigung erfolgt automatisiert über ein modulares Unterprogramm der Prozessregelung mit dem Namen "Dosierassistent". Dieses beinhaltet die Anweisungen für eine gravimetrische Dosierungen mit beiden Pumpen, des Weiteren kann über den Befehl "Dosierleitung spülen" eine automatisierte Leitungsreinigung vorgenommen werden. Eine einmalige Durchführung der Reinigungssequenz ist hierbei ausreichend. Die Reinigung der Lösemitteldosierleitungen erfolgt dagegen nicht automatisiert, sondern durch direkte Eingabe von Dosierrichtung und Dosiergeschwindigkeit in der Benutzeroberfläche. Hierbei ist das Spülen mit ~100 mL Lösemittel bei moderater Drehzahl von 15 min⁻¹ und eine anschließende Belüftung der Dosierleitung ausreichend.

Vorbereitungsschritt V2 – Positionieren

Zunächst werden die Stromstörer, allgemein als Bewehrung bezeichnet, in den Reaktor eingepasst. Die Bewehrung ist im 1 L-Reaktor aus drei, im 5 L-Reaktor vier Leitblechen aufgebaut.

Nach Durchführung der Rührwelle durch den Rührverschluss wird der Reaktor über den Reaktordeckel technisch dicht verschlossen und das Rührwerk abgesenkt. Die Rührebene, definiert als der Abstand zwischen Rührblattansatz und dem Reaktorboden, wird daraufhin eingestellt. Verwendet wird in beiden Reaktoren ein Verhältnis von Rührblattdurchmesser zu Bodenabstand $d_R/h_R = 1$.

Die Sondenpositionierung erfolgt über die Armaturen des Reaktordeckels. Erforderlich sind der Pt100-Temperatursensor sowie für die Prozessanaylse die pH-Wert- und Leitfähigkeitssonde. Um eine repräsentative Messposition zu gewährleisten, ist eine Eintauchtiefe zu wählen, die leicht oberhalb der Rührebene liegt und während der Versuchsreihe nicht verändert wird. Die Sonde zur direkten Bestimmung der Partikelgröße im Reaktor wird erst zu einem späteren Prozesszeitpunkt positioniert.

Vorbereitungsschritt V3 – Parametrieren

Um die Partikelherstellung automatisiert durchzuführen, ist es notwendig, die Prozessschrittabfolge P1 bis P7 (siehe Abb. 3.1) im Vorfeld über die Benutzeroberfläche zu definieren. Verwendet werden hierzu vorprogrammierte Befehlssequenzen, die Arbeitsschritte wie beispielsweise die Zuschaltung von Homogenisierung und Temperierung (P2) oder eine Komponentendosierung enthalten. Anschließend werden die Prozessparameter (Rührwerksdrehzahl, Prozesstemperatur) spezifiziert. Die Auswahl und Aktivierung der verwendeten Prozessmesstechnik erfolgt ebenfalls über die Benutzeroberfläche. Ausgewählt wird sowohl die pH-Wert-Messoption als auch die Leitfähigkeits-Messoption. Die Bestimmung der Partikelgröße und -größenverteilung wird erst im laufenden Prozess dynamisch parametriert und zugeschaltet.

Damit ist die Prozess-Vorbereitung abgeschlossen. Über die Benutzerschaltfläche "Anfahren" erfolgt der Wechsel und Start der Prozess-Durchführung P1 bis P7. Die kontinuierliche Messdatenerfassung und Messdatenspeicherung ist ab diesem Zeitpunkt automatisch gestartet und aktiv.

Prozessschritt P1 – Vorlage des Lösemittels

Die Dosierung sämtlicher Reaktanden und des Lösemittels erfolgt gravimetrisch. Die durchzuführenden Arbeitsschritte wiederholen sich daher und bestehen aus:

- Positionierung des Vorlagebehälters auf der Analysewaage
- Fixierung der Zuleitung zur Dosierpumpe im Vorlagebehälter, so dass die Entnahmekapillare den Behälterboden nicht berührt, um keine Verfälschung des Wägewertes und damit des lstwerts der Regelung zu verursachen
- Entlüftung der Dosierleitung in einen Beistellbehälter und Positionierung der Dosierleitung im Reaktor

- Spezifikation von Dosiermenge und Dosierrichtung über die Benutzeroberfläche sowie Initiierung des automatisierten geregelten Dosiervorgangs
- Belüftung und ggf. Reinigung der Dosierleitung.

Unterschiede bestehen lediglich in den eingesetzten Pumpen, die in Abhängigkeit der Dosiermenge ausgewählt werden. Für eine weitgehend automatisierte Dosierung wurde eine modulare Routine in die Prozessregelung integriert. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Der Wechsel in den nächsten Prozessschritt P2 erfolgt über die Benutzerschaltfläche "Dosiervorgang abgeschlossen".

Prozessschritt P2 – Zuschalten von Homogenisierung und Temperierung

Die notwendigen Prozessparameter Drehzahl und Prozesstemperatur wurden bereits im Vorbereitungsschritt V3 spezifiziert. Die Zuschaltung des Rührwerks und des Thermostaten sowie der Wechsel in den nächsten Prozessschritt P3 erfolgt automatisiert.

Prozessschritt P3 – Vorlage der Reaktionskatalysatoren

Die Katalysatoren H_2O und NH_4OH werden bei kontinuierlicher Homogenisierung gravimetrisch, entsprechend der bereits im Prozessschritt P1 beschriebenen Vorgehensweise, vorgelegt.

Trotz der aufeinanderfolgenden Dosierung von zwei Stoffen ist zwar eine Belüftung, aber keine Reinigung zwischen den Schritten notwendig, da die Stoffe sehr ähnlich sind. Anders ist dies für die darauffolgende Dosierung des *precursor* in Prozessschritt P5. Hier ist eine Reinigung mit Lösemittel zwingend erforderlich, da andernfalls bereits in den Leitungen eine Reaktion initiiert werden kann. Der Wechsel in den nächsten Prozessschritt P4 erfolgt über die Benutzerschaltfläche "*Dosiervorgang abgeschlossen"*.

Prozessschritt P4 – Equilibrierung

Die Prozessregelung führt in diesem Prozessschritt einen kontinuierlichen Soll-Ist-Vergleich der spezifizierten Prozesstemperatur und der Rührwerksdrehzahl durch und wechselt bei Konstanz der Messwerte über einen vorgegebenen Zeitraum automatisch zum nächsten Prozessschritt P5.

Prozessschritt P5 - Dosierung des precursor

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Dosierschritten wird hier der Dosierzeitpunkt von der Prozessregelung festgelegt. Daher ist es notwendig, den Dosierschritt bereits während der Equilibrierung durch Entlüftung der Dosierleitung und die Positionierung der Kapillare im Reaktor vorzubereiten. Der Dosierzeitpunkt ist gleichzeitig der Beginn der festgelegten Reaktionszeit von 24 Stunden und wird von der Prozessregelung gespeichert. Der anschließende Prozessschrittwechsel nach P6 erfolgt automatisch.

Prozessschritt P6 – Analyse von Reaktionskinetik und Partikelwachstum

Die Sonde zur Bestimmung der Partikelgröße und -größenverteilung wird im Reaktor positioniert sowie das Messintervall spezifiziert. Der Messvorgang läuft automatisiert über die Prozessregelung ab und besteht aus der periodischen Abschaltung der Homogenisierung, gefolgt von der Partikelgrößenmessung und der anschließenden erneuten Zuschaltung des Rührwerks bis zum nächsten Messzeitpunkt. Währenddessen werden kontinuierlich die Prozessgrößen Leitfähigkeit und pH-Wert für die Analyse der Reaktionskinetik bestimmt. Ein Benutzereingriff ist erst zum Ende der Reaktionszeit von 24 Stunden für den Wechsel zum Prozessschritt P7 notwendig. Die Betriebssicherheit wird dabei kontinuierlich durch übergeordnete Programmroutinen überwacht und falls notwendig, wird der Prozess in einen stabilen Zustand überführt.

Prozessschritt P7 – Abschaltung des Reaktionssystems

Durch Betätigung der Benutzerschaltfläche "*Abfahren"* werden Homogenisierung, Temperierung und Messdatenerfassung beendet und die Anlage abgeschaltet. Die Partikelsuspension wird über das Bodenablaufventil in ein Lagerungsgefäß überführt. Für die weitere *off-line*-Charakterisierung werden Proben im 20 mL-Maßstab entnommen.

3.1.2 Partikelaufarbeitung durch Querstromdiafiltration

Die Partikelaufarbeitung im vergrößerten Ansatzmaßstab erfolgt im Rahmen der Arbeit durch Membranfiltration im Querstrombetrieb, konzeptionell und methodisch integriert in das entwickelte Versuchsanlagenkonzept. Die methodische Beschreibung des Verfahrens ist Inhalt dieses Abschnitts. Die Partikelaufarbeitung wird dem Hauptprozess (Partikelherstellung) bei Bedarf als eigenständiger Unterprozess zugeschaltet. Der übergeordnete Hauptprozess verbleibt hierbei im Prozessschritt P6 (Prozessbeobachtung, vergleiche Abb. 3.4).



Partikelherstellung

Abbildung 3.4: Schema der Partikelaufarbeitung mit Prozesschrittnummer und Schrittbezeichnung in der Prozessregelung.

Der Partikelaufarbeitungsprozess besteht strukturell, entsprechend Abbildung 3.4, aus sechs Arbeitsschritten (zwei Vorbereitungsschritte, drei Prozessschritte und ein Nachbereitungsschritt) die im Folgenden beschrieben werden. Im Text verwendete Gerätekürzel sind hierbei dem RI-Fließbild (vgl. Abb. 4.9, S. 75) entnommen.

Vorbereitungsschritt V1 – Konfiguration der Versuchsanlage für die Partikelaufarbeitung

Die Anlagenkomponenten für die Partikelaufarbeitung, bestehend aus der Kreislaufpumpe P3, dem Membranmodul F3 sowie der erforderlichen MSR-Technik, werden mittels flexibler Kunststoffleitungen mit dem Reaktor C1, dem 5L-Auffangbehälter B6 sowie einem 20L-Vorratsbehälter B7 verbunden, sodass ein Rezirkulationskreislauf mit jeweils einem Zu- und einem Ablauf vorliegt. Methodisch wichtig ist hierbeit

Methodisch wichtig ist hierbei:

- Der Reaktor C1 fungiert als anlagenintegrierte Vorlage,
- der 5L-Auffangbehälter B6 ist für die Bestimmung des Filtratstroms auf der integrierten Analysewaage W1 positioniert und
- der 20 L-Vorratsbehälter B7 für die Versorgung mit Reinstwasser ist mit der Pumpe P2 verbunden.

Durch Öffnen des Reaktorbodenablassventils V9 wird die Aufarbeitungseinrichtung entlüftet und ist damit einsatzbereit.

Vorbereitungsschritt V2 – Parametrieren

Die prozesstechnische Regelung der Partikelaufarbeitung ist in einem eigenständigen Unterprogramm realisiert, das mit dem Hauptprogramm (Partikelherstellung) kommuniziert. Aufgrund des Funktionsumfangs besitzt die Partikelaufarbeitung eine eigene Benutzeroberfläche, über welche die erforderlichen Prozessschritte P6-1 bis P6-3 spezifiziert und die Prozessparameter eingegeben werden. Notwendige Eingabeparameter sind:

- Das Reaktorvolumen,
- die Fluiddichte, da der Füllstand im Reaktor über eine Massenbilanz der Zu- und Ablaufströme konstant gehalten wird und
- die Kapazität des Filtrat-Auffangbehälters B6 und des Vorlagebehälters B7 für den automatisierten Betrieb.

Prozessschritt P6-1 – Anfahren der Partikelaufarbeitung

Der Anfahrvorgang dient methodisch der Einstellung eines stationären Betriebszustandes. Über die Benutzeroberfläche werden das retentatseitige Drosselventil V11 sowie das Filtratventil V12 geöffnet und anschließend die Kreislaufpumpe P3 zugeschaltet. Die sich im Membranmodul F3 einstellenden Druckverhältnisse werden über integrierte Drucksensoren aufgezeichnet und in der Benutzeroberfläche angezeigt. Nach einer Einlaufphase von etwa 5 min wird die vorgesehene transmembrane Druckdifferenz über das Drosselventil V11 eingestellt und somit der stationäre Betriebspunkt festgelegt. Eine Homogenisierung des Reaktorinhaltes durch das Rührorgan bzw. Rührwerk ist nicht erforderlich und kann abgeschaltet werden, da die Umwälzleistung der Kreislaufpumpe ausreichend hoch ist, um eine gute Rückvermischung im Reaktor zu erreichen. Ein Teil der eingebrachten Pumpleistung wird jedoch in Wärme dissipiert. Daher ist eine Temperierung des Reaktors notwendig. Eingestellt wird hier eine Solltemperatur von 25 °C.

Prozessschritt P6-2 – Kontinuierliche Diafiltration

Der die Membran passierende Filtratflux wird über die Analysewaage W1 bestimmt und ein entsprechender Massenstrom an Reinstwasser automatisiert über die Dosierpumpe P2 dem Reaktor C1 zugeführt. Der Füllstand wird somit entsprechend einer kontinuierlichen Diafiltration konstant gehalten. Zur Bestimmung des Aufarbeitungsfortschritts wird die bereits für die Partikelherstellung eingesetzte Prozessanalytik genutzt. Mit zunehmender Prozesszeit ist die Kapazität des Filtrat-Auffangbehälters B6 erschöpft. Die Aufarbeitung wird daraufhin automatisch von der Prozessregelung durch Schließen des Filtratventils V12 und Abschaltung der Kreislaufpumpe P3 unterbrochen. Die Betriebssicherheit ist somit auch bei längeren Prozesszeiten gewährleistet. Nach Wechsel des Auffangbehälters B6 kann die Diafiltration durch erneutes Zuschalten der Kreislaufpumpe P3 sowie des Filtratventils fortgesetzt werden. Sobald der pH-Wert der Suspension den neutralen Bereich erreicht und sich die Leitfähigkeit asymptotisch einem Grenzwert genährt hat, wird die Partikelaufarbeitung beendet.

Prozessschritt P6-3 – Abfahren der Partikelaufarbeitung

Zum Abfahren des Prozesses wird das Filtratventil V12 geschlossen und die Kreislaufpumpe P3 abgeschaltet. Dies erfolgt automatisch, wenn in P6-2 der vorgegebene Grenzwert für die Leitfähigkeit im Reaktor erreicht wird. Durch Betätigen der Benutzerschaltfläche "Abfahren" wird der Prozess beendet und das Unterprogramm geschlossen. Der übergeordnete Hauptprozess kann daraufhin ebenfalls beendet und geschlossen werden. Der Reaktor wird über das Bodenauslaufventil V9 entleert, ebenso die im Membranmodul verbliebene Suspension.

Aufgrund der Deckschichtbildung auf der Membran ist eine Modulreinigung erforderlich. Dies erfolgt im Prozessschritt N1.

Nachbereitungsschritt N1 – Modulreinigung und Bestimmung der Membranleistungsdaten

Im Falle des 1L-Reaktors werden 0,5L Reinstwasser vorgelegt und anschließend die Aufarbeitung entsprechend Prozessschritt P6-1 angefahren. Das retentatseitige Drosselventil V11 ist hierbei vollständig zu öffnen, um bei möglichst geringem Transmembrandruck eine maximale Überströmgeschwindigkeit über die Membran zu erreichen. Zusätzlich ist das Filtratventil V12 zu schließen, um einen zur Membran hin gerichteten Filtratstrom zu unterbinden. Nach etwa 15 min ist der Vorgang mit Wechsel des Reinigungsmediums zu wiederholen. Im zweiten Reinigungsschritt sollte das Reinigungsmedium optisch klar und hinreichend partikelfrei sein. Andernfalls ist der Reinigungsschritt zu wiederholen. Die beschriebene Methode gibt jedoch nur Aufschluss über den Anteil der Deckschicht, der durch erhöhte Überströmung reversibel abzutragen ist, nicht über den irreversiblen Deckschichtanteil.

Eine Methode zu Bestimmung der Leistungsfähigkeit von Filtrationsmembranen ist der sogenannte Wasserwert. Dieser meist vom Hersteller angegebene Wert ist der Filtratstrom für Wasser bei definiertem Transmembrandruck und konstanter Prozesstemperatur. Je nach Standzeit und Einsatzbereich reduziert sich der Wasserwert durch irreversible Deckschichtbildung (vgl. Kap. 2.3). Zur Bestimmung des Wasserwertes wird der Filtratflux von Reinstwasser bei konstanter Medientemperatur gemessen. Die Durchführung erfolgt entsprechend der oben beschriebenen Methode als kontinuierliche Diafiltration. Hierzu wird der Transmembrandruck im Bereich von etwa 0,8 bar bis 2 bar in jeweils 0,2 bar Schritten erhöht und die resultierenden Filtratströme bestimmt. Als Prozesstemperatur wird 25 °C vorgegeben. Durch Vergleich der Filtratströme als Funktion des Transmembrandrucks kann so auf das Ausmaß an irreversibler Deckschichtbildung und auf den Verlauf der Leistungsfähigkeit der Membran geschlossen werden.

3.2 Verfahren zur Partikelcharakterisierung

In den folgenden Abschnitten werden die eingesetzten Verfahren zur Partikelcharakterisierung und deren Theorie beschrieben. Neben den mathematisch-physikalischen Grundlagen der Messverfahren und der Messdatenauswertung wird die Messdatenerfassung bestehend aus Probenpräparation und Probenvermessung beschrieben.

3.2.1 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS), auch als Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) oder quasielastische Lichtstreuung (QELS) bezeichnet, eignet sich zur Bestimmung von Partikelgrößen in Flüssigkeiten im Bereich von einigen Nanometern bis zu etwa einem Mikrometer.⁹⁰

Hierbei werden die Fluktuationen der gemessen Streulichtintensität dahingehend genutzt, Informationen über Partikelgröße und -größenverteilung zu erhalten. Aussagen über die Intensität des an den Partikeln gestreuten Lichts können durch die RAYLEIGH-Streuung und die MIE-Theorie getroffen werden.^{91,92} Das Messprinzip beruht auf der BROWN'schen Molekularbewegung der dispergierten Partikel. Das von einem Laser emittierte monochromatische und kohärente Licht wird an den Partikeln gestreut und unter einem definierten Beobachtungswinkel Θ von einem Detektor aufgefangen. Die Partikel im Fokus des Lasers fungieren als Streuzentren, sodass durch konstruktive und destruktive Überlagerung der Einzelwellen ein charakteristisches Interferenzmuster entsteht. Infolge der Molekularbewegung entstehen Fluktuationen der am Detektor gemessenen Streulichtintensitäten. Die Fluktuationen, beruhend auf dem Doppler-Effekt, repräsentieren die Geschwindigkeit und die Richtung der Partikelbewegungen und können durch den translatorischen Diffusionskoeffizienten *D* korreliert werden. Unter der Annahme wechselwirkungsfreier, kugelförmiger Partikel kann über die STOKES-EINSTEIN-Gleichung (Gl. 3.1) bei bekannter Temperatur *T* und Viskosität η ein Zusammenhang zum hydrodynamischen Durchmesser *d_h* hergestellt werden.

$$D = \frac{k_B T}{3 \pi \eta \, d_h} \tag{3.1}$$

Der Messaufbau von DLS-Systemen unterscheidet sich in der verwendeten Strahlführung. Diese kann sowohl homodyn als auch heterodyn gestaltet sein.⁹³

Homodyne Strahlkonfiguration

Bei der homodynen Konfiguration wird ausschließlich das Streulicht für die Datenauswertung herangezogen. Im Gegensatz dazu basiert die Datenauswertung bei der heterodynen Strahlkonfiguration sowohl auf dem Streulicht als auch, zu einem geringen Anteil, auf dem emittierten Laserlicht. In der vorliegenden Arbeit wurde für die Bestimmung der mittleren Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung ausschließlich die heterodyne Strahlkonfiguration eingesetzt. Auf deren wesentliche Merkmale wird im Folgenden gezielt eingegangen.

Heterodyne Strahlkonfiguration

Bei einer heterodynen Strahlführung wird, wie bereits angesprochen, ein geringer Anteil des Laserlichts als lokaler Oszillator zusammen mit dem gestreuten Licht auf den Photomultiplier geleitet. Verwendung findet diese Methode bei Messsystemen im Sondenformat^{94–97} mit faseroptischen Bauelementen. In der Literatur^{94,95,97} wird häufig der Begriff *Fibre Optic Dynamic Light Scattering* (FODLS) verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.5 dargestellt.



Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau eines DLS-Messgerätes mit heterodyner Strahlführung (Microtrac Nanotrac ULTRA, Fa. Particle Metrix, Meerbusch).

Das Laserlicht wird zunächst über einen Strahlteiler und eine Glasfaserverbindung zur Optode geführt. Dort wird ein Teil des Laserlichtes durch Totalreflexion an einem Saphirglas zurückgeworfen und zusammen mit dem Streulicht auf den Photomultiplier geleitet. Die Messdatenverarbeitung erfolgt im Korrelator und Messrechner. Aufgrund eines Beobachtungswinkels von 180° kann unverdünnt in hochkonzentrierten Lösungen ohne das Auftreten von Mehrfachstreuungen gemessen werden.^{95,97} Das Messsignal ist jedoch nicht vollständig heterodyn, sondern besitzt je nach Aufbau der Optik einen homodynen Anteil.⁹⁴

Aufgrund des Messaufbaus mit faseroptischen Elementen kann eine Messung direkt durch Eintauchen der Optode in die Partikelsuspension erfolgen. Ein wesentliches Alleinstellungsmerkmal der FODLS-Technologie ist somit, dass eine Messdatenerfassung im *in-line*-Betrieb möglich ist. Im Gegensatz dazu ist bei Geräten ohne Messsonde eine *at-line*-Betriebsweise zwingend erforderlich. Diese ist gekennzeichnet durch eine Beprobung und die anschließende Datenerfassung in einer Messzelle. Derartige Geräte arbeiten häufig mit der bereits genannten homodynen Strahlkonfiguration. Im Folgenden wird auf unterschiedliche Methoden der Messdatenverarbeitung und Messdatenanalyse eingegangen. Deren Anwendbarkeit ist hierbei unabhängig von der eingesetzten Strahlkonfiguration.

Messdatenverarbeitung und Messdatenanalyse

Infolge des Doppler-Effektes kommt es zu einer partikelgrößenabhängigen Frequenzverbreiterung in Bezug auf das eingestrahlte Laserlicht. Daher ist die Streuung eher quasi-elastisch als elastisch. Bezogen auf die Frequenz des Lasers ist die Frequenzverbreiterung jedoch extrem gering. Mit dem Ziel, die Fluktuationen infolge des Dopplereffektes exakt zu quantifizieren, kann die Messdatenverarbeitung einerseits im Zeitbereich, andererseits im Frequenzbereich erfolgen. Die Verarbeitung im Zeitbereich durch Photonenkorrelation hat eine Autokorrelationsfunktion^{19,93,98} zum Ergebnis. Dagegen liefert die Verarbeitung durch schnelle Fourier-Transformation ein Frequenz-Leistungs-Spektrum.⁹⁶ Im mathematischen Sinne sind beide Verarbeitungsmethoden gleichwertig.¹⁹

Zunächst wird im Weiteren auf die Methoden zur Auswertung der Autokorrelationsfunktion eingegangen und anschließend die Auswertung des Frequenz-Leistungs-Spektrums in Grundzügen behandelt.

Autokorrelationsfunktion

Der Korrelator vergleicht die gemessenen Intensitäten des Streulichts in rasch aufeinander folgenden Zeitabständen τ mit einem Ausgangszustand. Für sehr kurze Verzögerungszeit τ im Mikrosekunden-Bereich besteht somit eine hohe Korrelation der Partikel mit der ursprünglichen Anordnung. Für größere Zeitabstände τ im Millisekunden-Bereich verringert sich dies zunehmend bis zu keiner feststellbaren Korrelation mit dem Ausgangszustand. Die so generierte normierte Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung $g^{(2)}(\tau)$ mit der Streulichtintensität *I* wird im Falle einer homodynen optischen Anordung mathematisch durch

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$
(3.2)

beschrieben. Für die Auswertung wird Gleichung 3.2 über die SIEGERT-Relation⁹⁹

$$g^{(2)}(\tau) = B + \beta \left[g^{(1)}(\tau) \right]^2$$
(3.3)

in die Autokorrelationsfunktion erster Ordnung $g^{(1)}(\tau)$ umgeformt. Der Faktor *B* wird hierbei aus der experimentellen Basislinie bestimmt und hat zusammen mit der Gerätekonstante β einen Wert von etwa 1.

Im einfachsten Fall einer großen Anzahl monodisperser Partikel ist $g^{(1)}(\tau)$ im Wesentlichen eine abfallende Exponentialfunktion der Verzögerungszeit τ .

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-\Gamma \tau}$$
(3.4)

Die Abklingrate Γ ist wie folgt mit dem translatorischen Diffusionskoeffizient D (Gl. 3.5) und dem Betrag des Streulichtvektors q (Gl. 3.6) verbunden.

$$\Gamma = D q^2 \tag{3.5}$$

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\Theta/2) \tag{3.6}$$

In *q* gehen der Brechungsindex des Suspensionsmittels *n* und die Wellenlänge des eingesetzten Lasers im Vakuum λ_0 ein. Die Zielgröße ist der translatorische Diffusionskoeffizient *D* der über Gleichung 3.1 zur Berechnung des hydrodynamischen Durchmessers *d_h* verwendet wird.

Polydisperse Partikelverteilungen können jedoch nicht über eine einzige Exponentialfunktion beschrieben werden. Die Autokorrelationsfunktion wird folglich durch eine Summe von exponentiellen Abklingraten beschrieben welche den einzelnen Partikelgrößen der Verteilung entsprechen. $g^{(1)}(\tau)$ wird in diesem Fall als Integral über die Verteilungsfunktion der Abklingraten $G(\Gamma)$ durch

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \, e^{-\Gamma \tau} \, d\Gamma \tag{3.7}$$

definiert. $G(\Gamma)$ ist hierbei proportional zu den Streulichtintensitäten der einzelnen Partikelgrößen und enthält somit die Informationen über die Partikelgrößenverteilung.^{93,99}

Auswertemethoden der Autokorrelationsfunktion

Eine verbreitet eingesetzte Methode ist die Kumulantenanalyse^{90,100,101} nach Koppel.¹⁰² Diese ermöglicht die Bestimmung des intensitätsgewichteten mittleren Partikeldurchmessers Z_{avg} und des Polydispersitätsindex *PDI* als Maß für die Breite der Verteilung. Die Partikelgrößenverteilung kann auf diese Weise jedoch nicht aus der Autokorrelationsfunktion extrahiert werden. Um diese zu erreichen wird häufig der sogenannte CONTIN-Algorithmus eingesetzt.

Der von S. Provencer^{103,104} entwickelte CONTIN-Algorithmus ermöglicht es, die Partikelgrößenverteilung aus der Autokorrelationsfunktion zu approximieren.^{105,106} Als Ergebnis kann die Größenverteilung graphisch dargestellt und analysiert werden. Die Methode eignet sich besonders für polydisperse und multimodale Verteilungen, die mit der Kumulantenanalyse nicht hinreichend auflösbar sind. Aufgrund des komplexen Charakters der Autokorrelationsfunktion ist die Weiterentwicklung von Analysemethoden aktueller Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung.¹⁰⁷

Frequenz-Leistungs-Spektrum

Fluktuationen der Streulichtintensität können alternativ zur Methode der Autokorrelationsfunktion im Zeitbereich auch durch schnelle Fourier-Transformation in ein Frequenz-Leistungs-Spektrum $P(\omega)$ umgewandelt werden. Anstatt eines Korrelators, der auf dem Teilchencharakter des Lichts basiert, wird beruhend auf dem Wellencharakter der Lichts ein Spektrumanalysator eingesetzt. Für das Frequenz-Leistungs-Spektrum einer heterodynen Strahlführung gilt:

$$P(\omega) = I_0 \langle I_s \rangle \frac{2\,\omega_0}{\omega^2 + (\omega_0)^2} \tag{3.8}$$

Die Leistung ist aufgrund der heterodynen Konfiguration proportional zum Produkt aus der zeitlich gemittelten Streulichtintensität I_s und der Referenzintensität des Lasers I_0 .

Hierbei ist ω_0 als charakteristische Frequenz anzusehen und kann über

$$\omega_0 = D q^2 \tag{3.9}$$

analog zu Gleichung 3.5 mit dem Betrag des Streulichtvektors q (Gl. 3.6) und der STOKES-EINTEIN-Gleichung (Gl. 3.1) formuliert werden. Durch Auswertung des Frequenz-Leistungs-Spektrums sind so, in analoger Weise zu den bereits dargestellten Methoden, Informationen über die Partikelgröße und die Verteilung ermittelbar.^{96,108,109}

Messdurchführung

Der Einsatz von *in-line*-fähiger Messtechnik für die Analyse und Optimierung des ausgewählten Prozesses ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Arbeit. Daher wird ein FODLS-System (Microtrac Nanotrac ULTRA, Fa. Particle Metrix, Meersbusch) für die Charakterisierung der Partikelgröße und -größenverteilung eingesetzt.

Der schematische Aufbau des Messgerätes (Abb. 3.5) besteht aus einer heterodynen Messkonfiguration mit einer Laserdiode der Wellenlänge 780 nm, die über ein 5,5 m langes Glasfaserkabel mit der Auswerteelektronik verbunden ist. Die Datenauswertung erfolgt über das ermittelte Frequenz-Leistungs-Spektrum. Zur Durchführung einer Messung wird die Sonde zunächst in eine Referenzprobe eingetaucht und eine Referenzmessung durchgeführt. Die Referenz besteht aus dem Suspensionsmedium in dem anschließend die zu vermessenden Partikel suspendiert sind. Ziel dieser Prozedur ist die Bestimmung der Hintergrund-Streulichtintensitäten des reinen Suspensionsmediums als Referenzwert. Die Daten der Referenzmessung werden für die folgenden Probemessungen als Referenz hinterlegt. Anschließend wird die Sonde in die Probe eingetaucht und die Messung kann nach Einstellung der Messparameter durchgeführt werden.

Zu den notwendigen Messparametern zählen:

- Die Brechungsindices n des Lösemittels sowie der Partikel,
- die Messzeit t_m und
- + die dynamische Viskosität η des Lösemittels.

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Objektoberfläche der Probe mit einem fein gebündelten Elektronenstrahl gerastert. Als Elektronenquelle dient hierbei ein haarnadelförmiger Draht aus Wolfram. Durch Erhitzen der Glühkathode werden Elektronen emittiert, die in einem elektrischen Feld beschleunigt und über Magnetspulen gebündelt werden. Die Wechselwirkungen des Elektronenstrahls (Primärelektronen) mit den Atomen der Probe werden auf verschiedene Art als Informationsquelle genutzt. Für die Abbildung der Topographie des Objekts werden die Sekundärelektronen herangezogen. Weitere nutzbare Informationsquellen sind die Rückstreuelektronen sowie die Röntgenanalyse. Da die Untersuchung im Hochvakuum stattfindet, muss die Probe vakuumstabil sein. Isolierende Proben werden mit einer dünnen Edelmetallschicht versehen, um Ladungseffekte zu vermeiden. Der Vorteil für die Partikelmesstechnik ist die bildhafte Darstellung, in der nanoskalige Oberflächenstrukturen und Agglomerationen gut erkennbar sind.^{61,110}

Messdurchführung

Für die Analyse werden die als Suspension in Reinstwasser vorliegenden SiO₂-Nanopartikel auf einen Probenträger aus Silizium aufgebracht. Dieser wurde zuvor jeweils zweimal mit Aceton, Isopropanol und Reinstwasser gereinigt und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Nach der Homogenisierung der Suspension mittels Ultraschall werden 2µL der Suspension zentral auf den Probenträger platziert. Eine Verdünnung der Suspension ist bei den vorliegenden Massenkonzentrationen (Größenordnung 3,3g L⁻¹) nicht notwendig. Nach Verdunstung der Suspension auf dem Probenträger kann die Analyse erfolgen. Das eingesetzte Rasterelektronenmikroskop ist ein Gemini 1530 VP (Fa. Zeiss, Oberkochen).

3.2.3 ζ -Potential

Das ζ -Potential ist eine physikalische Eigenschaft von Partikeln in Suspension. Allgemein ermöglicht das ζ -Potential Aussagen über die Stabilität von dispersen Systemen. Instabile disperse Systeme sind hingegen durch das Auftreten von beispielsweise Agglomeration, Flokkulation und Sedimentation gekennzeichnet.

Die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten in einem System wird als elektrische Spannung bezeichnet. Die Abgriffspunkte des ζ -Potentials können anhand der Theorie der elektrochemischen Doppelschicht aufgezeigt werden. STERN kombinierte hierbei die Modellvorstellungen der starren Doppelschicht nach HELMHOLTZ mit denen der diffusen Doppelschicht nach GOUY-CHAPMAN. Zur Verdeutlichung des Zusammenhangs ist der Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht in Abbildung 3.6 dargestellt.



Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht (nach Müller¹¹¹).

Beginnend beim NERNST-Potential Ψ_0 an der geladenen Partikeloberfläche besteht die STERN-Schicht aus einer starren Doppelschicht adsorbierter Ionen. Ursache der Oberflächenladung ist

häufig die Ionisation der Oberflächengruppen. Die Potentialänderung verläuft über das Potential der inneren HELMHOLTZ-Schicht Ψ_i zum STERN-Potential Ψ_s hin linear, da hier eine gleichmäßige Ladungsverteilung vorherrscht. Der Potentialabfall in der darauffolgenden diffusen Schicht ist im Gegensatz dazu exponentiell und kann durch eine unregelmäßige Verteilung von hydratisierten Gegenionen erklärt werden. Zum Ende der diffusen Schicht fällt das Potential asymptotisch gegen Null ab. Die Anzahl der ungleich geladenen hydratisierten Ionen ist hierbei ausgeglichen und der Partikel wirkt nach außen hin elektrisch neutral.¹¹¹ Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Partikel zur entgegengesetzt geladenen Elektrode hin beschleunigt. Dieser elektrokinetische Effekt wird als Elektrophorese bezeichnet. Nach STOKES entsteht hierbei eine zur Geschwindigkeit proportionale Reibungskraft, die das Abscheren eines Teils der diffusen Schicht hervorruft. Bei ausreichend hoher Feldstärke bzw. Bewegungsgeschwindigkeit kann die diffuse Schicht nahezu vollständig abgeschert werden. Die Potentialdifferenz zwischen der Scherebene S und einem Referenzpunkt in der neutralen Lösung wird als ζ -Potential bezeichnet. Es ist hierbei geringfügig kleiner als das STERN-Potential Ψ_S . Aus der Größenordnung des ζ -Potentials können Aussagen über die Stabilität von Partikeln in Lösungen getroffen werden. Allgemein werden Suspensionen mit ζ -Potentialen von über 30 mV oder unter -30 mV als stabil angesehen.^{111,112}

Messprinzip des eingesetzten Gerätes

Das eingesetzte Messgerät (Zetassizer Nano ZS, Fa. Malvern Instruments, Worcestershire, UK) arbeitet nach der sogenannte Laser-Doppler-Anemometrie. Die Partikelbewegung wird mittels DLS unter gleichzeitiger Durchführung einer Mikroelektrophorese bestimmt. Im Unterschied zur reinen DLS-Messung wird der Laser über einen Strahlteiler geteilt und der Messstrahl auf eine spezielle Messzelle geleitet. Diese besteht aus einem in Polystyrol eingebetteten U-förmigen Strömungskanal mit zwei Elektrodenkontakten an den gegenüberliegenden Kanalenden. Aus den Fluktuationen der Streulichtintensität wird unter einem Beobachtungswikel Θ von 13° die Partikelbewegung bestimmt. Der Referenzstrahl wird über einen optischen Modulator geführt und zusammen mit dem gestreuten Licht zum Detektor geleitet. Über die Modulation des Referenzstrahls kann die Bewegungsrichtung der Partikel und somit das Vorzeichen der Partikelladung bestimmt werden.

Ein Zusammenhang der gemessenen elektrophoretischen Mobilität U_E mit dem ζ -Potential wird über die HENRY-Gleichung

$$U_E = \frac{2\epsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta}$$
(3.10)

unter Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten ϵ und der dynamischen Viskosität η hergestellt. Der HENRY-Faktor $f(\kappa a)$ ist eine Funktion der DEBYE-Länge κ und des Partikelradius a. Der Reziprokwert der DEBYE-Länge κ^{-1} wird häufig zur Bestimmung der Ausdehnung der diffusen Schicht herangezogenen.¹¹¹

Messdurchführung

Aufgrund der Abhängigkeit des ζ -Potentials vom pH-Wert werden die in Reinstwasser vorliegenden Partikel im Verhältnis 1:10 in einem pH-Puffer verdünnt. Somit wird gewährleistet, dass Unterschiede im ζ -Potential bei Verwendung der gleichen Pufferlösungen auf die Variation der Prozess-
bedingungen zurückgeführt werden können. Je nach Oberflächenladung der Partikel werden hierbei Pufferlösungen mit pH-Werten von 4,5 und 7,0 eingesetzt. Bei geringen Massenkonzentrationen ist es zudem notwendig, die Suspension durch Zentrifugation auf eine Massenkonzentration von etwa 10 g L^{-1} zu konzentrieren, um für die DLS-Messung die notwendige Streulichtintensität zu gewährleisten. Zur Durchführung einer Messung wird der Strömungskanal der Messzelle vollständig mit der Probe befüllt. Nach Positionierung der Messzelle in der Apparatur und der Einstellung der notwendigen Messparameter kann die Messung gestartet werden. Erforderliche Parameter des Lösemittels sind die Viskosität η , die Dielektrizitätskonstante ϵ und der Brechungsindex n. Da die elektrophoretische Mobilität der Partikel über DLS bestimmt wird, sind die Brechungsindices der Partikel sowie des Suspensionsmittels ebenfalls notwendig. Durchgeführt wird jeweils eine Dreifachbestimmung des ζ -Potentials mit mindestens 20 Einzelmessungen pro Messdurchlauf (Messtemperatur 25 °C).

3.2.4 Gravimetrie

Die Gravimetrie ist ein quantitatives Analyseverfahren für nicht flüchtige Stoffe. Die Messung der Stoffmenge beruht hierbei auf der Bestimmung der Masse durch Auswaage. Im Gegensatz zur klassischen Gravimetrie liegen Nanopartikel bereits als kolloidaler Feststoff in Suspension vor. Durch Verdunstung des Suspensionsmittels unter erhöhter Temperatur im Trockenschrank wird die Wägeform erreicht und anschließend die Massenkonzentration β in g L⁻¹ ermittelt.

Messdurchführung

Zur gravimetrischen Bestimmung der Massenkonzentration einer Nanopartikel-Suspension wird jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Im Vorfeld werden die Probengläser im Trockenschrank bei 125 °C über Nacht ausgeheizt und nach 1 h Abkühlzeit im Exsikkator gewogen. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt und über Mittelwertbildung die Referenzmasse m_0 bestimmt. Die Probengläser werden anschließend mit einem definierten Volumen an Partikelsuspension befüllt. Um ausreichend Massendifferenz zu erreichen, werden hierbei 1000 µL, bei geringen Probemengen 300 µL eingesetzt. Die Bestimmung der Fällungsmasse m_1 erfolgt über dreifaches Wiegen. Nach Subtraktion der arithmetisch gemittelten Werte m_1 und m_0 wird die Massenkonzentration β bestimmt.

3.3 Verfahren zur Bestimmung von Stoffdaten

3.3.1 Viskosimetrie

Viskosimetrie bezeichnet die Messung der Viskosität von Flüssigkeiten und Gasen. Eine Unterscheidung der Messgeräte kann nach den zugrunde liegenden Messprinzipien getroffen werden. Bei Kapillarviskosimetern durchläuft ein festgelegtes Flüssigkeitsvolumen unter konstantem Druck eine Kapillare mit definierter Geometrie. Aus der benötigten Zeit kann die Viskosität ermittelt werden. Die Grundlage für die Messung der Viskosität ist das HAGEN-POISEUILLE'sche Gesetz. Rotationsviskosimeter arbeiten hingegen nach dem Messprinzip, bei dem ein Drehkörper in der zu

messenden Flüssigkeit durch einen Motor gedreht wird. Aus dem benötigten Drehmoment, der Geo-

42

metrie von Drehkörper und Außengefäß sowie der Drehgeschwindigkeit kann die Viskosität berechnet werden. Hierbei können verschiedene Geometriekombinationen wie beispielsweise Platte–Platte, Kegel–Platte oder Zylinder–Rohr eingesetzt werden.

Messdurchführung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde (Type PVS1, Fa. LAU-DA) eingesetzt. Die Kapillare wird mit Aceton gereinigt, anschließend wird diese mit 15 mL bis 20 mL der zu vermessenden Flüssigkeit (Raumtemperatur) befüllt und in das Messgerät eingebaut. Nach Auswahl von Kapillarkonstante und Messparameter werden zwei Vormessungen und eine Dreifachbestimmung der Viskosität durchgeführt. Die Berechnung der Viskosität sowie die bei kurzen Auslaufzeiten notwendige Korrektur des HAGEN-POISEUILLE'schen Gesetzes erfolgt automatisiert durch das Steuerungsprogramm.¹¹³

3.3.2 Volumetrie

Die Volumetrie wird häufig auch als Titration oder Maßanalyse bezeichnet und ist ein Verfahren der quantitativen chemischen Analyse. Die Probelösung wird hierbei als Titrand, die definiert zugegebene Maßlösung dagegen als Titrant bezeichnet. Bei Säure-Base-Titrationen kommen für die Endpunkterkennung pH-Indikatoren sowie pH-Elektroden zum Einsatz. In der vorliegenden Arbeit wurde der Massenanteil *w* an Ammoniak in wässriger Lösung volumetrisch bestimmt.

Messdurchführung

Für die automatisierte Bestimmung wurde ein Strömungspotential-Messgerät (PCD 1, Fa. BTG Instruments, Herrsching) in Kombination mit einem Titrator (Titrino, Fa. Metrohm, Herisau) eingesetzt. Das Messgerät besitzt einen Anschluss für eine pH-Elektrode und kann in Kombination mit dem Titrator automatisiert bis zu einem definierten pH-Wert titrieren. Bei Raumtemperatur werden nach Justierung der pH-Elektrode 7,5 mL Ammoniumhydroxid in einen 1 L Messkolben gegeben und mit Reinstwasser auf 1 L aufgefüllt. Nach kurzer Homogenisierung werden 75 mL des Titrands in ein Glasgefäß überführt und mit einem Magnetrührer auf einer Rührplatte positioniert. Die Drehzahl beträgt 250 min⁻¹. Als Titrant wird Salzsäure in einer Konzentration von 1 mol L⁻¹ verwendet. Nach Positionierung der pH-Elektrode und der Dosierleitung des Titrators wird die Titration mit folgenden Parametern durchgeführt: Das vordosierte Volumen beträgt 6 mL. Als Volumeninkrement wird 0,01 mL angegeben und bis zu einem pH-Wert von 3 titriert. Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes erfolgt graphisch. Aus dem benötigten Titrantvolumen werden anschließend der Massenanteil oder die Massenprozente an Ammoniak in der Lösung berechnet.

3.4 Methode zur Bestimmung des Partikelwachstums mittels dynamischer Lichtstreuung

Die mittlere Partikelgröße sowie die -größenverteilung zählen zu den wichtigsten Merkmalen von partikelbildenden Prozessen. Neben der Bestimmung einer mittleren Partikelgröße zum Ende des Herstellungsprozesses ermöglicht eine zeitabhängige Bestimmung dieser Dispersitätsmerkmale auch weiterführende Aussagen über die Kinetik des Partikelwachstums. In der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung von SiO₂-Nanopartikeln mittels dynamischer Lichtstreuung vergleichend in verschiedenen Reaktionsmaßstäben untersucht. Die hierzu eingesetzten Methoden zur Datenerfassung in den unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben und zur Datenauswertung werden im Folgenden beschrieben.

3.4.1 Datenerfassung

Um eine weitestgehende Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wird in den gewählten Ansatzmaßstäben ausschließlich das FODLS-Messsystem (Nanotrac ULTRA, vgl. Kap. 3.2.1) eingesetzt. Dennoch lassen sich, aufgrund der Reaktordimensionen in den eingesetzten Reaktoren (0,1 L-Labormaßstab; 1 L- und 5 L-Miniplantmaßstab), Unterschiede in Methodik und Durchführung der Datenerfassung nicht vollkommen vermeiden, wie im Folgenden dargestellt wird.

0,1 L-Laborreaktor

Im 0,1L-Reaktor ist die Positionierung der FODLS-Sonde im Reaktionsmedium aufgrund der miniaturisierten Reaktorgeometrie nicht möglich. Somit ist eine automatisierte Messdatenerfassung im Form einer *in-line*-Prozessanalytik nicht durchführbar. Daher werden zu diskreten Zeiten Proben im 1mL-Maßstab aus dem Reaktor entnommen und in einer Messküvette mit der FODLS-Sonde im *at-line*-Betrieb vermessen. Die Messungen erfolgen 1h, 2h, 3h, 4h, 6h, 8h und 24h nach Zugabe des *precursor*. Für die Messung wird über die Messsoftware eine Messzeit von 120s vorgegeben.

1L- und 5L-Miniplantmaßstab

Im 1L- und 5L-Reaktor erfolgt die Positionierung der FODLS-Sonde im Reaktionsmedium über den Reaktordeckel. Die Datenerfassung kann somit automatisiert als *in-line*-Prozessanalytik erfolgen. Das DLS-Messprinzip beruht unter der Annahme wechselwirkungsfreier Partikel auf der Bestimmung des translatorischen Diffusionskoeffizienten (vgl. Kap. 3.2.1). Eine *in-line*-Messung bei kontinuierlicher Homogenisierung im Reaktor ist aufgrund der konvektiven Geschwindigkeitsanteile nicht möglich. Daher wird die Homogenisierung des Reaktors von der Prozessregelung zu den diskreten Messzeitpunkten automatisiert für die jeweilige Messzeit unterbrochen und anschließend wieder zugeschaltet. In den ersten 12 h nach Zugabe des *precursor* wird alle 5 min eine Messung durchgeführt, ab dann bis zum Prozessabbruch bei 24 h alle 10 min. Die Messzeit pro Messung beträgt wie im 0,1 L-Laborreaktor 120 s.

3.4.2 Datenauswertung

Ziele der Datenauswertung sind zum einen die Ermittlung charakteristischer Merkmale des Partikelwachstums, zum anderen die Ableitung dynamischer, reaktionskinetischer Kenngrößen aus dem Partikelwachstum wie beispielsweise dem Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit. Grundlage der Datenauswertung ist, wie bereits aufgezeigt, das Partikelwachstum. Dieses ist aus der zeitlichen Änderung der mittleren Partikelgröße einer sehr engen Verteilung bestimmbar.^{3,4,48} Zusätzlich ist eine Interpretation des Partikelwachstums als Globalkinetik, bei der lediglich eine Ermittlung des langsamsten, partikelwachstumsbestimmenden Reaktionsschritts erfolgt, möglich.

Charakteristische Merkmale des Partikelwachstums

Aus der Partikelsynthese stehen als Datenbasis für den 0,1 L-Labormaßstab je sieben Messpunkte, im 1 L- und 5 L-Miniplantmaßstab, aufgrund der *in-line*-Betriebsweise der FODLS-Sonde, je 204 Messpunkte für die Auswertung zur Verfügung. Aufgrund des eingesetzten Messprinzips (vgl. Kap. 3.2.1) wird ein physikalischer Äquivalentdurchmesser, der hydrodynamische Durchmesser ermittelt. Vereinfacht wird in Abbildung 3.7 der berechnete gewogene mittlere Volumen-Durchmesser, im Folgenden als volumenbezogene mittlere Partikelgröße \bar{x}_3 bezeichnet, genutzt.



Abbildung 3.7: Volumenbezogene mittlere Partikelgröße in Abhängigkeit der Reaktionszeit beispielhaft für den 1L-Miniplantmaßstab und 25 °C Reaktionstemperatur.

Das erste charakteristische Merkmal ist der Messwertverlauf. Dieser zeigt nach einem starken Anstieg der mittleren Partikelgröße eine asymptotische Annäherung an einen Endwert. Das zweite charakteristische Merkmal ist die volumenbezogene Partikelendgröße D_{∞} . Dieser Wert wird über Mittelung von 10 Messwerten ausgehend vom Ende der Reaktionszeit bestimmt. Als drittes charakteristisches Merkmal ist der Zeitpunkt anzusehen, nachdem nur noch eine geringfügige Änderung der Partikelgröße auftritt. Der Parameterwert $t_{0,95 D_{\infty}}$ kennzeichnet den Zeitpunkt, ab dem die Partikelgröße 95 % der Partikelendgröße D_{∞} erreicht hat. Für die Ermittlung reaktionstechnischer Kenngrößen auf Basis des Partikelwachstums sind einige grundlegende Annahmen und Modellvorstellungen erforderlich, die im Weiteren dargestellt werden.

Reaktionstechnische Grundlagen

Für den eingesetzten diskontinuierlichen Rührkesselreaktor werden folgende Annahmen getroffen: Der Reaktorinhalt V_R wird als zeitlich konstant sowie ideal durchmischt und temperiert angesehen. In diesem Fall können die Materialbilanzen der Komponenten *j* allgemein durch

$$\frac{dc_j}{dt} = \sum_{i=1}^{l} \nu_{ij} r_i(c_j, T, p)$$
(3.11)

mit der Anfangsbedingung

$$c_j(t=0) = c_j^0 \tag{3.12}$$

beschrieben werden. Zu den aus den Reaktionsgleichungen erhaltenen stöchiometrischen Koeffizienten ν_{ij} ist eine mathematische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit r_i notwendig. Diese wird gewöhnlich über Potenzansätze der Form

$$r(c_j, T) = k_n(T) c_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_C^{\gamma} \dots$$
(3.13)

erhalten. Hierbei entsprechen die Indices α , β , γ der jeweiligen Reaktionsordnung bezüglich der Komponente A, B, C. Der Proportionalitätsfaktor k_n wird als Geschwindigkeitskonstante n-ter Ordnung bezeichnet. Die Geschwindigkeitskonstante ist somit ein Maß wie schnell die Reaktion abläuft. Der Index n, mit $n = \alpha + \beta + \gamma + ...$, entspricht der Gesamtordnung der Reaktion. Die starke Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird meist über einen Ansatz nach ARRHENIUS durch

$$k(T) = A e^{\left(-\frac{L_a}{RT}\right)}$$
(3.14)

approximiert. Zu den Parametern zählen der präexponentielle Faktor A sowie die Aktivierungsenergie E_a als Maß für die Temperaturempfindlichkeit der Reaktion.

Das generelle Vorgehen zur Bestimmung von reaktionstechnischen Kenngrößen, beispielsweise der Reaktionsgeschwindigkeit, besteht aus der direkten Bestimmung von Konzentrations-Zeit-Verläufen einer oder mehrerer Schlüsselkomponenten. Aus den Konzentrations-Zeit-Verläufen kann anschließend bei Kenntnis der Reaktionsordnung die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden. Bei der Synthese von SiO₂-Partikeln stellt der eingesetzte *precursor* TEOS eine derartige Schlüsselkomponente dar. Aus der gemessenen Partikelgröße auf die *precursor*-Konzentration zu schließen, ist aufgrund des Phasenwechsels nicht praktikabel umsetzbar.

Eine alternative Vorgehensweise wäre, aus der zeitlichen Änderung einer Messgröße des Gesamtsystems auf die im Detail ablaufenden Prozesse zu schließen.^{114,115} Hierzu ist es notwendig, einen Zusammenhang zwischen der Messgröße und den ablaufenden Reaktionen herzustellen. Dieses Prinzip wird, beispielsweise bei volumenändernden Flüssigphasenreaktionen mittels Bestimmung der Volumens oder der Druckmessung bei Gasphasenreaktionen unter konstantem Volumen genutzt.¹¹⁴

Grundlagen der eingesetzten Methode

Unter Einsatz des oben genannten Prinzips wurde von verschiedenen Autoren^{24,33,43} für die SiO₂-Partikelsynthese festgestellt, dass die aus der zeitlichen Änderung der Partikelgröße bestimmte Wachstumsgeschwindigkeit mit der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse des *precursor* TEOS übereinstimmt. Die als geschwindigkeitsbestimmender Schritt geltende Hydrolysereaktion kann über eine Reaktion erster Ordnung bzw. pseudo-erster Ordnung beschrieben werden.^{18,24} Der formale Zusammenhang besteht somit zwischen dem Partikelvolumen und der umgesetzten Stoffmenge an *precursor*. Aufgrund der Sphärizität der Partikel ist eine Idealisierung des Partikelvolumens als Kugelvolumen, in welchem der Partikelgröße lediglich die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird, ist das Partikelwachstum als Globalkinetik interpretierbar. Eine mathematische Beschreibung des Zusammenhangs für eine Reaktion erster Ordnung ist durch

$$ln\left(\frac{D_{\infty}^{3} - D(t)^{3}}{D_{\infty}^{3} - D_{0}^{3}}\right) = -k_{1}t \quad , D = \bar{x}_{3}$$
(3.15)

gegeben.^{33,114} Aus der Form von Gleichung 3.15 wird ersichtlich, dass nicht nur die zu diskreten Zeitpunkten t ermittelten Partikelgrößen D(t) notwendig sind, sondern auch ein Endwert nach hinreichend langer Reaktionszeit D_{∞} sowie, falls vorhanden, ein Startwert D_0 . Für eine primäre homogene Nukleation vereinfacht sich Gl. 3.15 zu

$$ln\left(1 - \frac{D(t)^{3}}{D_{\infty}^{3}}\right) = -k_{1}t \quad , D = \bar{x}_{3}.$$
(3.16)

Aufgrund des Reaktionsschemas (vgl. Kap. 2.1.2.1, S. 6) könnte jedoch auch eine Reaktion zweiter Ordnung vorliegen. Für den Fall, dass beide Reaktionspartner in gleichen Konzentrationen vorliegen, ergibt sich nach^{114,115} umgeformt folgender Zusammenhang

$$\frac{1}{c_{TEOS}^0} \frac{D_{\infty}^3}{D_{\infty}^3 - D(t)^3} = k_2 t + \frac{1}{c_{TEOS}^0} , D = \bar{x}_3.$$
(3.17)

Hierbei geht die Ausgangskonzentration c_j^0 der Komponente TEOS mit in die Gleichung ein. Falls eine der Komponenten der bimolekularen Reaktion im Überschuss vorliegt, kann diese wie eine Reaktion erster Ordnung (Gl. 3.15) beschrieben werden. Es wird hierbei von einer Reaktion pseudo-erster Ordnung gesprochen.

Methode zur Bestimmung des Partikelwachstums

Validierung der Reaktionsordnung durch lineare Parameterschätzung

Aufgrund der oben dargestellten Literaturbasis kann die Reaktionsordnung auf eine Reaktion erster Ordnung (Gl.3.16) bzw. zweiter Ordnung (Gl. 3.17) eingeschränkt werden. Durch lineare Parameterschätzung und größtmögliche Anpassung der idealisierten Modellfunktionen (nach Gleichung 3.16 bzw. 3.17) an den tatsächlichen Messdatenverlauf kann die Reaktionsordnung bestimmt und der Geschwindigkeitskoeffizient abgeschätzt werden. In Abbildung 3.8 ist dies exemplarisch dargestellt.



Abbildung 3.8: Überprüfung der Reaktionsordnung durch lineare Parameterschätzung der Messdaten mit Modellfunktionen a) einer Reaktion erster Ordnung und b) einer Reaktion zweiter Ordnung.

Aus dem Bestimmtheitsmaß R^2 kann auf die zutreffende Reaktionsordnung geschlossen werden. Im Vergleich weist der Messdatenverlauf in Abbildung 3.8 a eine höhere Übereinstimmung mit der entsprechenden Modellfunktion erster Ordnung auf als dies in Abbildung 3.8 b mit der Modellfunktion zweiter Ordnung der Fall ist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kann somit auf $k = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden.

Mit Zunahme der Partikelgröße D(t) zum Endwert D_{∞} ist die Logarithmierung in der Modellfunktion (Gl. 3.15) verstärkt fehlerbehaftet. Daher wird in der Regel die lineare Anpassung nur an einem Teil der Messdaten durchgeführt.¹¹⁶ In der vorliegenden Arbeit wird hierzu das in Abbildung 3.7 dargestellte Zeitkriterium $t_{0,95D_{\infty}}$ verwendet. Dies hat jedoch zur Folge, dass etwa die Hälfte der Messdaten nicht für die Anpassung herangezogen wird.

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten durch nichtlineare Parameterschätzung

Um eine Anpassung an den kompletten Messdatensatz zu erreichen, wird Gleichung 3.15 entlogarithmiert und nach der folgenden Modellfunktion²³

$$D(t)^{3} = D_{\infty}^{3}(1 - e^{-k_{1}t}) \quad , D = \bar{x}_{3}$$
(3.18)

durch nichtlineare Parameterschätzung an die Messdaten angepasst. Zielparameter sind die Geschwindigkeitskonstante k_1 sowie die Partikelendgröße D_{∞} . Die Partikelendgröße D_{∞} wurde als zusätzlicher Parameter hinzugefügt, da die messtechnische Bestimmung der Partikelgröße zu einem geringen Anteil fehlerbehaftet sein kann. Das Ergebnis der nichtlinearen Parameterschätzung mit Gleichung 3.18 ist in Abbildung 3.9 dargestellt.



Abbildung 3.9: Ergebnis der nichtlinearen Parameterschätzung mit der Modellfunktion einer Reaktion erster Ordnung (Gl. 3.18).

Die nichtlineare Parameterschätzung (vgl. Abb. 3.9) erreicht durch ihre Anwendbarkeit auf den gesamten Messdatensatz, im Vergleich zur linearen Parameterschätzung (vgl. Abb. 3.8,a) mit reduziertem Messdatensatz, ein höheres Bestimmtheitsmaß R^2 . Die ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ändert sich nur geringfügig. Obwohl die Partikelendgröße D_{∞} durch Messung bereits bekannt ist, wird diese in der Parameterschätzung als zusätzlicher Parameter D_{∞}^* behandelt. Nach erfolgter Parameterschätzung kann anhand der Übereinstimmung zwischen dem Schätzwert und dem Messwert das Konvergenzverhalten der numerischen Anpassung bewertet werden. Der Schätzwert des zusätzlichen Parameters D_{∞}^* liegt innerhalb der Standardabweichung der ermittelten Partikelendgröße (vgl. Abb. 3.7). Somit kann von einem lokalen Minimum und einem guten Konvergenzverhalten der numerischen Anpassung ausgegangen werden.

3.5 Methode zur konduktometrischen Bestimmung von Hydrolyse und Kondensation

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der reaktionskinetischen Analyse des Partikelwachstums ist es möglich, mittels Konduktometrie differenzierter auf die bei der Partikelherstellung ablaufenden Reaktionen (vgl. Kap. 2.1.2.1) einzugehen. Das Messprinzip beruht auf der elektrolytischen Leitfähigkeit κ . Die elektrolytische Leitfähigkeit ist ein Maß für die elektrische Leitfähigkeit in Elektrolytlösungen. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es, infolge von Ionenbewegungen im Elektrolyt, zum Ladungstransport und Stromfluss. Der Stromfluss ist abhängig von der Menge und der Wertigkeit der Ionen sowie der elektrischen Feldstärke. Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen elektrischem Leitwert *G* bzw. OHM'schen Widerstand *R* und weiteren Kenngrößen ist durch die Gleichung

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{I} = \kappa C \tag{3.19}$$

gegeben. Der Quotient aus der Länge / und der Querschnittsfläche des Leiters A wird gewöhnlich als Zellkonstante C zusammengefasst.

Chemische Reaktionen, die zu einer Veränderung der Ionenmengen oder der Ionenwertigkeit führen, können anhand von Veränderungen der elektrolytischen Leitfähigkeit beobachtet werden. Da Elektrolytlösungen bereits über eine Grundleitfähigkeit κ_0 verfügen, ist für eine reaktionsbedingte Leitfähigkeitsänderung folglich die relative Leitfähigkeitsänderung relevant.

3.5.1 Datenerfassung

Im 0,1 L-Reaktionsmaßstab ist aufgrund der Miniaturisierung eine Einbringung von konventionellen Leitfähigkeitssonden über den Reaktordeckel nicht realisierbar. Um die erforderliche Querschnittsfläche des Leiters zu erreichen, sind selbst bei einer Sonderanfertigung Schwierigkeiten nicht auszuschließen. Daher ist die Leitfähigkeitsanalyse nur im vergrößerten Ansatzmaßstab realisierbar.

Die im 1L- und 5L-Reaktionsmaßstab eingesetzte Leitfähigkeitssonde (InPro 7001/225-VP, Fa. Mettler-Toledo, Greifensee, Schweiz) besitzt eine nominelle Zellkonstante C von 0,1 cm⁻¹. Die Messdatenerfassung erfolgt temperaturkompensiert über einen Messwertumformer (M400, Fa. Mettler-Toledo, Greifensee, Schweiz). Die Abfrage des Messwertes durch die rechnergestützte Prozessregelung erfolgt zyklisch alle zwei Sekunden.

3.5.2 Datenauswertung

Charakteristische Merkmale des Leitfähigkeitsverlaufs

Die charakteristischen Merkmale des Leitfähigkeitsverlaufs sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Leitfähigkeit steigt zunächst rasch an und fällt nach dem Durchlaufen eines Maximums bei $t_{\Delta\kappa=max.}$ nahezu über die komplette Reaktionszeit asymptotisch ab. Zu späten Zeitpunkten der Partikelherstellung ist ein konstanter bis linear leicht ansteigender Leitfähigkeitswert zu verzeichnen, auf den in diesem Kapitel noch weiter eingegangen wird. Die Amplitude $\Delta\kappa = max.$ sowie der Zeitpunkt des

Maximums $t_{\Delta\kappa=max.}$ sind die charakteristischen Merkmale des Leitfähigkeitsverlaufs bei der Partikelherstellung.



Abbildung 3.10: Relative Leitfähigkeitsänderung in Abhängigkeit der Reaktionszeit (Messwertanzahl um Faktor 10 reduziert dargestellt).

Das Leitfähigkeitsprofil gibt den Konzentrationsverlauf der Orthokieselsäure, einem Reaktionszwischenprodukt, qualitativ wieder. Dieser Zusammenhang ist in der Literatur^{22,32,36} bereits mehrfach genutzt worden, um eine reaktionskinetische Auswertung durchzuführen. Die zugrundeliegenden Reaktionen der Partikelherstellung sind im Folgenden beschrieben.

Leitfähigkeitsändernde Reaktion der Partikelherstellung

Bereits bei der Vorlage der Reaktanden finden Veränderungen der Leitfähigkeit im Medium statt und werden messtechnisch aufgezeichnet. Das Lösemittel EtOH (MEK) besitzt mit Messwerten unter $1 \,\mu\text{S} \,\text{cm}^{-1}$ nahezu keine Leitfähigkeit. Durch die Zugabe von Reinstwasser wird der Leitfähigkeitswert erwartungsgemäß nur gering erhöht. Eine starke Zunahme der Leitfähigkeit wird von der Ionisation des Ammoniaks nach Reaktiongleichung

$$NH_3 + H_2O \xrightarrow{\text{Ionisation Ammoniak}} NH_4^+ + OH^-$$
 (RGI. 3.1)

hervorgerufen. Der resultierende Leitfähigkeitswert, hier als Grundleitfähigkeit κ_0 bezeichnet, stellt den Ausgangszustand des Partikelherstellungsprozesses dar und wird somit für die Normierung herangezogen. In Abbildung 3.10 ist dies der Zeitpunkt t = 0. Mit Zugabe des *precursor* TEOS wird der Sol-Gel-Prozess initiiert und das TEOS zunächst über eine Hydrolysereaktion zur Orthokieselsäure umgesetzt. Die Hydrolysereaktion

$$Si(OR)_{4-x} + xH_2O \xrightarrow{Hydrolyse} (HO)_xSi(OR)_{4-x} + xROH$$
 (RGI. 3.2)

ist nicht direkt konduktometrisch bestimmbar, jedoch erfolgt über die im Anschluss auftretende Ionisationsreaktion

$$(HO)_{x}Si(OR)_{4-x} + xNH_{3} \xrightarrow{\text{Ionisation des hydrolysierten Monomers}} (OR)_{4-x}SiO_{x}^{-} + xNH_{4}^{+} \qquad (RGI. 3.3)$$

eine Erhöhung der Ionenkonzentration durch die Bildung von NH₄⁺-Ionen in der Lösung.^{22,32,36} Da Ionenreaktionen zu den schnellen Reaktionen zählen, kann der starke Leitfähigkeitsanstieg (siehe Abb. 3.10) der ablaufenden Hydrolysereaktion zugeordnet werden. Lee et al. konnten in vergleichenden Versuchsreihen mit ²⁹Si-NMR zeigen, dass der Zeitpunkt der maximalen Leitfähigkeit $t_{\Delta\kappa=max.}$ mit der maximalen Konzentration an einfach hydrolysiertem Monomer übereinstimmt.³²

Die Kondensationsreaktionen

$$Si(OR)_4 + (HO)Si(OR)_3 \xrightarrow{Alkoholkondensation} (RO)_3Si-O-Si(OR)_3 + ROH$$
 (RGI. 3.4)

$$(RO)_{3}Si(OH) + (HO)Si(OR)_{3} \xrightarrow{Wasserkondensation} (RO)_{3}Si-O-Si(OR)_{3} + H_{2}O \qquad (RGI. 3.5)$$

können wiederum über die Reaktionsgleichungen

$$(\text{RO})_{3}\text{Si}-\text{O}^{-} + \text{NH}_{4}^{+} + \text{R}-\text{O}-\text{Si}(\text{OR})_{3} \xleftarrow{\text{Alkoholkondensation}} (\text{RO})_{3}\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OR})_{3} + \text{NH}_{3} + \text{ROH}$$

$$(\text{RGI}.3.6)$$

und

$$(\text{RO})_{3}\text{Si}-\text{O}^{-} + \text{NH}_{4}^{+} + \text{H}-\text{O}-\text{Si}(\text{OR})_{3} \xrightarrow{\text{Wasserkondensation}} (\text{RO})_{3}\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OR})_{3} + \text{NH}_{3} + \text{H}_{2}\text{O}$$
(RGI. 3.7)

mit Ionenreaktionen in Verbindung gebracht werden, die zu einem Abfall der Leitfähigkeit (siehe Abb. 3.10) führen. Aufbauend auf den zugrundeliegenden Reaktionen ist im Weiteren von Interesse, die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen aus den Messdaten zu ermitteln.

Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten

Der eingesetzte Algorithmus stammt ursprünglich aus dem Bereich der Spektroskopie. Schechter et al.¹¹⁷ setzten die Modellfunktion (Gl. 3.20) zur Analyse spektroskopischer Messdaten von Reaktionszwischenprodukten ein. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Methode von Schechter et al. auf konduktometrische Messdaten übertragen und angewendet.

Der komplexe Reaktionsmechanismus der SiO₂-Partikelherstellung wird hierbei durch eine Folgereaktion A $\xrightarrow{k_1}$ B $\xrightarrow{k_1^*}$ C idealisiert. Die Komponente B stellt das konduktometrisch erfasste Reaktionszwischenprodukt, die Orthokieselsäure, dar. Der *precursor* TEOS sowie das Reaktionsprodukt SiO₂ werden jeweils durch A und C repräsentiert. Eine weitere Voraussetzung der Methode, dass die ablaufenden Reaktionen von erster Ordnung bzw. pseudo-erster Ordnung sind, ist gewährleistet. Die Modellfunktion

$$S_t - S_0 = \frac{\alpha A_0}{1 - r} (e^{-k_1 r t} - e^{-k_1 t})$$
(3.20)

wird mittels nichtlinearer Parameterschätzung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die konduktometrischen Daten angepasst. Der Term $S_t - S_0$ stellt hierbei die reaktionsbedingte Änderung der Messgröße dar, die im Falle der Konduktometrie aus dem Leitfähigkeitsprofil $\kappa(t)$ durch Subtraktion der Grundleitfähigkeit κ_0 extrahiert wird. Zu den kinetischen Parametern zählen die Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 und k_1^* der ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktion sowie das Verhältnis der Koeffizienten $r = k_1^*/k_1$. Im Fokus der Auswertung stehen die kinetischen Parameter k_1 , r sowie k_1^* . Da der Parameter A_0 , nach Schechter et al.¹¹⁷ als Ausgangskonzentration der Komponente A definiert, von geringerer Relevanz ist, wird dieser mit dem Anpassungsfaktor α zu einem allgemeinen Anpassungsparameter α^* zusammengefasst.

Die Form der Gleichung 3.20 ähnelt stark der bekannten analytischen Lösung einer Folgereaktion.^{114,116} Bei Kenntnis der Amplitude $\Delta \kappa_{max.}$ sowie dem Zeitpunkt des Maximums können durch die von Schechter et al.¹¹⁷ vorgeschlagenen mathematischen Umformungen von Gleichung 3.20 schrittweise geeignete Startwerte approximiert werden, die das Konvergenzverhalten des numerischen Lösungsverfahrens verbessern.

Für die präzise Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten ist es wichtig, dass die gemessenen Leitfähigkeitsänderungen ausschließlich auf den identifizierten Reaktionen der Partikelherstellung beruhen. Die lineare Zunahme der Leitfähigkeit gegen Ende der Reaktionszeit bei 19 h bis 24 h (siehe Abb. 3.10) zum einen sowie eine verbleibende Leitfähigkeitsdifferenz von 1 μ S cm⁻¹ zum anderen lassen vermuten, dass noch weitere leitfähigkeitserhöhende Reaktionen ablaufen. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch andauernde Hydrolyse (RGI. 3.3) ist bei der stark fortgeschrittenen Reaktionszeit nicht wahrscheinlich. Als Ursache wurde mit einer hohen Wahrscheinlichkeit die Adsorption von CO₂ aus der Gasphase an der Grenzfläche zum Reaktionsmedium nach folgender Reaktionsgleichung ermittelt:

$$CO_2 + H_2O \Longrightarrow H_2CO_3 \Longrightarrow HCO_3^- + H^+$$
 (RGI. 3.8)

Es ist anzunehmen, dass eine geringfügige CO_2 -Adsorption permanent während der Partikelherstellung stattfindet. Daher wird die durch Reaktionsgleichung RGI. 3.8 auftretende Leitfähigkeitserhöhung linear approximiert und das gemessene Leitfähigkeitsprofil durch eine Basislinienkorrektur aufbereitet, bevor die reaktionstechnische Auswertung der Messdaten erfolgt. In Abbildung 3.11 ist das Ergebnis der Messdatenauswertung vergleichend, sowohl mit als auch ohne Basislinienkorrektur, dargestellt.

Für die Parameterschätzung ohne Basislinienkorrektur (vgl. Abb. 3.11 a) kann aufgrund der Leitfähigkeitserhöhung nach RGI. 3.8 nur etwa die Hälfte des Messdatensatzes zur Auswertung herangezogen werden. Mit Basislinienkorrektur (vgl. Abb. 3.11 b) steht hingegen für die Auswertung der gesamte Datensatz zur Verfügung. Der relative Unterschied der Schätzwerte k_1 bzw. k_1^* beträgt im Mittel 13,7%. Das Bestimmtheitsmaß R^2 verändert sich dagegen nicht wesentlich. Mit steigender Reaktionstemperatur wird die Notwendigkeit der Basislinienkorrektur, aufgrund sinkender Leitfähigkeitsamplituden $\Delta \kappa_{max.}$, zunehmend wichtiger. Daher wird diese Korrektur in der vorliegenden Arbeit generell bei allen Datensätzen durchgeführt.



Abbildung 3.11: Vergleichende Darstellung der Ergebnisse a) mit und b) ohne vorgeschaltete Basislinienkorrektur nach erfolgter Anpassung an die Leitfähigkeitsmessdaten mittels nichtlinearer Parameterschätzung und Modellfunktion (Gl. 3.20).

3.6 Verwendete Simulationssoftware und Methodik

Für die numerische Strömungssimulation wird das Progamm ANSYS® CFX® v12.1 (ANSYS Inc., Cannonsburg, USA) verwendet. Der generelle Arbeitsablauf besteht aus drei Schritten: der Modellerstellung sowie zugehörigen Modelldefinition, der numerischen Lösung und der Ergebnisauswertung. Die wesentlichen Merkmale der ersten beiden Arbeitsschritte werden im Folgenden beschrieben, eine Ergebnisdarstellung erfolgt in Kapitel 4.4.

Modellerstellung

Die Modellerstellung umfasst zunächst die Generierung der Geometrie, welche in einem weiteren Schritt durch ein Rechengitter für die numerische Lösung abgebildet wird.

Generierung der Geometrie

Die Grundlage des Modells bilden die Dimensionen und geometrischen Verhältnisse des Rührkesselreaktors sowie dessen Einbauten. Für die Erstellung der Geometrie wird ein CAD-Programm (Solidworks[®], Dassault Systèmes, Concord, USA) eingesetzt und das erstellte dreidimensionale Reaktormodell in die Simulationsumgebung ANSYS[®] workbench[™] importiert. Dort erfolgen sämtliche weiteren Arbeitsschritte.

Um die erforderliche Berechnungszeit zu reduzieren, ist es vorteilhaft, die Dimensionen des Berechnungsgebiets, hier das Reaktorvolumen, zu reduzieren. Bei Rührkesselreaktoren kann aufgrund ihrer Rotationssymmetrie die Berechnung auf ein Reaktorsegment beschränkt werden.

Im 0,1L-Laborreaktor mit nur einem Stromstörer ist allerdings die komplette Reaktorgeometrie erforderlich. Im Gegensatz dazu kann im 1L-Reaktor ein 120°-Segment mit jeweils einem Strombrecher und einem Rührblatt simuliert werden.

Die Reaktoreinbauten (Rührorgane, Stromstörer) können einerseits als Volumenelemente entsprechend ihrer tatsächlichen Dimensionen modelliert werden, andererseits werden diese häufig mit dem Ziel der Modellreduktion durch Flächen (*thin surfaces*) ersetzt.^{118,119}

Im 0,1 L-Reaktor werden Rührorgan und Strombrecher detailgetreu abgebildet. Der Strombrecher im 1 L-Reaktor wird dagegen als Fläche vereinfacht, das Rührorgan wiederum detailgetreu modelliert.

Generierung des Rechengitters

Für die Generierung des Rechengitters werden hauptsächlich strukturierte Gitter bestehend aus Hexaedern verwendet. Bei komplexen Geometrien, wie dies im Bereich des Rührorgans der Fall ist, wird auf nicht-strukturierte Gitter aus Tetraedern zurückgegriffen. Für die Auflösung der wandnahen Strömungsgrenzschicht wird das Rechengitter an der Behälterwand, dem Rührorgan und dem Stromstörer stark verfeinert.

Modelldefinition

Die Modelldefinition besteht hauptsächlich aus der Definition von Randbedingungen, physikalischen Größen, der Spezifikation von Turbulenzmodell und Diskretisierung.

Die Simulation erfolgt mit einer fluiden Phase unter isothermen Bedingungen. Das Reaktionsmedium wird hierzu als Mischung aus EtOH und Reinstwasser idealisiert (vgl. Tab. 3.1). Die Stoffdaten der einzelnen Komponenten werden über Korrelationsgleichungen¹²⁰ im Modell implementiert. Die Stoffeigenschaften der Mischung werden als ideale Mischung der Komponenten vereinfacht. Eine Ausnahme ist die Mischviskosität, die aus experimentellen Daten dieser Arbeit entnommen wird (vgl. Anhang A.2). Des Weiteren erfolgt keine explizite Auflösung der Flüssigkeitsoberfläche, dort wird stattdessen eine Gleitrandbedingung an der freien Phasengrenzfläche festgelegt. Für Reaktorwände, Rührorgane und Strombrecher wurden jeweils Haft-Wand-Randbedingungen angesetzt.

Bei Rührkesselreaktoren kommt der Modellierung des Rührorgans, welches sich relativ zur feststehenden Reaktorwand und den Stromstörern bewegt, besondere Bedeutung zu. Eine Übersicht der zur Verfügung stehenden Methoden geben Brucato et al.¹²¹ sowie Sommerfeld und Decker.¹²² Die Methoden unterscheiden sich hauptsächlich in Komplexität, Genauigkeit und Rechenaufwand. Eine generelle Einordnung der Methoden ist in zwei Gruppen möglich.

Methoden zur Modellierung der Rührorganbewegung

In der ersten Gruppe wird der gesamte Rührkesselreaktor in einem ortsfesten Koordinatensystem modelliert. Die Drehbewegung des Rührorgans wird hierbei entweder durch zusätzlich eingeführte Randbedingungen (*imposed boundary conditions*) oder durch Quellterme in den Impulsgleichungen simuliert.

In der zweiten Gruppe wird mit bewegten Koordinatensystemen gearbeitet. Das Rechengebiet wird hierbei in zwei Domänen aufgeteilt: eine innere rotierende Domäne mit dem Rührorgan und eine äußere feststehende Domäne.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich bewegte Koordinatensysteme verwendet, da hier experimentelle oder empirische Daten nicht erforderlich sind und so zusätzlich beliebige Rührer-/Reaktorgeometrien simuliert werden können.

Im Wesentlichen stehen zwei Methoden zu Verfügung:

- In der multiple-reference-frames-Methode (MRF) werden die Berechnungsgleichungen der stationären und der rotierenden Domäne zeitlich simultan aber getrennt voneinander gelöst. Die Lösung ist stationär und erfolgt somit nur für eine Position zwischen Rührorgan und Reaktor. Die Kopplung beider stationärer Lösungen erfolgt an der Schnittfläche zwischen den beiden Bezugssystemen. Eine Interaktion zwischen Rührblatt und Strombrecher kann mit dieser Methode nicht wiedergegeben werden, sodass hierfür auf die nachfolgend beschriebene Methode zurückgegriffen werden muss.¹²³
- Mit der sliding-mesh-Methode (SM), die erstmals von Luo et al.¹²⁴ eingesetzt wurde, kann die Rotation des Rührorgans exakt modelliert werden. Hierzu wird in einer transienten Rechnung die rotierende Domäne mit dem Rührorgan schrittweise relativ zur stationären Domäne (Reaktor) bewegt. Die Wechselwirkungen der Domänen untereinander werden für jeden Zeitschritt über eine Interpolationsroutine bestimmt. Die Vergleichsweise genauere Wiedergabe des Strömungsverhaltens im Rührkessereaktor erfolgt jedoch zu Lasten eines höheren Rechenaufwands.

In dieser Arbeit wird für die Modellierung der Rührorganbewegung sowohl die MRF-Methode als auch die SM-Methode eingesetzt. Die MRF-Methode wird genutzt, um einen quasi-stationären Zustand als Startwert für die anschließende transiente Rechnung durch die SM-Methode zu erhalten.

Numerische Lösung

Die numerische Lösung erfolgt unter Verwendung der REYNOLDS-Gleichungen (RANS, vgl. Kapitel 2.5). Als Turbulenzmodell wird das SST-Turbulenzmodell^{125,126} verwendet. Dieses Modell zählt, wie das weit verbreitete k- ε -Modell und das k- ω -Modell, ebenfalls zur Gruppe der Zwei-Gleichungs-Turbulenzmodelle (siehe Kapitel 2.5). Menter¹²⁷ verband hierbei im SST-Modell die Vorteile des k- ε -Modells in der Kernströmung mit der Nahwandbehandlung des k- ω -Modells.

Für die Diskretisierung werden Verfahren höherer Ordnung verwendet. Der numerische Lösungsalgorithmus wird mit doppelter Genauigkeit durchgeführt. Das vorgegebene Konvergenzkriterium für die Berechnungsgleichungen beträgt 10⁻⁴. Zusätzlich dürfen die zulässigen Inhomogenitäten der Domänenbilanzen einen Wert von 0,01 nicht überschreiten.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Anforderungen an das Anlagenkonzept

Voraussetzung für die durchzuführenden Untersuchungen ist ein Anlagenkonzept, das als Forschungsund Entwicklungsbasis für die Prozessanalyse, Prozessentwicklung und Prozessoptimierung geeignet ist. Technologisches Umfeld der Versuchsanlage ist die nass-chemische Herstellung von SiO₂-Nanopartikeln, deren Charakterisierung sowie Aufarbeitung. Wesentliche Merkmale des Anlagenprofils werden im Weiteren dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass kommerziell erhältliche Kompaktanlagen dem erforderlichen Funktionsumfang nur sehr bedingt entsprechen.

Anlagenmaßstab

Reproduzierbare *scale-up-* bzw. *scale-down-*Aussagen erfordern die Möglichkeit, mit verschiedenen Reaktionsvolumina unter annähernd gleichen Prozessbedingungen arbeiten zu können. Um dies zu erreichen, sind in der Versuchsanlage zwei Reaktoren vorzusehen, die mit der gleichen Messtechnik ausgestattet sind. Eine wirtschaftliche und kosteneffiziente Durchführung von umfangreichen Messreihen sollte durch eine Beschränkung der Reaktionsmaßstäbe unterhalb des Technikumsmaßstabs (\geq 20 L), jedoch oberhalb des Labormaßstabs (\leq 1 L) erreicht werden. Auf weitere Anforderungen an die wesentlichen Anlagenkomponenten und die Prozessanalytik wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

Reaktoren

Der Zielsetzung entsprechend sind zwei Reaktoren vorzusehen. Der eine Reaktor sollte sich noch im Bereich des Labormaßstabs bewegen, der andere sich an der Grenze zum Technikumsmaßstab befinden, um eine Validierung der ermittelten Prozessdaten in vergrößertem Maßstab zu ermöglichen. Eine zukünfige Erweiterbarkeit zu größeren Reaktorvolumina sollte im Rahmen der zu realisierenden Versuchsanlage prinzipiell möglich sein. Von wesentlicher Bedeutung in Hinblick auf die Maßstabsübertragung ist hierbei die geometrische Ähnlichkeit der eingesetzten Reaktoren und Einbauten, da hierdurch eine Vergleichbarkeit der Prozessbedingungen gewährleistet werden kann.

Peripheriekomponenten

Die zu realisierende Versuchsanlage muss geeignet sein, die zu untersuchenden Prozessabschnitte für beide Reaktorvolumina sicher, reproduzierbar und bezüglich ihrer Messergebnisse vergleichbar durchzuführen. Hieraus ergeben sich Anforderungen an den Aufbau, die Qualität und die Ausführung der Peripheriekomponenten. Die Eduktvorlage soll aus Gründen der Reproduzierbarkeit möglichst automatisiert erfolgen. Für die Sicherstellung isothermer Bedingungen während der ablaufenden Reaktionen sind geregelte Thermostate, entsprechende Messeinrichtungen und eine weitgehende Automatisierung vorzusehen. Diese Automatisierung aller Prozessabschnitte und peripheren Eingriffe bis hin zu einer benutzerfreundlichen Bedienung durch eine übergeordnete Prozessleittechnik wird in Erwartung einer verbesserten Ergebnisqualität angestrebt.

Aufarbeitungskomponenten

Grundsätzlich soll das gewählte Aufarbeitungsverfahren einen möglichst geringen Einfluss auf die charakteristischen Partikelmerkmale wie beispielsweise die mittlere Partikelgröße und -größenverteilung haben. Bezüglich der Partikelaufarbeitung wird ein in die Versuchsanlage integriertes und somit an die Kapazität der Partikelherstellung angepasstes Aufarbeitungsverfahren bevorzugt. In der Folge können Engpässe im Prozessverlauf vermieden werden. Darauf aufbauend, sollte das gewählte Verfahren über die notwendige Skalierbarkeit bezüglich der beiden Reaktionsmaßstäbe verfügen und zudem die Möglichkeit zur Analyse des Aufarbeitungsprozesses für weiterführende Optimierungen eröffnen.

Prozessanalytik

Für den Bereich Prozessanalyse sind breite Variationsmöglichkeiten bezüglich der jeweils relevanten Prozessparameter vorzusehen. Bei der Auswahl der Prozessanalytik sind sowohl reaktionstechnische Prozessgrößen als auch produktspezifische Merkmale wie die mittlere Partikelgröße und die Größenverteilung zu berücksichtigen. Der Anteil an *in-line*-Analytik sollte dominieren, um die im Labormaßstab häufig angewandte Beprobung und anschließende *off-line*-Analyse nach Möglichkeit zu vermeiden und so eine verbesserte Ergebnisqualität zu erreichen. Mit dem Einsatz von *in-line*-Prozessanalytik bestehen optimale Voraussetzungen für eine automatisierte Prozessführung und Prozessüberwachung. Kritische Prozesszustände können automatisch erkannt und mit einer ent-sprechenden Prozessleittechnik beherrscht werden. Anforderungen hierzu bestehen im Wesentlichen bezüglich der Kommunikationsschnittstellen und der überlagerten Prozessleittechnik.

Prozessleittechnik

Die Prozessleittechnik umfasst sowohl Hardwarekomponenten (Sensoren, Aktoren, Prozessrechner) als auch Softwarekomponenten in Form eines rechnergestützten Anwendungsprogramms, welches eine weitgehende Prozesssteuerung bzw. -regelung ermöglichen soll. Abbildung 4.1 gibt einen schematischen Überblick über den Aufbau und das Zusammenwirken der Anlagenkomponenten.



Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Kommunikationsschnittstellen der zu realisierenden Versuchsanlage.

Kommunikation

Die Mensch-Maschine-Kommunikation ist als graphische Benutzeroberfläche innerhalb der rechnergestützten Prozessregelung auszuführen und soll neben der Darstellung von Zustandsgrößen des Prozesses ebenfalls die Möglichkeit zum manuell steuernden Eingriff bieten. Der Informationsaustausch zwischen den Komponenten soll nach einheitlichen Kommunikationsstandards erfolgen, was bei der Realisierung von Geräteschnittstellen vorteilhaft ist und die Komplexität des Datenflusses im Gesamtsystem standardisiert und minimiert.

Prozessregelung

Im automatisierten Betrieb übernimmt die Prozessregelung die Aufgaben der Messdatenerfassung, -verarbeitung und -speicherung sowie die gesamte Steuerung und Regelung der Versuchsanlage und ihrer Prozesse, einschließlich der Mensch-Maschine-Kommunikation. Besondere Bedeutung kommt hierbei der programmtechnischen Umsetzung der unterschiedlichen Prozessschritte von Partikelherstellung und -aufarbeitung zu. Die zu realisierende Prozessregelung muss daher über die notwendige Flexibilität für den Übergang zwischen den bestehenden Prozessschritten verfügen sowie eine Erweiterbarkeit auf zusätzliche Prozessschritte und Prozesse ermöglichen.

4.2 Anlagenentwicklung und -realisierung

Ziel des im Kapitel 4.1 spezifizierten Anlagenkonzepts ist es, verbesserte verfahrenstechnische Möglichkeiten bezüglich Prozessbeobachtung, -analyse und -optimierung von Partikelherstellung und Partikelaufarbeitung zu schaffen und versuchstechnisch zu nutzen.

Das Kapitel Anlagenrealisierung beschreibt hierbei neben der technischen Umsetzung des Anlagenkonzepts auch die verfahrenstechnischen Gründe für die jeweiligen apparativen Maßnahmen.

Die unter Nutzung der technischen Möglichkeiten der Versuchsanlage erzielten wissenschaftlichtechnischen Ergebnisse werden in den Kapiteln 4.3 bis 4.5 dargestellt und diskutiert.

Anlagenmaßstab

Die Wahl des Anlagenmaßstabs definiert die Randbedingungen für alle im Folgenden ausgewählten Anlagenkomponenten und ist somit von grundlegender Bedeutung. Ausgewählt wurde der Miniplantmaßstab, der zwischen dem Labor- und dem Technikumsmaßstab angesiedelt ist und, bezüglich der Durchführung von Versuchsreihen, Aspekte der Wirtschaftlichkeit und Kosteneffizienz hinreichend berücksichtigt.

Das in der Miniplant-Technik vorherrschende "Baukastensystem" ermöglicht einen kompakten und gleichzeitig flexibel erweiterbaren Aufbau der Versuchsanlage. Die im Labormaßstab bevorzugt eingesetzten Komplettsysteme verfügen zwar ebenfalls über einen sehr kompakten Aufbau, erreichen dies aber nur zu Lasten der Flexibilität. Dies zeigt sich besonders bei der Integration von Messtechnik. Im Technikumsmaßstab kann zwar auf die große Bandbreite industrieller Messtechnik zurückgegriffen werden, jedoch ist hier, im Vergleich zum gewählten Miniplantmaßstab, die Flexibilität bei Änderungen im Prozessablauf und Erweiterungen geringer.

Zusammenfassend sind Anlagenkompaktheit, Flexibilität bei Änderungen oder Erweiterungen im Prozessablauf sowie Kosteneffizienz in Bau und Betrieb die hervorstechenden Merkmale einer Anlage im Miniplantmaßstab in Abgrenzung zu Anlagen im Labor- oder Technikumsmaßstab.

Für die Prozessautomatisierung im Miniplantmaßstab werden bereits von den Herstellern^{128,129} Messund Regelgeräte angeboten. Eine über den Handbetrieb hinaus reichende rechnergestützte Prozessregelung muss jedoch selbstständig implementiert werden. Einige Hersteller¹³⁰ bieten komplette Automatisierungslösungen, bestehend aus kombinierbaren MSR-Komponenten mit Automatisierungssoftware, an. Innerhalb des angebotenen Baukastenprinzips sind damit verschiedene Prozessziele flexibel umsetzbar. MSR-Komponenten von Fremdherstellern können jedoch nur begrenzt integriert werden. Dies gilt ebenfalls für die eigenständige Erweiterung der Automatisierungssoftware.

Um bei der Auswahl der Anlagenkomponenten und der Realisierung der überlagerten rechnergestützten Prozessregelung einen größtmöglichen Freiheitsgrad zu gewährleisten, wurde von kompletten herstellerspezifischen Automatisierunglösungen abgesehen. Der realisierte Lösungsansatz besteht daher aus der gezielten Auswahl von Anlagenkomponenten verschiedener Hersteller und der Entwicklung einer eigenständigen und erweiterbaren, rechnergestützten Prozessautomatisierung.

Anlagenkonfiguration

Bei der Konzeption der Versuchsanlage wurde die Methode des *computer aided design* (CAD) eingesetzt. Das dreidimensionale CAD-Modell ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die Versuchsanlage besteht aus zwei modularen Gestellkonstruktionen von Aluminium-Profilen (Fa. Bosch Rexroth, Lohr am Main). Eine Gestellkonstruktion (Reaktions- und Aufarbeitungs-Modul) beinhaltet die Anlagenkomponenten für die Partikelherstellung und die Partikelaufarbeitung. Eine zweite Gestellkonstruktion (Peripherie-Modul) beinhaltet in der mittleren Ebene eine Dosiereinrichtung und in der oberen Ebene die MSR-Komponenten der Prozessregelung und der Messdatenverarbeitung.



Abbildung 4.2: Dreidimensionales CAD-Modell der Versuchsanlage im Miniplantmaßstab.

Für den sicheren Einsatz von Chemikalien wurden beide Module mit hochfestem Kunststoff (Makrolon (PC), Fa. Bayer, Leverkusen) eingehaust. Die Umwälzung des Luftvolumens in den Modulen erfolgt mehrmals pro Minute über eine Abzugseinrichtung. Eine Verkleidung des Peripherie-Moduls ist hierbei nur in der unteren Ebene erforderlich, welche die Analysewaage und die Vorlagebehälter für Chemikalien enthält. Messwertumformer der Prozessanalytik und MSR-Komponenten, deren räumliche Nähe zum Prozess zwingend notwendig ist, sind im linksseitigen Reaktions- und Aufarbeitungs-Modul zusammengefasst. Inklusive nicht direkt integrierbarer Peripherie-Geräte (Thermostat) sowie dem Arbeitsbereich wird für die Versuchsanlage eine kompakte Grundfläche von 6 m² benötigt. Mit einer Gesamthöhe von 2,3 m kann der Aufbau in einem konventionellen Laborraum erfolgen. In folgendem Kapitel wird auf die einzelnen Komponenten der Versuchsanlage eingegangen und die für die experimentellen Untersuchungen integrierte Prozessanalytik dargestellt.

4.2.1 Anlagenkomponenten und Prozessanalytik

Eine grundlegende Einordnung der Analgenkomponenten erfolgt nach dem jeweiligen Prozessziel.

Reaktorkomponenten

Reaktortyp

Als Reaktortyp für die Durchführung von Partikelherstellung und Partikelfunktionalisierung kommt ein diskontinuierlicher Rührkesselreaktor (*batch*-Reaktor) zum Einsatz. Dieser zeichnet sich generell durch ein besonders breites Einsatzfeld, eine gute Durchmischung des Reaktormediums sowie eine gute Wärmeübertragung aus. Die diskontinuierliche Betriebsweise entspricht dem absatzweisen Charakter des Zielprozesses. Die Möglichkeit einer alternativen Prozessführung im semi-kontinuierlichen und kontinuierlichen Betrieb bleibt dabei erhalten.

Alternative Prozessführungen des STÖBER-Prozesses wurden bereits in der Literatur^{46,55,56} untersucht. Für den semi-kontinuierlichen Betrieb ergeben sich jedoch keine nennenswerten Vorteile gegenüber dem diskontinuierlichen Betrieb. In kontinuierlichen Systemen mit Rohrreaktoren ist für die detaillierte Analyse von Prozessgrößen sowie Produktmerkmalen mit einem messtechnisch wesentlich höheren Aufwand zu rechnen. Zudem ist die Flexibilität und Erweiterbarkeit eines derartigen Systems als sehr begrenzt anzusehen.

Entsprechend der Festlegung des Reaktortyps wurden dem Anforderungsprofil (vgl. Kap. 4.1) folgend zwei Doppel-Mantel-Reaktoren (Fa. HWS Labortechnik, Mainz) mit einer Kapazität von 1 L und 5 L in die Versuchsanlage integriert. Der Reaktorgrundwerkstoff Borosilicat-Glas zählt wegen seiner guten physikalischen sowie optischen Eigenschaften zu den bevorzugten Grundwerkstoffen in der Miniplant-Technik.⁷⁷

Auswahlkriterien der Reaktoren

Wesentliche Auswahlkriterien für die Reaktoren waren die geometrische Ähnlichkeit, die Integrierbarkeit in das Reaktions- und Aufarbeitungs-Modul sowie die Möglichkeit zur Integration von Messtechnik in den Reaktor. Zu den primären Kenngrößen der geometrischen Ähnlichkeit zählt das Verhältnis von Reaktordurchmesser *D* zur Füllhöhe *h* mit einem allgemein favorisierten Wert von etwa eins. Dieses Verhältnis wurde für beide Reaktoren zu Grunde gelegt. Die Geometrie des 1L-Reaktors vereinigt hierbei die Anforderungen der unmittelbaren Nähe zum Labormaßstab mit der notwendigen Reaktornennweite zur Integration von Messtechnik über die Deckelkonstruktion. Die standardmäßig verfügbaren Glas-Reaktordeckel weisen jedoch nur eine geringe Anzahl an Schliffen auf. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit für diesen Reaktor ein beschichteter Aluminium-Reaktordeckel mit 12 Armaturen für Sonden und Schlauchanschlüsse entwickelt und realisiert.

Hinsichtlich einer vergrößerten Reaktorkapazität verändert sich, bei gleicher Bauform wie beim 1 L-Reaktor, die Geometrie zu Ungunsten des h/D-Verhältnisses. Die Integration eines 20 L-Reaktors in die Anlage ist grundsätzlich möglich. Jedoch wäre für das resultierende h/D-Verhältnis (1,7) der Einsatz von mehrstufigen Rührern erforderlich, um eine vergleichbare Homogenisierung wie im 1 L-Reaktor mit einer Rührerstufe zu erreichen. Mit der 5 L Ansatzgröße wurde daher eine vergrößerte Reaktorkapazität ausgewählt, in der eine Rührerstufe ausreichend ist.

Reaktoreinbauten

Die Durchmischung des Rührgutes wurde in beiden Reaktoren für die Grundrühraufgaben - Homogenisierung und Wärmeübertragung - durch einstufige Propellerrührer realisiert. Der Antrieb erfolgt jeweils über ein ansteuerbares Rührwerk (RZR2051c, Fa. Heidolph Instruments, Schwabach). Zur Erhöhung des Leistungseintrags wurde im 1 L- und 5 L-Reaktor nach DIN 28131 eine Bewehrung mit drei bzw. vier Leitblechen realisiert.⁶⁰ Aufgrund der nach Liepe¹³¹ berechenbaren Bewehrungskennzahl *BW* kann sowohl für den 1 L-Reaktor (*BW* = 0,28) als auch für den 5 L-Reaktor (*BW* = 0,4) von einer vollständigen Bewehrung (*BW* \ge 0,2) ausgegangen werden.

Peripheriekomponenten

Als Peripheriekomponenten werden Geräte bezeichnet, die spezifische Aufgaben bei der Durchführung der Prozessschritte zu erfüllen haben. Hierzu zählt die Temperierung der Reaktorvorlage. Dafür wurde ein geregelter Thermostat (F25-HP, Fa. Julabo Labortechnik, Seelbach) eingesetzt.

Eine weitere Voraussetzung für vergleichbare Ausgangsbedingungen zur detaillierten Analyse von Prozessschritten ist auch die reproduzierbare Vorlage der Edukte. Zu diesem Zweck wurde eine Dosiereinrichtung in das Peripherie-Modul der Versuchsanlage mit den in Abbildung 4.3 dargestellten technischen Eigenschaften integriert.



Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der Dosiereinrichtung mit gravimetrischer und volumetrischer Dosiervariante.

Wesentliche Merkmale der integrierten Dosiereinrichtung sind:

- Die Dosierung kann sowohl über eine gravimetrische Variante als auch eine volumetrische Variante erfolgen. Während die Dosierung mehrerer Komponenten bei der volumetrischen Variante vollautomatisiert abläuft, ist bei der gravimetrischen Dosierung ein zeitweiser Eingriff des Bedieners erforderlich.
- Die gravimetrische Dosierung (vgl. Abb. 4.3, links) wurde über die Verschaltung einer geregelten Schlauch-Dosierpumpe P1 (BVP, Fa. Ismatec, Glettbrugg, Schweiz) als Aktor mit einer Analysewaage W1 (UX 6200 H, Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan) realisiert, die auch als Messgeber im geschlossenen Dosierregelkreis fungiert. Der Regelmechanismus für die Dosierung ist direkt in der rechnergestützten Prozessregelung implementiert.
- Die volumetrische Variante (vgl. Abb. 4.3, rechts) besteht im Wesentlichen aus einer Verschaltung der Schlauch-Dosierpumpe P1 mit einer 4-fach-Ventilbank und den Magnetventilen V2 bis V5 (Typ 6606, Fa. Bürkert, Ingelfingen). Die erforderlichen Steuersequenzen für die Dosierpumpe und die Ventilschaltung sind ebenfalls in der Prozessregelung hinterlegt. Eine detaillierte Beschreibung zur realisierten volumetrischen Dosiereinrichtung ist bei Wallisch¹³² zu finden.

Bezüglich der erreichten Dosierqualität sind folgende Ergebnisse festzuhalten:

- Die gravimetrische Dosierung zeigt im Vergleich zur volumetrischen Variante sowohl eine höhere Präzision (rel. Dosierfehler < 0,1%) als auch eine bessere Wiederholungsgenauigkeit. Ursache sind Veränderungen in der Elastizität des Pumpschlauchs, die jedoch durch den realisierten geschlossenen Regelkreis bei der gravimetrischen Variante effizient kompensiert werden.
- Trotz der Notwendigkeit einer regelmäßigen Justierung der Schlauchpumpe bietet die volumetrische Dosierung einen adäquaten relativen Dosierfehler von ≤ 1%. Von Vorteil ist hier die vollautomatische Dosierung mehrerer Komponenten.

Aufarbeitungskomponenten

Eine Aufarbeitung nasschemisch hergestellter Nanopartikel ist in der Regel erforderlich. Durch die Aufarbeitung werden generell zwei Ziele verfolgt. Zum einen werden so Reaktionskomponenten von dem Produkt getrennt, zum anderen wird dieses in ein geeignetes in der Regel wässriges Lagerungsmedium überführt.

Etabliertes Partikelaufarbeitungsverfahren – Zentrifugation/Dialyse

Die Zentrifugation zählt im Labormaßstab zu den Standardverfahren der Nanopartikelaufarbeitung. Erreicht wird die Fest-Flüssig-Trennung hierbei durch Pelletierung der Partikel. Mit der anschließenden Resuspendierung der Partikel in einem reinen Suspensionsmittel wird der Aufarbeitungsschritt abgeschlossen. Entstandene Partikelagglomerate werden durch mechanische Behandlung, meist durch Ultraschalleintrag, aufgebrochen. Im Falle eines nicht vollständig reversiblen Resuspendierungsprozesses führen verbleibende Agglomerate zu einer Veränderung der ursprünglichen Größenverteilung. Dies gilt es jedoch im Sinne der Erhaltung charakteristischer Partikelmerkmale zu vermeiden.

Von der apparativen Seite ist die Zentrifugation nur bedingt integrationsfähig. Hinzu kommt eine begrenzte Skalierbarkeit für Suspensionsvolumina im Liter-Bereich, sodass häufig Maßstabsvergrößerungen über *numbering-up* umgesetzt werden müssen. Für Partikelgrößen im unteren Nanometer-Bereich nehmen die notwendigen Zentrifugationszeiten stark zu. Um dennoch einen möglichst hohen Anteil an Feststoff zu gewinnen, ist eine mehrfache Aufarbeitung der Suspension notwendig. Der Zeitbedarf und der Arbeitsaufwand für die Aufarbeitung erhöht sich beträchtlich.

Zur weiterführenden Aufarbeitung von Partikelsuspensionen ist die Dialyse im Anschluss an die Zentrifugation ein häufig eingesetztes Verfahren. Die treibende Kraft des Prozesses ist die Diffusion, die durch Konzentrationsdifferenzen auf beiden Seiten der semipermeablen Membran entsteht. Diffusionsprozesse gelten allgemein als langsam, daher ist für einen hohen Aufarbeitungsgrad bei einer weiterführenden Aufarbeitung von Partikelsuspensionen mit entsprechend langen Prozesszeiten zu rechnen.

Die Aufarbeitung selbst erfolgt im Labor- und Technikumsmaßstab, in der Regel getrennt vom Herstellungsprozess und somit nicht integriert. Eine Integration der Aufarbeitung in die Versuchsanlage würde hierbei folgende Vorteile bringen:

• Einen nahtlosen Wechsel der Prozessabschnitte – Partikelherstellung und -aufarbeitung,

- eine einheitliche rechnerbasierte Prozessregelung für die gesamte Prozesskette und
- die Möglichkeit der Mehrfachnutzung bereits vorhandener MSR-Komponenten.

Gewähltes Aufarbeitungsverfahren – Querstromdiafiltration

Als alternatives Verfahren zur Fest-Flüssig-Trennung kommt im Rahmen der Miniplant-Versuchsanlage die Membranfiltration, hier speziell die Querstromdiafiltration, zum Einsatz.

Grundsätzlich stellt die eingesetzte Membran eine physikalische Barriere für die zurückzuhaltenden Komponenten dar. Im betrachteten Fall sind dies die aufzuarbeitenden Nanopartikel. Das Suspensionsmittel sowie niedermolekulare Reaktionskomponenten passieren die Membran je nach ausgewählter Trenngrenze. Aufgrund der Barrierewirkung der Membran kommt es dort zu einer Deckschichtbildung. Die dynamische Betriebsweise der Querstromfiltration allgemein, folglich auch der Querstromdiafiltration, wirkt der Deckschichtbildung entgegen und kann somit einen stationären Filtratfluss gewährleisten. Abgesehen von einer zu erwartenden Bildung von Partikelagglomeraten in der Deckschicht, ist die Tendenz zur Agglomeratbildung, im Vergleich zur Zentrifugation, als gering anzusehen. Der Austausch des Suspensionsmittels erfolgt durch kontinuierliche Diafiltration. Hierbei wird kontinuierlich reines Lösemittel in gleichem Maße zugeführt wie das Filtrat die Membran passiert.

Apparativ ist das Verfahren gut skalierbar und in das Anlagenkonzept integrierbar. Einschränkungen ergeben sich bei der Maßstabsverkleinerung, da für den Betrieb ein Mindestvorlagevolumen erforderlich ist. Die Automatisierung ist generell gut durchführbar. Ein weiterer wesentlicher Vorteil im Prozessverlauf ist die Beobachtbarkeit des Aufarbeitungsprozesses und die daraus resultierende Analysemöglichkeit des Aufarbeitungsfortschritts der Querstromdiafiltration. Die absatzweise Zentrifugation ermöglicht im Gegensatz nur eine Analyse zwischen den einzelnen Prozessschritten. Dagegen kann bei der Querstromdiafiltration eine Analyse des Aufarbeitungsfortschritts im Prozessablauf erfolgen.

Zusammenfassend weist der Einsatz der Querstromdiafiltration für das Anlagenkonzept deutliche Vorteile im Bereich der Integrierbarkeit, der Beobachtbarkeit, der Skalierbarkeit und der Automatisierbarkeit des Aufarbeitungsprozesses auf.

Apparative Realisierung der Partikelaufarbeitung

Die apparative Realisierung des gewählten Aufarbeitungsverfahrens "Querstromdiafiltration" wird anhand des CAD-Modells (Abb. 4.4) dargestellt. Eine Aufarbeitung wurde hierbei absatzweise realisiert und ist somit gut vereinbar mit der diskontinuierlichen Partikelherstellung.

Als Vorlage wird der zur Partikelherstellung genutzte Reaktor eingesetzt. Dies hat drei Vorteile:

- Erstens kann die Aufarbeitung ohne einen zusätzlichen Vorlagebehälter erfolgen. Eine Überführung der Partikelsuspension ist somit nicht notwendig.
- Zweitens kann die bereits im Reaktor vorhandene Prozessmesstechnik zur Analyse des Aufarbeitungsfortschritts verwendet werden.
- Drittens ist eine Temperierung des Reaktorinhaltes auf einfache Weise über den Doppelmantel des Reaktors möglich.



Abbildung 4.4: Dreidimensionales CAD-Modell und Fließschema der integrierten Partikelaufarbeitung.

Die Partikelsuspension wird hierbei im Kreislauf über das Membranmodul geführt. Entlang der in Abbildung 4.4 schematisch eingezeichneten Flusspfeile verlässt die Partikelsuspension den Reaktor über das Bodenauslaufventil in Richtung der Rezirkulationspumpe. Dort wird die notwendige Druckdifferenz zur Kompensation der Druckverluste im Membranmodul und den Verbindungsleitungen aufgebaut und im weiteren Sinne die Strömungsbedingungen im Membranmodul definiert. Eingesetzt wird eine Kreiselpumpe (Y-2951W-MK, Fa. Speck Pumpen, Roth). Das Membranmodul (Fa. Atech Innovations, Gladbeck) besteht aus einem rohrförmigen Monokanal mit einer Länge von 0,5 m in einem Edelstahl Druckgehäuse. Mit einem Innendurchmesser von 6 mm steht eine Membranfläche von 0,01 m² zur Verfügung. Das keramische Membranmaterial besteht aus einer asymmetrisch aufgebauten Al₂O₃-Stützschicht mit einer aktiven Trennschicht aus TiO₂ bzw. ZrO₂. Keramische Membranmaterialien sind im Vergleich zu polymeren Materialien weniger kostengünstig, jedoch ist aufgrund des Prozesses eine hohe chemische sowie thermische Beständigkeit wichtig. Zur Zurückhaltung von Nanopartikeln sind Porenmembranen im Grenzbereich der MF zu UF notwendig.

Im Membranmodul wird der Rezirkulationsstrom in den Retentatstrom sowie den Filtratstrom aufgespalten. Der Retentatstrom mit den zurückgehaltenen Partikeln wird entsprechend einer diskontinuierlichen Betriebsweise vollständig in den Reaktor zurückgeführt. Der die Membran passierende Filtratstrom mit niedermolekularen Reaktionskomponenten wird in einem Auffangbehälter gesammelt, welcher auf der Analysewaage positioniert ist. Die Waage fungiert als Messwertgeber für die Regelung des zugeführten Lösemittelstroms. Das kontinuierlich zugegebene reine Lösemittel ermöglicht so die Aufarbeitung der Partikelcharge.

Zu den wesentlichen, integrierten MSR-Komponenten zählen:

 Jeweils ein Druckaufnehmer (DMP 331/PA 430, Fa. BD Sensors, Tierstein) vor und nach dem Membranmodul zur Bestimmung der transmembranen Druckdifferenz,

- ein Membranventil (Typ 601, Fa. Gemü, Ingelfingen-Criesbach) über welches eine Erhöhung der Druckdifferenz auf der Retentatseite des Moduls erfolgen kann und
- ein Magnetventil (Typ 6606, Fa. Bürkert, Ingelfingen) zur Unterbrechung des Filtratstroms.

Abgesehen von dem handbetriebenen Membranventil für den Transmembrandruck sind alle MSR-Komponenten über die rechnergestützte Prozessregelung ansteuerbar.

Verfahrenstechnische Bewertung des Aufarbeitungsverfahrens

Konventionell werden Membranfiltrationsverfahren bevorzugt im Pilot- oder Technikumsmaßstab erprobt und optimiert. In der Miniplant-Technik ist die Umsetzung von Membranfiltrationsverfahren weit weniger verbreitet.⁷⁷ Als wesentliche Ursache ist einerseits die Verfügbarkeit an Modulen im entsprechend kleinen Maßstab anzusehen.⁷⁷ Anderseits ist für den Betrieb des Moduls ein Mindestprozessvolumen notwendig, das bei kleinen Anlagenmaßstäben die Kapazität des vorangehenden Prozessschritts übersteigt.

Im vorliegenden Fall erforderte dies eine gezielte Anpassung des Aufarbeitungsverfahrens an den Miniplantmaßstab mit den gewählten Reaktorkapazitäten von 1L und 5L. Das ausgewählte Membranmodul ist daher eine um 50 % verkürzte Version des kommerziell erhältlichen Moduls. Durch die Integration der Aufarbeitung in die Versuchsanlage konnte mit entsprechend kurzen Leitungswegen ein geringes Gesamttotvolumen von etwa 200 mL realisiert werden. Die gewählte Rohrgeometrie wurde aufgrund ihrer geringeren Verblockungsneigung der Kapillar- und Hohlfasergeometrie vorgezogen. Die resultierende Membranfläche ist daher vergleichsweise gering. Für eine durchzuführende detaillierte Analyse und Optimierung des Aufarbeitungsprozesses ist die in ihrer Komplexität bewusst reduzierte Monokanal-Geometrie als vorteilhaft anzusehen.

Festzuhalten bleibt, dass mit der technischen Umsetzung der beschriebenen Anlagenkomponenten die Voraussetzungen für eine integrierte Durchführung von Partikelherstellung und -aufarbeitung im Miniplantmaßstab geschaffen wurde. In Bezug auf die detaillierte messtechnische Untersuchung war die Auswahl und Integration aussagekräftiger Prozessanalytik erforderlich, worauf in den folgenden Abschnitten eingegangen wird.

Prozessanalytik

Aufgabe der Prozessanalytik ist die Erfassung von prozessrelevanten Zustandsgrößen. Erfasst wurden Prozessparameter, deren Aufzeichnung für die reproduzierbare Durchführung und Bewertung von Versuchsreihen grundlegende Bedeutung haben. Darüber hinaus wurden gemessene physikalische Eigenschaften dahingehend genutzt, Aussagen über den Fortschritt von chemischen Reaktionen oder Veränderungen in der stofflichen Zusammensetzung eines Gemisches zu treffen.

Auswahl prozessrelevanter Messgrößen

Für die Realisierung der geplanten Untersuchungen zu den Prozessabschnitten Partikelherstellung und -aufarbeitung bedeutet dies, eine Auswahl geeigneter Prozessgrößen und die Integration geeigneter Messtechnik. Um der Dynamik der zu beobachtenden Prozesse Rechnung zu tragen, sollten die notwendigen Analysezeiten entsprechend kurz sein. Eine Zusammenstellung messtechnisch relevanter Prozessgrößen zeigt Tabelle 4.1.

	Partikel- herstellung	Partikel- aufarbeitung	
Prozess- parameter	Temperatur pH-Wert	Temperatur Transmembrandruck	
Reaktions- fortschritt	Leitfähigkeit Partikelgröße	_	
Aufarbeitungs- fortschritt	_	Leitfähigkeit pH-Wert	
Partikel- merkmale	Partikelgröße Größenverteilung	Partikelgröße Größenverteilung	

Tabelle 4.1: Zusammenstellung ausgewählter, in-line-fähiger Messgrößen.

Hier wird deutlich, dass trotz der Unterschiede im jeweiligen Prozessziel Übereinstimmungen bezüglich der relevanten Messgrößen vorliegen. Eine Reduzierung des messtechnischen Aufwandes ist somit möglich. Im gewählten Anlagenmaßstab konnte auf industrielle Messtechnik zurückgegriffen und so die für den Prozess erforderliche hohe chemische Beständigkeit der mediumsberührenden Materialien gewährleistet werden.

Die Bestimmung des Reaktionsfortschritts bei der Partikelherstellung erfolgt vergleichend über zwei Messgrößen, die Partikelgröße mittels FODLS und die Leitfähigkeitsmessung. Die eingesetzten Methoden sind in Kapitel 3.4 bzw. Kapitel 3.5 beschrieben.

Die Veränderung des stofflichen Gemisches bei der Partikelaufarbeitung durch Querstromdiafiltration ist über die gewählte Leitfähigkeits- und pH-Wertmessung analysierbar.

Für die Prozessgrößen Temperatur, pH-Wert und Leitfähigkeit ist eine lokale Auflösung durch jeweils eine Sonde als ausreichend anzusehen. Begründet ist dies im gewählten Reaktortyp sowie den realisierten Einbauten, mit denen von einer guten Durchmischung auszugehen ist.

Die Bestimmung von Partikelgröße und -größenverteilung über ein FODLS-Messsystem direkt im Reaktor zählt nicht zu den konventionell eingesetzten Analytikmethoden. Eine Beurteilung der Messqualität und Optimierung der Messparameter ist daher angezeigt.

Untersuchung und Optimierung der FODLS-Messparameter

Als wesentliche FODLS-Einflussparameter wurden identifiziert:

• Die **Betriebsweise**, in der die Messung vorgenommen wird. Bevorzugt wurde hierbei die *in-line*-Messung direkt im Reaktor eingesetzt, alternativ kann diese auch nach Probennahme *at-line* in einer Messküvette erfolgen. Wesentlich ist hier, dass eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse in beiden Betriebsweisen gewährleistet ist.

- Die vorliegende Messdauer t_m. Durch eine Verlängerung der Messdauer ist eine erhöhte Wiederholungsgenauigkeit zu erwarten. Hintergrund ist die Reduzierung zufälliger Schwankungen durch Mittelung einer größeren Anzahl von Messdaten.
- Die vorgegebene **Equilibrierzeit** t_{eq} . Dieser Messparameter ist ausschließlich beim *in-line*-Messbetrieb relevant. Hintergrund ist, dass eine FODLS-Messung im Reaktor aufgrund des Messprinzips nicht bei aktiver Homogenisierung erfolgen kann. Daher wird die Homogenisierung automatisiert periodisch über die Prozessregelung unterbrochen und die Messung nach Verstreichen der vorgegebenen Equilibrierzeit wieder aktiviert. Eine Equilibrierzeit ist notwendig, um der Abklingzeit von konvektiven Geschwindigkeitsanteilen in der Reaktorströmung Rechnung zu tragen.
- Die Messposition im Reaktor. Dieser Messparameter ist ebenfalls ausschließlich beim *in-line*-Messbetrieb relevant. Aufgrund der geringen Eintauchtiefe der FODLS-Sonde von ~1,5 cm galt es auszuschließen, dass Sedimentationsprozesse der Partikel das Messergebnis beeinflussen. Die zu erwartende Sedimentationsneigung von Partikeln im Nanometermaßstab ist wegen deren Größe jedoch grundsätzlich gering.

Für die Untersuchung ist, aufgrund auftretender zufälliger Messschwankungen, der Vergleich einzelner Verteilungen wenig aussagekräftig. Daher wurden für jeden Parametersatz jeweils 20 Einzelmessungen durchgeführt und über Varianzanalyse (ANOVA) verglichen. Verwendet wurde eine SiO₂-Partikelcharge in der Größenklasse von 50 nm. Ziele der hierzu durchgeführten zwei Messreihen waren:

- Die Bestimmung der optimalen Messzeit *t_m* unter idealisierten Bedingungen in der Messzelle (*at-line*-Betrieb) und
- die Optimierung der Equilibrierzeit t_{eq} im Reaktor (*in-line*-Betrieb).

Die gewählten Messparameter und erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Messparameter sind, wie bereits beschrieben, die Betriebsweise, die Messzeit t_m und die Equilibrierzeit t_{eq} . Relevant zur Bewertung des Messergebnisses ist der Mittelwert μ , die Standardabweichung σ sowie die Varianz Var.

Messparameter			Messergebnisse			
Betriebsweise	<i>t_m</i> / s	t_{eq} / s	μ / nm	σ	<i>Var /</i> nm	<i>p_{Jarque}-Bera</i>
at-line	30	_	46,8	0,8	0,6	0,3829
at-line	60	-	46,8	0,8	0,6	0,5000
at-line	120	-	46,4	0,5	0,3	0,3462
in-line	120	10	46,4	0,5	0,3	0,5000
in-line	120	30	48,0	0,5	0,2	0,0545
in-line	120	60	48,1	0,6	0,3	0,5000

Tabelle 4.2: Variationsparameter und Ergebnisse der Optimierung der FODLS-Messparameter.

Eine Grundvoraussetzung der Varianzanalyse ist die Normalverteilung der Messwerte. Zur Überprüfung wurde der Jarque-Bera Hypothesentest¹³³ eingesetzt. Die Wahrscheinlichkeitswerte $p_{Jarque-Bera}$ liegen in allen Messreihen über dem vorgegebenen Signifikanzniveau von 5% (0,05) und sind somit normal verteilt. Eine weitere Voraussetzung der Varianzanalyse ist die Varianzhomogenität der betrachteten Messreihen. Der hierzu herangezogene Bartlett Hypothesentest¹³³ bestätigt die Varianzhomogenität beider Messreihen mit den Wahrscheinlichkeitswerten $p_{Bart., t_m} = 0,1435$ und $p_{Bart., t_{eq}} = 0,7478$ oberhalb des Signifikanzniveaus von 5%.

Analysiert wurden beide Messreihen durch einfaktorielle Varianzanalyse. Die Nullhypothese H_0 lautet in beiden Fällen, dass zwischen den Mittelwerten der einzelnen Messreihen kein Unterschied besteht.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k \tag{4.1}$$

Bei Wahrscheinlichkeitswerten p unterhalb des gewählten Signifikanzniveaus von 5% ist die Nullhypothese zu verwerfen, da ein signifikanter Unterschied innerhalb der Messreihen besteht. Die wesentlichen Ergebnisse der Varianzanalyse sind wie folgt zusammenzufassen:

- In der ersten Messreihe (*at-line*-Betrieb) hat die Messzeit t_m keinen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis (p_{ANOVA, t_m} = 0,1925).
- In der zweiten Messreihe (*in-line*-Betrieb) besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den Mittelwerten. Die Equilibrierzeit t_{eq} hat somit einen signifikanten Einfluss auf den Messwert ($p_{ANOVA, t_{eq}} = 1.93 \cdot 10^{-15}$).

Eine Visualisierung des Zusammenhangs erfolgt über eine Kastengraphik in Abbildung 4.5.



Abbildung 4.5: Ergebnisse der FODLS-Messparameteroptimierung; Volumenbezogene mittlere Partikelgröße in Abhängigkeit (a) der Messzeit und (b) der Equilibrierzeit als statistische Kastengrafik.

Dieser Diagrammtyp wird häufig zur Darstellung der Verteilung statistischer Daten verwendet. Der Kasten entspricht dem Bereich im dem sich 50 % der Daten befinden. Begrenzt wird dieser horizontal durch das obere und untere Quartil mit 25 % und 75 % Interquartilsabstand (IQR). Vertikal schnürt sich der Kasten zum Medianwert der Verteilung (——) ein. Die Fehlerbalken (*Whisker*) markieren beidseitig jeweils 1,5 x IQR. Daten die außerhalb liegen werden als Ausreißer definiert und falls vorhanden gesondert gekennzeichnet.

Anhand der Darstellung in Abbildung 4.5 a ist das Ergebnis der Varianzanalyse einfach nachzuvollziehen. Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, dass bei einer Messzeit von 120s die geringste Streubreite auftritt. Die Messergebnisse der Varianz in Tabelle 4.2 bestätigen dies. Daher wurde dieser Messpunkt für die Optimierung der Equilibrierzeit (Abb. 4.5 b) als Referenz herangezogen. Hierbei zeigt sich, dass die größte Übereinstimmung bei einer Equilibrierzeit von 10s vorliegt.

Zusammenfassend wurden daher folgende FODLS-Messparameter als optimal festgelegt:

- Eine Messzeit *t_m* von 120s sowohl für den Betrieb im Reaktor (*in-line*-Betrieb) als auch für den Betrieb in der Messzelle (*at-line*-Betrieb) und
- eine Equilibrierzeit t_{eq} von 10s f
 ür die automatisierte Messwerterfassung im Reaktor (*in-line*-Betrieb).

Unter Verwendung der ermittelten FODLS-Messparameter ist die Vergleichbarkeit der Messergebnisse im *in-line*- wie im *at-line*-Betrieb gewährleistet.

FODLS-Messqualität in Abhängigkeit der Messposition im Reaktor

Durch die gewählte Eintauchtiefe der Messsonde könnten Sedimentationsprozesse bei unterbrochener Homogenisierung zu einer Veränderung der Verteilung und somit Verfälschung der Messergebnisse führen. Zur Klärung wurde eine Partikelsuspension ($\bar{x}_3 = -87 \text{ nm}$) an vier unterschiedlichen Messpositionen (siehe Abb. 4.6) im Reaktor gemessen.



Abbildung 4.6: Ausgewählte Messpositionen im Reaktor.

Die Messpositionen P1 bis P3 befinden sich jeweils in einer Ebene ~1,5 cm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche. Für die Partikelgrößenbestimmung in Position P4 wurde dort zunächst eine Probe genommen und diese anschließend in der Messzelle (*at-line*-Betrieb) gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Es wurden zwei Messreihen mit je einer Dreifachbestimmung an jedem Messpunkt durchgeführt. Zwischen beiden Messreihen wurde der Reaktor für 5 min homogenisiert.

Messposition	$\mu_1\pm\sigma/\mathrm{nm}$	$\mu_2 \pm \sigma /\mathrm{nm}$
P1	$86,7\pm1,3$	$85{,}7\pm1{,}5$
P2	$86,8\pm0,1$	$87{,}5\pm0{,}5$
P3	$85,7\pm0,2$	$87,7\pm1,2$
P4 (Beprobung)	$86{,}2\pm1{,}2$	$86{,}0\pm1{,}7$
Gesamtmittel	$86,3 \pm 0,4$	$86,7 \pm 0,9$

 Tabelle 4.3: FODLS-Messergebnisse unter Variation der Messposition nach Abbildung 4.6 im Reaktor.

Tabelle 4.3 ist zu entnehmen, dass die Streuung der Messwerte um das Gesamtmittel als gering zu betrachten ist. Die maximale Messungenauigkeit beträgt in der ersten Messreihe 2,4 % und in der zweiten Messreihe 3,9 %. Eine Abhängigkeit des Messergebnisses von der Messposition ist nicht zu erkennen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch die Optimierung der FODLS-Messparameter von einer hohen, reproduzierbaren und in der *in-line-* wie *at-line-*Betriebsweise vergleichbaren Messqualität ausgegangen werden kann. Die Aussagekraft und somit Ergebnisqualität bezüglich der durchzuführenden Untersuchung von Partikelherstellung und -aufarbeitung ist daher ebenfalls als hoch anzusehen.

Fließbilder der Versuchsanlage

Einen umfassenden Eindruck von der Versuchsanlage über das CAD-Modell (vgl. Abb. 4.2, S. 61) hinaus vermittelt Abbildung 4.7. Den Leitungsplan bzw. Verschaltungsplan sowie die eingesetzten MSR-Komponenten zeigen die RI-Fließbildschemata¹³⁴ in Abbildung 4.8 bzw. Abbildung 4.9.

Da Teile der Anlagenkomponenten je nach Prozessziel (Partikelherstellung bzw. -aufarbeitung) unterschiedliche Aufgaben übernehmen und daher unterschiedlich verschaltet werden, sind die Verschaltungsvarianten in den RI-Fließbildschemata Abbildung 4.8 bzw. Abbildung 4.9 farbig gekennzeichnet.



Abbildung 4.7: Photographie der Versuchsanlage.







4.2.2 Prozessleittechnik und Prozessregelung

Eine weitgehende Automatisierung der Prozessführung, die Nutzung von *in-line*-Messtechnik für verbesserte Möglichkeiten der Prozessbeobachtung, der Prozessanalyse und der Prozessoptimierung sowie eine verbesserte Ergebnisqualität sind wesentliche Merkmale der Anlagenkonzeption und des in Kapitel 4.1 spezifizierten Anforderungsprofils. Wesentlichen Anteil daran haben unter anderem die entwickelten Mess-, Steuer- und Regelkomponenten der übergeordneten Prozessregelung und die realisierte Anlagenautomatisierung im Ganzen.

Prozessleittechnik

Im Arbeitskreis "Leittechnik für die verfahrenstechnische Forschung und Entwicklung" der NAMUR-Vereinigung wurden im NAMUR-Arbeitsblatt NA 27 Anforderungen an die Prozessleittechnik für den Labor- und Technikumsbereich zusammengestellt.¹³⁵ Dort wird die Prozessleittechnik in vier Kategorien mit aufsteigendem Automatisierungsgrad unterteilt. Das Prozessleitsystem der Versuchsanlage entspricht hierbei der Kategorie drei. Dieses umfasst ein System zur Messdatenerfassung mit einer zusätzlichen Steuerungs- und Regelungsfunktionalität für unterlagerte Einzelkomponenten. Der Prozessrechner ist mit einer Automatisierungssoftware ausgestattet, die eine Kopplung von Kommunikationsschnittstellen und Einzelkomponenten erlaubt. Ein Überblick der in der Versuchsanlage eingesetzten Prozessleittechnik vermittelt Abbildung 4.10.



Abbildung 4.10: Prozessleittechnik der Miniplant-Versuchsanlage mit Systemkomponenten und Informationsfluss.

Die Mensch-Maschine-Kommunikation zwischen Bediener und dem Prozessrechner erfolgt über eine graphische Benutzeroberfläche. Diese wurde in der graphischen Programmiersprache LabVIEW[™]

(Fa. National Instruments, München) realisiert. Steuer- und Regelungsaufgaben sowie die Messdatenerfassung wurden ebenfalls in LabVIEW implementiert. Des Weiteren regelt LabVIEW auch die automatisierte Bestimmung der Partikelgrößenverteilung über das FODLS-System. Die Einstellung der Messparameter erfolgt hierbei über die Bedienoberfläche des Herstellers. Trotz der übergeordneten rechnergestützten Prozessregelung bleibt die Möglichkeit zur Bedienung der Versuchsanlage durch Handsteuerung erhalten.

Die Schnittstelle Rechner-Prozess ist aufgrund der großen Anzahl an notwendigen MSR-Geräten sehr umfangreich. Standardisierte Geräteschnittstellen zur Kommunikation mit einem Rechner sind wichtig, um den Automatisierungsaufwand gering zu halten. Die Kommunikation kann sowohl digital als auch analog erfolgen. Vorteil der digitalen Datenübertragung ist, dass die Kommunikation verlustfrei stattfindet. Diese Übertragungsart wird häufig bei autarken Einzelgeräten, beispielsweise Pumpen und Thermostaten, vom Hersteller angeboten. Die digitale Kommunikation in der Versuchsanlage wurde über das RS232-Protokoll realisiert. Als Schnittstelle dienen zwei RS232-Verteiler mit jeweils vier Anschlüssen für Endgeräte (USB-4COM-M, Fa. Meilhaus Elektronik, Puchheim). Die Kommunikation mit der eingesetzten industriellen Prozessanalytik findet standardisiert über ein analoges 4 mA bis 20 mA Stromsignal statt. Eine Digitalisierung erfolgt in einem Multikanal-Datenerfassungsgerät (NI USB-6221, Fa. National Instruments, München). Das Datenerfassungsgerät verfügt zusätzlich über die Möglichkeit, mit logischen Schaltsignalen Relais anzusteuern sowie analoge Gleichspannungssignale zu produzieren. Eingesetzt wird dies zur Schaltung der Magnetventile sowie zur Ansteuerung von Pumpen. Auf diese Weise wird ein Großteil der Steuer- und Regelungsaufgaben über das Multikanal-Datenerfassungsgerät erfüllt, sodass zusätzlich nur ein kleiner Schaltkasten benötigt wird. Dieser enthält neben der Niederstromversorgung (S8VM-05024AD, Fa. Omron) der Magnetventile die Schaltrelais (MPDCD3-MS11, Fa. Crydom) und anlagensicherheitsrelevante Bauteile. Über das Sensor- bzw. Aktorsystem der MSR-Einzelgeräte erfolgen einerseits die Erfassung der Prozessdaten, andererseits die Eingriffe in den Prozessverlauf.

Der modulare Aufbau der Schnittstellen ermöglicht Erweiterungen der Messtechnik oder der Anlagentechnik einfach und flexibel zu gestalten. Eine Erhöhung der verfügbaren analogen oder digitalen Ein- und Ausgangskanäle kann durch Integration zusätzlicher Datenerfassungsgeräte und digitaler Mehrfach-Schnittstellen erreicht werden.

Rechnergestützte Prozessregelung in LabVIEW

Wesentliches Ziel der entwickelten rechnergestützten Prozessregelung¹³⁶ ist es, einen höheren Automatisierungsgrad gegenüber dem üblichen Handbetrieb zu erreichen. Ein offensichtlicher Vorteil ist die Reduzierung des Bedienaufwandes im Sinne einer automatisierten Durchführung kompletter Prozessschritte. Darüber hinaus ist, im Vergleich zum Handbetrieb, eine hohe Reproduzierbarkeit in der Versuchsdurchführung über einen langen Zeitraum zu erreichen. Bei der verfahrenstechnischen Untersuchung von Prozessparametern ist die Reproduzierbarkeit eine wesentliche Voraussetzung für die Übertragbarkeit der Ergebnisse.

Automatisierungslösungen im Labor- und Miniplantmaßstab bewegen sich im Bereich zwischen abgeschlossenen Komplettlösungen und modular aufgebauten, im Rahmen des Herstellerkataloges erweiterbaren, Automatisierungslösungen. Von Vorteil ist, dass graphische Bedienoberflächen sowie
notwendige Programmroutinen häufig bereits vorhanden sind. Die Möglichkeit zur Integration neuer Funktionalitäten in die Automatisierungssoftware ist allerdings meist nur in begrenztem Maß gegeben. Diese Voraussetzung war jedoch für diese Arbeit und damit für diese Versuchsanlage wesentlich. Daher erfolgte die Umsetzung der rechnergestützten Prozessregelung und der graphischen Bedienoberfläche in der Programmiersprache LabVIEW. Diese ermöglicht einerseits die Integration von Endgeräten unterschiedlicher Hersteller über standardisierte Kommunikationsprotokolle. Andererseits können durch eine Vielzahl bereits vorhandener Programmfragmente die Mess-, Steuer- und Regelungsaufgaben sowie die Benutzeroberfläche flexibel und erweiterbar umgesetzt werden. Der Aufbau der rechnergestützten Prozessregelung wird im Folgenden beschrieben.

Programmaufbau der Prozessregelung

Das Hauptprogramm beinhaltet mehrere Routinen, die quasi parallel abgearbeitet werden. Die wesentlichen Programmelemente sind in Abbildung 4.11 schematisch dargestellt.



Abbildung 4.11: Struktur des entwickelten Hauptprogramms mit Kommunikationsfluss.

Kernstruktur des Hauptprogramms sind zwei Programmroutinen, die Produzenten-Routine und die Konsumenten-Routine.

- Die Produzenten-Routine beinhaltet einerseits die Messdatenerfassung, die alle 2s zyklisch abgearbeitet wird, andererseits die programmtechnische Umsetzung der einzelnen Prozess-schritte.
- Die Konsumenten-Routine beinhaltet in einer getrennten Schleifenstruktur die Messdatenverarbeitung, Prozessvisualisierung und Datenspeicherung.

Verbunden sind beide Routinen über einen Datenpuffer, der nach dem FIFO-Prinzip (*First In – First Out*) arbeitet. Dieses Prinzip verhindert ein Überschreiben von Daten und somit den Messdatenverlust. Vorteil dieser Programmstruktur ist, dass Datenerfassung und Datenverarbeitung voneinander entkoppelt ablaufen. Dies wird als gepufferte Messung bezeichnet. So erfolgt die Datenverarbeitung unabhängig von der Frequenz der Datenerfassung. Datenverarbeitung, Prozessdatenvisualisierung sowie deren Speicherung können so wesentlich umfangreicher programmiert werden, ohne die Datenerfassung zu beeinträchtigen. Möglich wird dadurch auch der Einsatz von numerischen Auswertungsund Optimierungsverfahren, die einen höheren Bedarf an Rechenzeit aufweisen. Die Konsumenten-Routine wird immer dann abgearbeitet, wenn ein neuer Messdatensatz aus dem Datenpuffer entnommen werden kann.

Die Steuerung und Regelung von autarken Endgeräten wie beispielsweise dem Thermostat oder den Rührwerken ist in eigenen Unterroutinen realisiert. Die Ausführung erfolgt nur dann, wenn ein entsprechendes Befehlsereignis im aktuellen Prozessschritt der Produzenten-Routine vorhanden ist. Die beschriebene Programmstruktur wird als ereignisgesteuerte Programmierung bezeichnet. Zum einen werden so die Rechnerressourcen effizient genutzt, da nicht unnötig und permanent auf Sollwertänderungen abgetastet werden muss, zum anderen können auf diese Weise, unabhängig vom jeweils aktuellen Prozessschritt, manuelle Änderungen der Prozessparameter über die Bedienoberfläche erfolgen.

Eine weitere Programmroutine, die kontinuierlich abgearbeitet wird, beinhaltet Programmabschnitte zur Betriebssicherheit. Diese erhalten sicherheitsrelevante Prozessdaten von allen aktiven Routinen und veranlassen bei kritischen Betriebszuständen die Notabschaltung der gesamten Versuchsanlage.

Bisher wurden die wesentlichen Merkmale der Prozessregelung bezüglich der Messdatenerfassung und Messdatenverarbeitung sowie der Kommunikation mit den Sensor-/Aktor-Systemen beschrieben. Die Umsetzung der verschiedenen verfahrenstechnischen Prozessschritte wird im Folgenden dargestellt.

Programmtechnische Umsetzung von Prozessschritten

Bereits einfache chemische Synthesen bestehen aus mehreren Prozessschritten, da mindestens zwei Edukte zusammengeführt, homogenisiert und eventuell temperiert werden müssen. Für die programmtechnische Umsetzung von Prozessen ist es daher notwendig, diese in einzelne Prozessschritte zu unterteilen. Ein einfacher Lösungsansatz könnte darin bestehen, die Prozessschritte außerhalb der zyklisch arbeitenden Produzenten-Routine linear zu programmieren, sodass diese stets seriell nacheinander ausgeführt werden. Dies hat jedoch zwei gravierende Nachteile:

- Erstens müssen Prozessschritte, die mehrfach vorkommen, trotz gleichem Programminhalt mehrfach programmiert werden. Diese Redundanz ist jedoch im Sinne einer effizienten Programmstruktur nicht zielführend.
- Zweitens müssen Änderungen im Prozessablauf stets in allen Teilprogrammen angepasst werden, was eine genaue Kenntnis der Programmstruktur erfordert.

Um die notwendige Flexibilität, Erweiterbarkeit und Bedienerfreundlichkeit zu gewährleisten, wurde der Prozessablauf daher programmtechnisch als "endlicher Automat" (EA)¹³⁷ innerhalb der Produzentenroutine realisiert. Ein Automat besteht aus einer endlichen Anzahl von Zuständen. Der Übergang zwischen den einzelnen Zuständen erfolgt auf Basis vordefinierter Bedingungen.

In Abbildung 4.12 ist der Aufbau eines endlichen Automaten als Zustandsdiagramm dargestellt. Die eingangs erwähnte einfache chemische Synthese wird hier beispielhaft dargestellt.



Abbildung 4.12: Zustandsdiagramm eines einfachen Syntheseprozesses als endlicher Automat.

Der gesamte Prozess wird dabei in einzelne logische Prozesszustände unterteilt. Die Zustände entsprechen jeweils einem Prozessschritt.

- Zustand 1 Nach dem Start befindet sich das Programm im Zustand 1 "Initialisierung". Erst hier werden die für den Prozess erforderlichen Schritte dynamisch ausgewählt und deren Reihenfolge gespeichert. Zur Auswahl stehen dabei bereits vorprogrammierte Zustände wie beispielsweise eine Komponentendosierung. Die Bedingungen für den Zustandswechsel sind flexibel anpassbar. Im Zustand 1 "Initialisierung" ist dies beispielsweise eine Benutzeraktion in der Bedienoberfläche.
- Zustand 2 bzw. 3 Im darauffolgenden Zustand 2 "Dosierung" erfolgt der Zustandswechsel zum Zustand 3 "Anfahren" automatisch sobald die Dosierung erfolgreich abgeschlossen ist.
- Zustand 4 Im Zustand 4 "Equilibrieren" wird der Wechsel auf Basis einer gemessenen Prozessgröße, beispielsweise der Reaktortemperatur, vorgenommen, sobald der entsprechende Sollwert erreicht ist.
- Zustand 5 Der endliche Automat ermöglicht es auch, Zustände mehrfach auszuführen wie dies beispielsweise mit dem Zustand 5 "Dosierung" der Fall ist.
- Zustand 6 Der Zustand 6 "Prozessbeobachtung" ist grundsätzlich jederzeit aktivierbar.
- Zustand 7 Für die Beendigung des Prozesses ist ein eigener Zustand 7 "Abfahren" vorgesehen, um dort Befehlssequenzen für den Abfahrvorgang zu hinterlegen. Der Zustandswechsel erfolgt durch Benutzereingabe.

Die Messdatenerfassung erfolgt dabei stets kontinuierlich, da die erforderlichen Programmsequenzen in allen Zuständen 1 bis 6 hinterlegt sind und die Erfassung zyklischer Daten solange fortgeführt wird wie der jeweilige Zustand aktiv ist. Die gewählte Struktur ermöglicht nicht nur eine flexible programmtechnische Umsetzung von mehrschrittigen Prozessen, sondern gewährleistet darüber hinaus deren Erweiterbarkeit. Neue Funktionalitäten können durch zusätzliche Zustände mit entsprechenden Programminhalten in einfacher Weise hinzugefügt werden. Das Hauptprogramm der Prozessregelung wurde entsprechend der in den Abbildungen 4.11 und 4.12 beschriebenen Programmstrukturen realisiert. Die Kommunikation mit den in Abbildung 4.10 dargestellten MSR-Einzelgeräten wurde in untergeordneten Programmmodulen implementiert. Dabei wurden einerseits die in den Einzelgeräten vorhandenen Regelmechanismen genutzt, andererseits nicht vorhandene Programmteile, beispielsweise die Regelung der gravimetrischen Dosierung, direkt in LabVIEW programmiert.

- Die Messdatenspeicherung erfolgt in einem LabVIEW-Binärdatenformat. Dieses ermöglicht neben einer hohen Datensicherheit auch schnelle, quasi zeitgleiche Schreib- und Lesezugriffe. Auf diese Weise konnten detaillierte Messdatenanalysen bereits im laufenden Prozess programmtechnisch umgesetzt werden. Eine Konvertierung in konventionelle Datenformate für die weitergehende Auswertung ist gleichermaßen gegeben.
- Die Prozessabschnitte der Partikelherstellung werden durch das Hauptprogramm und seine graphische Benutzeroberfläche programmtechnisch vollständig abgedeckt.
- Die Prozessabschnitte der Partikelaufarbeitung sind als Unterprogrammmodul mit eigener Benutzeroberfläche implementiert. Auf diese Weise kann die realisierte Aufarbeitung durch Querstromdiafiltration zu beliebigen Zuständen des Hauptprogramms zugeschaltet werden.

Durch die Auswahl und Implementierung geeigneter funktionaler Anlagenkomponenten, der Integration von leistungsfähiger Prozessanalytik, fortschrittlicher MSR-System- und Prozessleittechnik ist es damit gelungen, die erforderliche, leistungsstarke Forschungs- und Entwicklungsanlage zu schaffen, die als Basis für die nachfolgenden verfahrenstechnischen Untersuchungen zur Partikelherstellung und -aufarbeitung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben dient.

4.3 Partikelherstellung in unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben

4.3.1 Reaktionsmaßstäbe und Maßstabsübertragung

Für eine gesicherte Maßstabsübertragung wird von zwei Grundvoraussetzungen ausgegangen:

- Der Vergleichbarkeit der Stoffwerte und
- der geometrischen Ähnlichkeit der Reaktionsräume.

Nach der Modelltheorie ist grundsätzlich die Übereinstimmung der den Prozess beschreibenden Kennzahlen anzustreben, um vergleichbare dynamische Bedingungen sicher zu stellen.^{58,62} Relevante dimensionslose Kennzahlen sind in erster Linie die *Re*- und *Ne*-Kennzahl (vgl. Kap. 2.2).

Die Vergleichbarkeit der Stoffwerte ist grundsätzlich durch die Auswahl eines einheitlichen Prozesspunktes (siehe Tab. 3.1) für die Reaktionsmaßstäbe gegeben.

Bezüglich der eingesetzten Miniplant-Versuchsanlage für die Partikelherstellung im 1 L-Maßstab und 5 L-Maßstab (vgl. Kap. 4.2) ist bereits in Entwurf und Realisierung die geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsräume berücksichtigt worden.

Für die Partikelherstellung im Labormaßstab wurde dagegen ein kommerziell erhältliches Reaktionssystem (EasyMax, Fa. Mettler-Toledo, Greifensee, Schweiz) eingesetzt, das über zwei eigenständige Miniaturreaktoren mit unabhängiger Temperaturregelung und über eine integrierte Dosiereinrichtung verfügt. Eine hohe Vergleichbarkeit der Stoffwerte war somit ebenfalls gewährleistet. Weitere Merkmale des eingesetzten Reaktionssystems sind in Kapitel 3.1.1.4 beschrieben. Auszuwählen war hierbei zwischen zwei einsetzbaren Rührkesselreaktoren mit einem Reaktionsvolumen von 0,05 L bzw. 0,1 L. Die Auswahl wurde, wie im folgenden Abschnitt 4.3.1.1 beschrieben, auf Basis der geometrischen Ähnlichkeit getroffen.

Im Vergleich zu einem konventionellen Laboraufbau mit Rundkolben, beheizbarer Rührplatte, Ölbad, Magnetrührer und Handdosierung zeichnet sich das gewählte Reaktionssystem im Labormaßstab durch eine direkte und automatisierte Temperaturregelung aus sowie, in Hinblick auf die gesamte Versuchsreihe, durch eine reproduzierbare Dosierung. Auch hinsichtlich Reaktorform und Art der Homogenisierung ist so eine deutlich größere Ähnlichkeit zwischen dem im Labormaßstab eingesetzten Reaktionssystem und der realisierten Versuchsanlage im Miniplantmaßstab festzustellen. Auf die geforderte geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe als zweite Grundvoraussetzung wird im folgenden Abschnitt vertiefend eingegangen.

4.3.1.1 Geometrische Ähnlichkeit der Reaktionsmaßstäbe

Bereits bei der Konzeption und Realisierung der Versuchsanlage im Miniplantmaßstab wurde die geometrische Ähnlichkeit der Reaktoren und der Reaktoreinbauten berücksichtigt (vgl. Kap. 4.2). Somit verblieb für den Labormaßstab die Auswahl von geometrisch ähnlichen Reaktoren und Einbauten, dem Miniplantmaßstab entsprechend. Eine Zusammenstellung der verfügbaren Reaktoren inklusive Reaktordimensionen und geometrischen Verhältnissen ist Inhalt von Tabelle 4.4. Eine Zuordnung der verwendeten Dimensionsbezeichnungen ist über die darauffolgende Abbildung 4.13 möglich.

Tabelle ^z	.4: Dimensionen, geor der einsetzbaren Re	atrische eaktions	e Verhältr systeme.	iisse (vgl.	Abb. 4.1	3) und volumetris	scher Maß	stabsübertragungsf	faktor μ^3 (vgl. Ka	ар. 2.2.2)
Maßstab	Bezeichnung	<i>V /</i> L	<i>D /</i> m	μ^3	μ^3	<i>h/D</i> -Verhältnis	<i>d_R /</i> m	d_R/D -Verhältnis	Rührorgan	Bewehrungs- kennzahl <i>BW^a</i>
 	Laborreaktor, 2 × 0,05 L	0,05	0,034	<i>q</i> _	^q l	1,5	0,025	0,74	Schrägblatt, $n = 4, \alpha = 45^{\circ}$	U U
Labor	Laborreaktor, 2 × 0,1 L	0,1	0,052	Modell	<i>q</i> _	1	0,03	0,58	Schrägblatt, $n = 3, \alpha = 45^{\circ}$	<i>BW</i> = 0,06
	Reaktor 1	Ч	0,12	12	Modell	0,92	0,05	0,42	Propeller, $n = 3, \alpha = 45^{\circ}$	BW = 0,28
	Reaktor 2	Ъ	0,19	49	4	1	0,07	0,37	Propeller, $n = 3, \alpha = 45^{\circ}$	BW = 0,40
	Empfehlung DIN 28131	ا ^م			ام	1		0,2 bis 0,4	Propeller, $n \ge 3, \alpha \approx 25^{\circ}$	$BW \ge 0,2$
^a Bewehrun ^b Maßstabsı ^c Bewehrun ^d keine Ang	gskennzahl nach Liepe ¹³¹ ibertragungsfaktor nicht g nicht vorhanden abe	bestimm	ц.							



Abbildung 4.13: Verwendete Dimensionsbezeichnungen und geometrische Verhältnisse im Rührkesselreaktor.

Auf Basis der Daten von Tabelle 4.4 wurde für die Untersuchung der Partikelherstellung im Labormaßstab das 0,1L-Reaktionsvolumen ausgewählt. Aus Sicht der Reaktorgeometrie sprach hierfür besonders das zum Miniplantmaßstab vergleichbare Verhältnis von Füllhöhe zu Reaktordurchmesser h/D. Der 0,05L-Reaktor hätte zwar den Vorteil eines geringeren Reaktionsvolumens und somit eines höheren Volumenvergrößerungsfaktors μ^3 . Nachteilig wäre jedoch das resultierende h/D-Verhältnis von 1,5. Dieses unterschied sich deutlich vom h/D-Verhältnis im Miniplantmaßstab und der Empfehlung der DIN 28131⁶⁰ mit einem Wert von etwa 1.

Die Vergleichbarkeit der Reaktoreinbauten in den gewählten Reaktionsmaßstäben war ebenfalls abzuschätzen. Aufgrund der Miniaturisierung war die Bandbreite einsetzbarer Rührorgane im Labormaßstab auf den Herstellerkatalog beschränkt. Als Vergleichskriterien wurden die Form, die Blattanzahl *n* und der Anstellwinkel α des Rührorgans sowie das Verhältnis von Rührerdurchmesser zu Reaktordurchmesser d_R/D herangezogen. Für die benötigten Grundrühraufgaben Homogenisieren, Suspendieren und Wärmeübertragung an der Behälterwand ist sowohl die Propeller- als auch die Schrägblattform geeignet.⁵⁹ Eine Vergleichbarkeit der eingesetzten Rührorgane bestand bezüglich der Blattanzahl und des Anstellwinkels.

Im 1L- und 5L-Miniplantmaßstab wurden sowohl das d_R/D -Verhältnis als auch die Bewehrung nach DIN 28131 umgesetzt. Eine Bewehrung gilt hierbei als vollständig, wenn die Bewehrungskennzahl¹³¹ $BW \ge 0.2$ ist. Im 0.1L-Labormaßstab war, im Gegensatz dazu, eine Bewehrung von Seiten des Herstellers nicht vorgesehen. Möglicherweise setzt dieser ein gegenüber dem Reaktordurchmesser groß dimensioniertes Rührorgan (d_R/D -Verhältnis, vgl. Tab. 4.4) ein, um die fehlende Erhöhung des Leistungseintrags zu kompensieren. In der Folge ist mit einer erhöhten Umwälzleistung zu rechnen. Ob dies Einfluss auf die Partikelherstellung hat, wird anhand der experimentellen Ergebnisse (siehe Kap. 4.3.3.3) bewertet. Um im 0.1L-Laborreaktor bei erhöhten Drehzahlen die Ausbildung einer Trombe zu vermeiden, wurde eine eigene minimale Bewehrung (BW = 0.06) realisiert. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass mit Auswahl des 0,1 L-Reaktionssystems im Labormaßstab bezüglich Reaktoren und Einbauten eine hohe geometrische Ähnlichkeit zur 1 L- und 5 L-Miniplant-Versuchsanlage gegeben ist. Im Verhältnis d_R/D war keine vollständige Ähnlichkeit erreichbar. Von der Modellausführung im Labormaßstab (0,1 L) ergeben sich zur mittleren und großen Ausführung im Miniplantmaßstab (1 L und 5 L) Volumenvergrößerungsfaktoren μ^3 von 12 und 49. Für eine gesicherte Maßstabsübertragung ist ein konstant zu haltendes Übertragungskriterium notwendig.

4.3.1.2 Auswahl und Anwendung des Übertragungskriteriums

Die relevanten Übertragungskriterien für die hauptsächliche Grundrühraufgabe "Homogenisieren" sind zum einen das Kriterium der gleichen volumenbezogenen spezifischen Rührleistung,

$$\left(\frac{P}{V}\right)_{\text{Hauptausführung}} = \left(\frac{P}{V}\right)_{\text{Modellausführung}}$$
(4.2)

zum anderen das Kriterium der gleichen Rührer-Umfangsgeschwindigkeit

$$(w_u)_{\text{Hauptausführung}} = (w_u)_{\text{Modellausführung}}.$$
(4.3)

Die zusätzlich zu erfüllenden Aufgaben "Wärmeübertragung" und "Suspendieren" spielen hierbei eine untergeordnete Rolle.

Als Übertragungskriterium wurde das Kriterium der gleichen Rührer-Umfangsgeschwindigkeit $(w_u = idem)$ ausgewählt. Aus Gleichung 4.3 ist mit

$$\frac{(w_u)_H}{(w_u)_M} = \frac{n_H d_H}{n_M d_M} = 1$$
(4.4)

die Drehlzahlbedingung

$$n_{H} = n_{M} \,\mu^{-1} \tag{4.5}$$

ableitbar. Von Vorteil ist dabei, dass Gleichung 4.5 für den kompletten Strömungsbereich - laminar bis voll turbulent - Gültigkeit besitzt. Als Ausgangsdrehzahl wurde in der Modellausführung (0,1 L) eine Drehzahl von 667 min⁻¹ gewählt. Die resultierenden Drehzahlen sowie *Re*-Zahlen sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Die Umfangsgeschwindigkeit w_{μ} betrug jeweils 1,04 m s⁻¹.

Tabelle 4.5: Resultierende Soll-Drehzahlen und Re-Zahlen auf Basis des Übertragungskriteriums $(w_u = idem)$ im jeweiligen Reaktionsmaßstab.

Reaktionsmaßstab / L	Drehzahl n / \min^{-1}	Re
0,1	667	$6,0\cdot 10^3$
1	400	$1,\!0\cdot 10^{4}$
5	286	$1,4\cdot 10^4$

Eine vertiefende Bewertung und Diskussion der durchgeführten Maßstabsübertragung erfolgt nach Darstellung der experimentellen Ergebnisse (siehe Kap. 4.3) zusammen mit den durchgeführten numerischen Untersuchungen zur Maßstabsübertragung und zum Mischprozess in Kapitel 4.4. In Abgrenzung zum ausgewählten Übertragungskriterium (Gl. 4.3) würde durch das Kriterium P/V = idem (Gl. 4.2) nicht die Umfangsgeschwindigkeit w_u konstant gehalten, sondern mit der volumenbezogenen Rührleistung P/V eine andere physikalische Prozessgröße. Für die Anwendung dieses Kriteriums ist jedoch eine genaue Kenntnis der Leistungscharakteristik Ne(Re) in den Reaktionsmaßstäben erforderlich (vgl. Kap. 2.2.2). Mit $P_V \equiv P/V$ ergibt sich⁸⁴:

$$\frac{(P_V)_H}{(P_V)_M} = \frac{Ne_H(Re_H)}{Ne_M(Re_M)} \left(\frac{n_H}{n_M}\right)^3 \left(\frac{d_H}{d_M}\right)^2$$
(4.6)

Besonders in der Modellausführung, dem 0,1 L-Labormaßstab, ist der Zusammenhang Ne(Re) aufgrund der Miniaturisierung experimentell nicht hinreichend genau bestimmbar. Eine Drehmomentbestimmung über die elektrische Leistungsaufnahme der Miniaturrührwerke ist, im Vergleich zu den tatsächlich auftretenden Momenten, zu ungenau und zu fehleranfällig, um sie sinnvoll nutzen zu können. Literaturdaten für derartig kleine Reaktorgeometrien standen nicht zur Verfügung.

Festzuhalten bleibt somit, dass das gewählte Übertragungskriterium $w_u = konst$. direkt ohne zusätzliche Voruntersuchungen anwendbar ist. Zu bedenken ist jedoch, dass mit zunehmendem Vergrößerungsfaktor die pro Volumeneinheit eingetragene Leistung sinkt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.14 als PENNY-Diagramm⁸⁴ für den turbulenten Bereich dargestellt.



Abbildung 4.14: PENNY-Diagramm: Volumenbezogene spezifische Rührleistung in Abhängigkeit des volumetrischen Maßstabsübertragungsfaktors für die Übertragungskriterien $w_u = idem (----)$ und $P_V = idem (-----)$. Reaktorsymbole: 0,1 L-Laborreaktor (\bigcirc), 1 L-Miniplantreaktor (\bigtriangledown), 5 L-Miniplantreaktor (\triangleleft).

Anhand Abbildung 4.14 kann die Reduzierung der volumenbezogenen Rührleistung näherungsweise abgeschätzt werden. Diese beträgt für den 1 L-Reaktor ~56 % und für den 5 L-Reaktor ~73 %. Ob sich hieraus ein entscheidender Einfluss auf die Partikelherstellung ergibt, wurde experimentell untersucht und bewertet (vgl. Kap. 4.3.3.3).

4.3.2 Partikelherstellung im Labor- und Miniplantmaßstab

Die Untersuchung der Partikelherstellung in den unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben erfolgte systematisch anhand eines Versuchsplans, der im Folgenden vorgestellt wird.

4.3.2.1 Übersicht der Versuchsreihen und Ziele

Eine Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen, der zugrunde liegenden Ziele und der gewählten Untersuchungsmethoden zeigt Abbildung 4.15.

Zielsetzung	Vergleichbarkeit der Reaktionsmaßstäbe	Kontrolle der Partikelgröße
Methode	Variation des Reaktionsmaßstabs	Variation der Reaktionstemperatur
	0,1 L 🥌	25 °C 40 °C 60 °C
Experimente	— 1L	25 °C 40 °C 60 °C
	5 L 🥌	25 °C 40 °C 60 °C

Abbildung 4.15: Übersicht der Versuchsreihen mit Zielsetzung und verwendeter Methode.

Im Rahmen der Versuchsreihen wurden zwei systematische Variationen mit insgesamt 18 Einzelversuchen durchgeführt und ausgewertet:

- Erstens die Variation des Reaktionsmaßstabs, mit dem Ziel, Aussagen über die Vergleichbarkeit der Partikelherstellung in den unterschiedlichen Reaktionsvolumina treffen zu können und somit auch die Relevanz des gewählten Übertragungskriteriums zu prüfen.
- Zweitens die Variation der Reaktionstemperatur im jeweils gewählten Reaktionsmaßstab mit gleicher Zielsetzung. Zusätzlich erfolgte hierbei die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Herstellungsprozesses.
- Als Vergleichskriterium wurde bei den Variationen die mittlere Partikelendgröße herangezogen.

Die Temperaturabhängigkeit der Partikelherstellung wurde bei 25 °C, 40 °C und 60 °C untersucht. Von den zahlreichen Einflussfaktoren bei der verwendeten STÖBER-Methode (vgl. Kap. 2.1.2.3) ist die Reaktionstemperatur eine verfahrenstechnisch ebenso wichtige wie gut mess- und regelbare Prozessgröße. Die Reaktionstemperatur hat zudem neben der Stöchiometrie und dem eingesetzten Lösemittel erheblichen Einfluss auf die resultierende Partikelgröße.^{24,25}

Somit kann bei konstanten stöchiometrischen Ausgangsbedingungen (siehe Tab. 3.1) die gezielte Einstellung der Partikelgröße durch Variation der Prozesstemperatur untersucht werden.

Aussagen über die Reproduzierbarkeit sollten durch eine Doppelbestimmung jedes Prozesspunktes gewonnen werden. Die Partikelgröße und -größenverteilung wurden über die Methode der dynamischen Lichtstreuung (siehe Kap. 3.4) bestimmt. Um dies präzise durchführen zu können, mussten die notwendigen Stoffdaten bekannt sein.

4.3.2.2 Stoffdatenbestimmung

Für die Versuchsreihen erforderliche Stoffdaten waren die Viskosität des Suspensionsmediums sowie dessen Brechungsindex in Abhängigkeit des gewählten Temperaturbereichs. Da es sich um ein Gemisch handelte, war eine Approximation der Mischviskosität über Näherungsgleichungen des VDI-Wärmeatlas¹²⁰ nicht hinreichend genau. Die Viskosität des Reaktionsmediums wurde daher experimentell mit einem Kapillarviskosimeter an sieben Messpunkten im Temperaturbereich von 20 °C bis 65 °C bestimmt. Die Messdurchführung hierfür ist in Kapitel 3.3.1 beschrieben.

Ausgehend von der Stöchiometrie des Prozesspunktes (siehe Tab. 3.1) wurde eine Vorlage ohne *precursor* hergestellt und gemessen.



Abbildung 4.16: Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität und des Brechungsindex der Reaktionsvorlage mit Kurvenanpassung durch (a) Gleichung analog VDI-Wärmeatlas¹²⁰ und (b) durch Geradengleichung.

Die Viskosität (Abb. 4.16 a) ist, wie für eine NEWTON'sche Flüssigkeit zu erwarten, eine Funktion der Temperatur und des Drucks. Der Verlauf weist im untersuchten Temperaturbereich eine Werteänderung um ~60 % auf. Die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex *RI* (Abb. 4.16 b) der Mischung ist in erster Näherung linear. Eine Zusammenstellung verwendeter Stoffdaten ist im Anhang A.2 zu finden.

Zusätzlich zu untersuchen war der Einfluss der ablaufenden chemischen Reaktionen bei der Partikelherstellung auf die genannten Stoffdaten. Eine Folge stark veränderter Stoffwerte würde eine Verfälschung der Datenerfassung bedeuten. Hierzu wurden im 0,1 L-Labormaßstab zwei Partikelsynthesen bei 25 °C und 60 °C durchgeführt und anschließend die Partikel durch mehrfache Zentrifugation ($RZB = 75\,600, t = 3\cdot20$ min) entfernt. Daraufhin wurden die Viskosität und der Brechungsindex der partikelfreien Lösung bestimmt und mit den bereits bekannten Stoffwerten verglichen. Die Viskosität verringerte sich bei 25 °C um 1,7 % und bei 60 °C um 1,1 %. Ebenso wurde eine Reduzierung des Brechungsindex um 0,2 % gemessen. Die Messgenauigkeit der beiden eingesetzten Messgeräte beträgt jeweils $\pm 0,1$ %. Die ermittelten geringfügigen Veränderungen in der Viskosität und dem Brechungsindex haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf die FODLS-Analysemethode. Daher wurden die Stoffdaten über die Reaktionszeit als konstant angenommen.

4.3.2.3 Partikelherstellung im 0,1 L-Labormaßstab

Die experimentelle Untersuchung der Partikelherstellung wurde, entsprechend der beschriebenen Methode (siehe Kap. 3.1.1.4), unter Variation der Prozesstemperatur durchgeführt. Aufgrund des miniaturisierten Maßstabs sind Partikelgröße und Verteilung mit der FODLS-Sonde ausschließlich im *at-line*-Betriebsmodus, somit nicht automatisiert bestimmbar. Die hier angewandten Methoden zur Messdatenerfassung und Datenauswertung sind im Kapitel 3.4 dargestellt.

Abbildung 4.17 zeigt die Ergebnisse der Messreihe im 0,1 L-Reaktionsmaßstab. Dargestellt sind die volumenbezogenen mittleren Partikelgrößen über der Reaktionszeit für die gewählten Prozesstemperaturen von 25 °C, 40 °C und 60 °C.



Abbildung 4.17: Volumenbezogene mittlere Partikelgröße mit Fehlerindikatoren (z. T. in Symbolgröße) in Abhängigkeit der Reaktionszeit im 0,1 L-Labormaßstab bei 25 °C, 40 °C und 60 °C, Anpassungskurven (------) nach Modellgleichung (Gl. 3.18).

Das Partikelwachstum wurde für jede Prozesstemperatur zweimal bestimmt und die Messwerte anschließend gemittelt. Besonders im erhöhten Temperaturbereich weisen die Messwerte eine hohe Übereinstimmung auf, sodass sich die Fehlerindikatoren über den gesamten Reaktionszeitraum im Bereich der Symbolgröße bewegen. Für die Anpassungskurven wurden die Messdaten bei der jeweiligen Prozesstemperatur zusammengefasst und durch nicht lineare Parameterschätzung an die Modellfunktion (Gl. 3.18) angepasst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

In Abbildung 4.17 ist deutlich der Einfluss der Prozesstemperatur auf den Herstellungsprozess zu erkennen. Mit schrittweiser Erhöhung der Temperatur verkürzt sich die Wachstumsphase der Partikel zunehmend. Darüber hinaus ist eine Reduzierung der endgültigen Partikelgröße zu erkennen. Dieser auch im 1 L- und 5 L-Miniplantmaßstab zu beobachtende Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und resultierender Partikelgröße wird im Folgenden näher betrachtet.

Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und Partikelgröße

Für den Zusammenhang zwischen der Prozesstemperatur und der Partikelgröße kann auf Basis des klassischen Modells zur Bildung von Partikeln mit einer sehr engen Größenverteilung von LaMer und Dinegar⁴¹ Folgendes abgeleitet werden:

Generell führt die Erhöhung der Reaktionstemperatur aufgrund der zunehmenden BROWN 'schen Molekularbewegung zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit sämtlicher ablaufender Reaktionen. Da in den durchgeführten Experimenten jeweils die gleiche Stoffmenge *precursor* eingesetzt wurde und bei erhöhter Temperatur eine geringere Partikelgröße auftrat, kann gefolgert werden, dass eine höhere Partikelanzahl in der kurzzeitigen Nukleationsphase (vgl. Abb. 2.2, S. 8) entstanden war.²⁵

Sugimoto⁴⁰ fügte dem tendenziell qualitativen Modell von LaMer und Dinegar⁴¹ quantitative Aspekte hinzu, indem er im stationären Zustand der maximal auftretenden Übersättigungskonzentration (vgl. Abb. 2.2, S. 8) die Massenbilanz⁴⁰

$$R_N + R_G - R_S = 0 (4.7)$$

aufstellte. Im vorliegenden Fall ist R_S die reaktiv durch Hydrolyse zugeführte Masse an Orthokieselsäure. R_N und R_G sind die durch Nukleation und Wachstum verbrauchten Hydrolyseprodukte. Laut Sugimoto⁴⁰ wird die Nukleationsrate im stationären Zustand ausschließlich von R_S und R_G bestimmt. Somit haben sowohl die zugrunde liegende Hydrolyse- und Kondensationsreaktion als auch deren Parameter wie beispielsweise die Prozesstemperatur, Einfluss auf Partikelbildung und Partikelwachstum.

Innerhalb der Versuchsreihen mit verschiedenen Reaktionsmaßstäben (0,1 L, 1 L und 5 L) wurde ausschließlich die Prozesstemperatur variiert. Um jedoch abschätzen zu können, ob der beschriebene Temperatureinfluss in allen Ansatzmaßstäben vergleichbar ist, sind charakteristische Vergleichsgrößen notwendig. Diese wurden bereits in Kapitel 3.4 eingeführt und sind im Folgenden für den 0,1 L-Labormaßstab zusammengestellt.

Charakteristische Merkmale des Partikelwachstums

Für jedes Experiment wurde in Abhängigkeit von der Temperatur die volumenbezogene Partikelendgröße D_{∞} und für die Doppelbestimmung die volumenbezogene mittlere Partikelendgröße \overline{D}_{∞} als Vergleichsgröße ermittelt. In gleicher Weise wurde der Zeitpunkt bestimmt, an dem die Partikelgröße 95 % der Endgröße entsprach. Diese Vergleichsgröße wird als $\overline{t}_{0,95 D_{\infty}}$ bezeichnet. Beide Größen sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Tabelle 4.6: Charakteristische Merkmale des Partikelwachstums im 0,1 L-Labormaßstab in Abhängig-
keit der Prozesstemperatur.

T / °C	$ar{D}_\infty$ / nm	$\overline{t}_{0,95D_{\infty}}/\mathrm{h}$
25	$118,2\pm7,1$	$7,6\pm0,7$
40	$49,9\pm0,9$	$3{,}9\pm0{,}2$
60	$21{,}7\pm1{,}3$	$1{,}9\pm0{,}6$

Die Reduzierung der mittleren Partikelendgröße \bar{D}_{∞} beträgt rund 68 nm bei Erhöhung der Prozesstemperatur von 25 °C auf 40 °C. Bei der weiteren Erhöhung auf 60 °C verringert sich die Endgröße um weitere 28 nm. Der Zeitraum in dem eine deutliche Veränderung der Partikelgröße stattfindet verkürzt sich mit zunehmender Temperatur. Die Standardabweichungen von $\overline{t}_{0.95 D_m}$ weisen in allen Temperaturbereichen auf eine näherungsweise Bestimmung hin. Eine wesentliche Ursache hierfür ist die beim 0,1L-Labormaßstab aus mehreren Gründen insgesamt sehr beschränkte Anzahl an verfügbaren Messdaten. Infolgedessen ist die Auflösung des Partikelwachstumsverlaufs entsprechend gering. Die Analyse von Partikelgröße und -größenverteilung erfolgte hierbei unmittelbar nach der Probennahme im at-line-Betrieb. Dies war notwendig, da der Sol-Gel-Prozess in der Probe weiter fortschreitet. Die Analytik erforderte jedoch keine spezielle Probenpräparation, sodass die Gesamtanalysezeit hinreichend kurz gehalten werden konnte. In der Folge konnte auf Methoden^{24,36} verzichtet werden, die einen Abbruch oder eine wesentliche Verlangsamung des Partikelwachstums zum Ziel haben. Ausschlaggebend für die Beschränkung der Messdaten ist die gerade im 0.1 L-Labormaßstab zwingend notwendige Beprobung. Eine Erhöhung der Messpunkteanzahl würde bei einer Reaktorvolumenentnahme von 1% für jede Probe in der Summe zu einer erheblichen Verringerung des Reaktionsvolumens führen. Eine Voraussetzung für die reaktionstechnische Auswertung der Messdaten ist jedoch ein weitgehend konstantes Reaktorvolumen (siehe Kap. 3.4.2). Daher war eine Beschränkung der Probenanzahl in der gewählten Weise zwingend erforderlich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die angewendete Vorgehensweise eine hinreichend gute Auflösung sowohl des nicht linearen Wachstumsverlaufs zu Beginn des Prozesses mit einer geringen Anzahl notwendiger Beprobungen als auch eine Bestimmung der Partikelendgröße (vgl. Abb. 4.17) ermöglicht. Eine wesentliche Verbesserung der Auflösung des Partikelwachstums und somit der Informationsdichte für nachfolgende Datenanalysen ist jedoch erst durch Einsatz von *in-line-*Analysemethoden in Kombination mit einer automatisierten Messdatenerfassung zu erwarten, wie es die 1 L- und 5 L-Miniplant-Versuchsanlage vorsieht.

Die eingesetzte FODLS-Methode ermöglicht es, nicht nur die mittlere Partikelgröße zu bestimmen, sondern auch die Partikelgrößenverteilung zu analysieren. Zum Vergleich wurden REM-Untersuch-

ungen (vgl. Kap. 3.2.2) nach Abschluss der Partikelherstellung angefertigt. Abbildung 4.18 beinhaltet eine Gegenüberstellung von Partikelgrößenverteilungen und REM-Aufnahmen der jeweiligen Partikelchargen. In der verwendeten Darstellung der Partikelgrößenverteilung ist die volumenbezogene relative Häufigkeit auf der Ordinate über der logarithmisch transformierten Partikelgröße auf der Abszisse aufgetragen.¹³⁸ Aufgrund des Messprinzips (vgl. Kap. 3.2.1) entspricht die Partikelgröße einem physikalischen Äquivalentdurchmesser, dem hydrodynamischen Durchmesser.



Abbildung 4.18: Gegenüberstellung von Partikelgrößenverteilungen (a,c,e) bei 24 h Reaktionszeit und REM-Aufnahmen (b,d,f) für jeweils gleiche Partikelchargen des 0,1 L-Reaktionsmaßstabs in Abhängigkeit der Prozesstemperatur.

Für die Partikelgrößenverteilungen (siehe Abb. 4.18 a, c und e) wurde jeweils die Dreifachbestimmung bei 24 h Reaktionszeit zugrunde gelegt. Die Prozesstemperaturen 25 °C und 40 °C zeigen sehr enge und monomodale Verteilungen der Partikelgrößen. Dies wird bestätigt durch REM-Aufnahmen in 100 000-facher Vergrößerung (siehe Abb. 4.18 b, d). Darüber hinaus ist in den Aufnahmen die hohe Sphärizität der hergestellten SiO₂-Partikel ersichtlich. Bei der Prozesstemperatur 60 °C (siehe Abb. 4.18 e) ist die Partikelgrößenverteilung dagegen bimodal, da sich neben dem globalen Maximum bei 20 nm ein zweites lokales Maximum bei etwa 250 nm befindet. Dessen volumenbezogene relative Häufigkeit ist mit 1,4 % vergleichsweise gering. Die zugehörige REM-Aufnahme (siehe Abb. 4.18 f) in 250 000-facher Vergrößerung zeigt keine Partikel in der Größenordnung von 250 nm. Ergebnis einer genaueren Betrachtung der FODLS-Messdaten war, dass bei diesem Versuch (vgl. Abb. 4.18 e) die Ursache eine Verunreinigung des Reaktionsmediums somit ein Artefakt war, welches nicht auf den Herstellungsprozess zurückgeführt werden konnte. Aufgrund des Artefakteinflusses ist in Abbildung 4.18 e statt des gewogenen Mittelwertes der Modalwert angegeben. Eine Reproduzierung der Partikelherstellung unter gleichen Prozessbedingungen ($60 \circ C$) hatte dagegen eine monomodale Größenverteilung und eine volumenbezogene mittlere Partikelgröße von 22,6 ± 0,4 nm zum Ergebnis.

4.3.2.4 Partikelherstellung im 1 L-Miniplantmaßstab

Die Untersuchung der Partikelherstellung im 1L-Miniplantmaßstab erfolgte entsprechend dem Versuchsplan (siehe Abb. 4.15) unter Variation der Prozesstemperatur. Die Versuchsdurchführung unter Einsatz der spezifischen messtechnischen Möglichkeiten der hierfür entwickelten und realisierten Versuchsanlage (siehe Kap. 4.2) ist in Kapitel 3.1.1.5 beschrieben.

Im Gegensatz zum Labormaßstab ist im Miniplantmaßstab eine Bestimmung der Partikelgröße und -größenverteilung direkt im Reaktor (*in-line*-Betrieb) möglich, eine Beprobung ist somit nicht notwendig. Sowohl die erforderliche periodische Unterbrechung der Homogenisierung als auch die Messdurchführung erfolgen automatisiert über die rechnergestützte Prozessregelung der Miniplantanlage. Eine Beschreibung der Datenerfassungs- und Datenauswertungsmethode ist in Kapitel 3.4 zu finden.

Durch Einsatz des FODLS-Messsystems als *in-line*-Prozessanalytik konnte die Messfrequenz deutlich erhöht werden. Zur Datenauswertung standen somit rund 200 Messungen über die gesamte Reaktionszeit zur Verfügung. Da die Partikelherstellung für jede Prozesstemperatur zweifach durchgeführt wurde, verdoppelte sich die Datenanzahl. Eine Bestimmung der Fehlerindikatoren zur Verdeutlichung der Streubreite der Messdaten, wie im 0,1 L-Labormaßstab (siehe Abb. 4.17) verwendet, ist bei der vorliegenden Datenmenge weder praktikabel noch zielführend. Daher wurde eine dem Datenumfang angepasste Konfidenzbereichs-Darstellung verwendet.

In Abbildung 4.19 ist dies exemplarisch für die Doppelbestimmung des Partikelwachstums bei 25 °C dargestellt. Abbildung 4.19 a enthält hierbei die Messwerte (○/□), die ermittelte Anpassungskurve (──) und einen in Symbolfarbe hinterlegten Konfidenzbereich. Dieser umfasst 95 % der Messdaten und kann somit analog zu den im Labormaßstab eingesetzten Fehlerindikatoren (vgl. Abb. 4.17) zur Visualisierung der Streubreite der Messdaten herangezogen werden.

Für die Ergebnisdarstellung der *in-line*-Messdaten wird im weiteren Kontext die in Abbildung 4.19 b gezeigte Darstellungsform, bestehend aus der Anpassungskurve und dem Konfidenzbereich, verwendet. Zusätzlich ist mit $\delta_{\bar{x}_3}$ die Streubreite der Messwerte um die Anpassungskurve angegeben.

Die Ergebnisse der Messreihe im 1 L-Ansatzmaßstab sind in Abbildung 4.20 zusammengefasst. Wie bereits im Labormaßstab beobachtet, wird der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Partikelgröße auch im vergrößerten Reaktionsmaßstab deutlich (Abb. 4.20). Die Tendenz einer Reduzierung der Partikelgrößen mit zunehmender Reaktionstemperatur wird somit bestätigt. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Streubreite der Messwerte mit steigender Reaktionstemperatur sinkt. Der Herstellungsprozess verläuft somit zunehmend einheitlicher und reproduzierbarer.



Abbildung 4.19: Konfidenzbereichs-Darstellung der Partikelgrößenbestimmung mittels automatisierter *in-line*-Prozessanalytik. a) Messreihen im 1L-Reaktionsmaßstab bei 25 °C (\bigcirc/\Box) mit Anpassungskurve (-----, Modellgleichung Gl. 3.18). b) Aus Messreihen extrahierte Konfidenzbereichs-Darstellung (95%) mit Streubreite der Messwerte $\delta_{\bar{x}_3}$ und Anpassungskurve (------, Modellgleichung Gl. 3.18).



Abbildung 4.20: Volumenbezogene mittlere Partikelgröße in Abhängigkeit der Reaktionszeit im 1 L-Miniplantmaßstab bei 25 °C, 40 °C und 60 °C, Anpassungskurven (——, Modellgleichung Gl. 3.18) und Streubreite $\delta_{\bar{x}_3}$ der Messwerte.

Aus den experimentellen Ergebnissen der Partikelherstellung wurden für den Vergleich der unterschiedlichen Reaktionsmaßstäbe die Merkmale \overline{D}_{∞} und $\overline{t}_{0,95 D_{\infty}}$ in Abhängigkeit der Prozesstemperatur bestimmt und in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7:	Charakteristische	Merkmale des Partikelwachstums im 1 L-Miniplantmaßstab in	n
	Abhängigkeit der	Prozesstemperatur.	

T / °C	$ar{D}_\infty$ / nm	$\overline{t}_{0,95D_{\infty}}/\mathrm{h}$
25	$77,5\pm1,0$	$7,8\pm0,0$
40	$36,9\pm0,9$	$3{,}7\pm0{,}0$
60	$20,7\pm0,1$	$2{,}1\pm0{,}1$

Bei einer Temperaturerhöhung von 25 °C auf 40 °C beträgt die Abnahme der mittleren Partikelendgröße rund 41 nm, bei weiterer Erhöhung auf 60 °C verringert sich die Partikelgröße um zusätzliche 16 nm. Aufgrund der wesentlich erhöhten Messdatenzahl war sowohl die Partikelendgröße als auch die Kenngröße $\bar{t}_{0.95 D_{\infty}}$ mit hoher Genauigkeit bestimmbar.

Partikelgrößenverteilungen und REM-Aufnahmen für Prozesstemperaturen 25 °C, 40 °C und 60 °C sind in Abbildung 4.21 gegenübergestellt.



Abbildung 4.21: Gegenüberstellung von Partikelgrößenverteilungen (a,c,e) bei 24 h Reaktionszeit und REM-Aufnahmen (b,d,f) für jeweils gleiche Partikelchargen des 1 L-Reaktionsmaßstabs in Abhängigkeit der Prozesstemperatur.

Analog zum 0,1 L-Labormaßstab wurden für die Partikelgrößenverteilungen (siehe Abb. 4.21 a, c, e) jeweils die letzten drei Messungen gemittelt. Die Vergrößerung der REM-Aufnahmen war für die Ab-

bildungen 4.21 b sowie 4.21 d jeweils 100 000-fach. In Abbildung 4.21 f befindet sich die Partikelgröße im Grenzbereich des Auflösungsvermögens, sodass die Vergrößerung auf 250 000-fach erhöht werden musste. Bei den untersuchten Prozesstemperaturen sind die Partikelgrößenverteilungen sowohl eng als auch monomodal. Ein Eindruck der ausgesprochen kugelförmigen und homogenen Morphologie der Nanopartikel ist den REM-Aufnahmen zu entnehmen.

4.3.2.5 Partikelherstellung im 5 L-Miniplantmaßstab

Vervollständigt wird der Versuchsplan, entsprechend Abbildung 4.15, mit der Untersuchung der Partikelherstellung im 5L-Miniplantmaßstab unter den gleichen Prozesstemperaturbedingungen (25 °C, 40 °C und 60 °C) wie im 1L-Miniplantmaßstab und 0,1L-Labormaßstab. Die Versuchsdurchführung ist in Kapitel 3.1.1.5 beschrieben. Partikelgröße und -größenverteilung wurden wiederum im *in-line*-Betrieb direkt im Reaktionsraum ermittelt. Datenerfassung und Datenauswertung ist methodisch in Kapitel 3.4 beschrieben.

Abbildung 4.22 enthält die Ergebnisse der Messreihe. Es wurde entsprechend dem bisherigen Vorgehen je eine Doppelbestimmung des Wachstumsprofils bei den unterschiedlichen Prozesstemperaturen durchgeführt.



Abbildung 4.22: Volumenbezogene mittlere Partikelgröße in Abhängigkeit der Reaktionszeit im 5 L-Miniplantmaßstab bei 25 °C, 40 °C und 60 °C, Anpassungskurven (——, Modellgleichung Gl. 3.18) und Streubreite $\delta_{\bar{x}_3}$ der Messwerte.

Mit zunehmender Prozesstemperatur wird eine tendenzielle Abnahme der Partikelgröße erneut bestätigt. Ebenfalls ist eine Abnahme der Streubreite $\delta_{\bar{x}_3}$ zu beobachten. Im Vergleich zu den Werten im 1 L-Maßstab (siehe Abb. 4.20) sind die Streubreiten geringfügig erhöht. Eine Zusammenstellung der Vergleichsgrößen ist in Tabelle 4.8 gegeben. Die Abnahme der mittleren Partikelendgrößen durch schrittweise Erhöhung der Prozesstemperatur beträgt hier 40 nm bzw. 14 nm.

 Tabelle 4.8: Charakteristische Merkmale des Partikelwachstums im 5 L-Miniplantmaßstab in Abhängigkeit der Prozesstemperatur.

T/°C	$ar{D}_\infty$ / nm	$\overline{t}_{0,95D_{\infty}}/\mathrm{h}$
25	$75,0\pm2,2$	$7,4\pm0,3$
40	$35,2\pm1,2$	$3{,}7\pm0{,}0$
60	$21,\!0\pm0,\!2$	$2,\!0\pm0,\!0$

Analog zu den bisher untersuchten Ansatzmaßstäben wurden REM-Aufnahmen der Partikelchargen bei den Prozesstemperaturen 25 °C, 40 °C und 60 °C angefertigt. Diese sind in Abbildung 4.23 den zugehörigen Partikelgrößenverteilungen (vgl. Abb. 4.23 a, c, e) gegenübergestellt.



Abbildung 4.23: Gegenüberstellung von Partikelgrößenverteilungen (a,c,e) bei 24 h Reaktionszeit und REM-Aufnahmen (b,d,f) für jeweils gleiche Partikelchargen des 5 L-Reaktionsmaßstabs in Abhängigkeit der Prozesstemperatur.

Die Partikelgrößenverteilungen wurden aus den jeweils letzten drei FODLS-Messungen gemittelt. Die Abbildungen 4.23 b sowie 4.23 d wurden jeweils mit 100 000-facher, Abbildung 4.23 f dagegen mit 250 000-facher Vergrößerung angefertigt. Die Partikelgrößenverteilungen der unterschiedlichen Prozesstemperaturen sind durchgehend eng und monomodal. Obwohl im Grenzbereich der Auflösung operierend, konnte das Rasterelektronenmikroskop die SiO₂-Nanopartikel im Größenbereich 20 nm hinreichend gut auflösen (Abb. 4.23 f).

Die kolloidale Stabilität der hergestellten Partikel wurde nach Aufarbeitung in Reinstwasser durch ζ -Potentialmessungen bestimmt. Die Messdurchführung ist in Kapitel 3.2.3 beschrieben. In Tabelle 4.9 sind exemplarisch die Messergebnisse im 5L-Maßstab aufgeführt.

Tabelle 4.9: ζ -Potential aufgearbeiteter Partikelchargen des 5 L-Miniplantmaßstabs in Abhängigkeit
der Prozesstemperatur (Verdünnungsverhältnis 1:10 in Phosphatpuffer, pH-Wert 7,0).

T∕°C	ζ -Potential / mV
25	$-49,2\pm0,6$
40	$-39{,}5\pm1{,}0$
60	$-42,2\pm1,\!4$

Es wird deutlich, dass die Stabilität der Partikel unabhängig von der jeweiligen Herstellungstemperatur respektive der resultierenden Partikelgröße durch eine ausreichend hohe elektrostatische Abstoßung gewährleistet ist. Von einer hohen Lagerstabilität in wässrigen Suspensionsmedien ist somit auszugehen. Für die im 0,1L und 1L-Reaktionsmaßstab hergestellten Partikel wurde die Stabilität stichprobenartig durch FODLS-Messungen überprüft. Hierbei wurden keine signifikanten Partikelagglomerationen festgestellt, sodass ebenfalls von einer guten Suspensionsstabilität ausgegangen werden kann.

4.3.3 Vergleich der Reaktionsmaßstäbe

Inhalt des folgenden Kapitels ist ein Vergleich der Ergebnisse in den eingesetzten Reaktionsmaßstäben unter drei Aspekten:

- Der Kontrolle der Partikelgröße, im Besonderen der Steuerbarkeit der Partikelgröße über die Prozesstemperatur,
- der erweiterten Prozessaussagen, welche aus den reaktionskinetischen Untersuchungen sowohl des Partikelwachstums als auch der ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktion über die Partikelherstellung getroffen werden können und
- der Bewertung des gewählten Übertragungskriteriums in Bezug auf die Vergleichbarkeit des Herstellungsprozesses in den untersuchten Reaktionsmaßstäben.

4.3.3.1 Kontrolle der Partikelgröße

Die gezielte Einstellung der Partikelgröße wurde anhand der mittleren Partikelendgröße \overline{D}_{∞} bewertet. Hierzu sind in Abbildung 4.24 die ermittelten Werte für die einzelnen Reaktionsmaßstäbe (siehe Tab. 4.6, Tab. 4.7 und Tab. 4.8) graphisch zusammengestellt.

Als Zielbereich der Partikelgröße wurde der Nanometer-Maßstab, das heißt, der Bereich von 1 nm bis 100 nm festgelegt. Durch die Variation der Prozesstemperatur konnte dieser Bereich in den untersuchten Reaktionsmaßstäben nahezu vollständig abgedeckt werden. Der ermittelte Temperatureinfluss ist konsistent mit den Ergebnissen der Literatur.^{24,25,139}



Abbildung 4.24: Temperaturabhängigkeit der volumenbezogenen mittleren Partikelendgröße \bar{D}_{∞} in den untersuchten Reaktionsmaßstäben.

Der Vergleich der Reaktionsmaßstäbe (vgl. Abb. 4.24) zeigt, dass die mittleren Partikelendgrößen besonders im unteren Temperaturbereich differieren. Bei 25 °C beträgt die mittlere Größendifferenz zwischen dem Labor- und dem Miniplantmaßstab 42 nm. Mit Zunahme der Prozesstemperatur auf 40 °C reduziert sich die Größendifferenz auf 14 nm. Bei 60 °C ist zwischen allen Reaktionsmaßstäben kein signifikanter Unterschied in den mittleren Partikelendgrößen zu verzeichnen.

Auf die Unterschiede in den mittleren Partikelendgrößen zwischen dem Labor- und dem Miniplantmaßstab wird in Kapitel 4.3.3.3 vertiefend eingegangen. Dort werden mögliche Ursachen aufgezeigt und diese diskutiert. Im Gegensatz dazu zeigt ein Vergleich zwischen dem 1L- und dem 5L-Miniplantmaßstab, dass die Partikelendgrößen unter Einbeziehung der Standardabweichungen für alle Temperaturen ausgesprochen gut übereinstimmen.

Der Begriff Kontrolle impliziert zusätzlich zur gezielten Einstellung der Partikelgröße auch eine hohe Wiederholungsgenauigkeit. Die Wiederholungsgenauigkeit gibt Aufschluss über die Variation der Partikelgröße in aufeinanderfolgenden Reaktionsansätzen und wird bei absatzweiser Prozessführung als *batch-to-batch*-Variation bezeichnet. In der Literatur wird diese, aus Sicht der Prozesstechnik wichtige Bewertungsgröße, nur in geringem Maße spezifiziert. Giesche²⁴ berichtet von einer Wiederholungsgenauigkeit von ±2,5 % im Labormaßstab. In der vorliegenden Arbeit konnte im 0,1 L-Labormaßstab eine mittlere Wiederholungsgenauigkeit unter Einbeziehung aller Prozesstemperaturen von ±4,6 % erreicht werden. Trotz eines Volumenvergrößerungsfaktors von etwa 10 bzw. 50 konnte die mittlere Wiederholungsgenauigkeit im 1 L- und 5 L-Miniplantmaßstab mit ±1,9 % bzw. ±2,4 % im Vergleich zum Labormaßstab mit ±4,6 % etwa halbiert werden.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt aus Sicht der Prozesstechnik ist neben der Kontrolle der Partikelgröße auch die erforderliche Prozesszeit. Für die Untersuchungen wurde bewusst eine lange Prozesszeit gewählt, um hinreichend belastbare Messdaten zu erhalten. Zur Bewertung wurde der Zeitraum bestimmt, der benötigt wird um 95 % der Partikelendgröße D_{∞} zu erreichen. In Abbildung 4.25 ist das Bewertungskriterium gemittelt als $\overline{t}_{0.95 D_{\infty}}$ über der Prozesstemperatur aufgetragen.



Abbildung 4.25: Benötigte mittlere Zeiträume zum Erreichen von 95 % der volumenbezogenen Partikelendgröße D_{∞} in Abhängigkeit der Prozesstemperatur für die untersuchten Reaktionsmaßstäbe.

Der Unterschied der Werte bei einzelnen Prozesstemperaturen ist generell gering. Im Labormaßstab wird aufgrund der Fehlerindikatoren ersichtlich, dass die Bestimmung von $\bar{t}_{0.95 D_{\infty}}$ nur näherungsweise möglich war. Als Ursache ist die *at-line*-Messdatenerfassung mit der geringen Anzahl an realisierbaren Messproben zu nennen, die eine detailliertere Bestimmung des Wachstumsverlaufs verhinderte. Im Miniplantmaßstab dagegen ist die Bestimmung aufgrund der automatisierten *in-line*-Messdatenerfassung präziser. Bei erhöhten Temperaturen bewegen sich die Differenzen im Bereich der gewählten Zeitauflösung (0,1 h). Die wesentliche Folgerung aus Abbildung 4.25 ist, dass die Prozesszeit generell deutlich verkürzt werden kann. Wird das Kriterium 95 % der Partikelendgröße angelegt, ergeben sich die in Abbildung 4.25 dargestellten Prozesszeiten. Diese betragen etwa 8 h, 4 h und 2 h in Abhängigkeit der Prozesstemperatur.

4.3.3.2 Ergebnisse der reaktionskinetischen Untersuchung

Kinetik des Partikelwachstums

Als Grundlage für die Untersuchung der Reaktionskinetik wird das Partikelwachstum herangezogen. Dieses ist aus der zeitlichen Änderung der mittleren Partikelgröße einer sehr engen Größenverteilung bestimmbar.^{3,4,48} Da ausschließlich der geschwindigkeitsbestimmende und somit langsamste Reaktionsschritt beobachtbar ist, kann das Partikelwachstum ebenfalls als Globalkinetik interpretiert werden. Im vorliegenden Fall ist der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt die Hydrolysereaktion des eingesetzten *precursor* TEOS (vgl. Kap. 2.1.2.2).^{18,24,39} Die Hydrolysereaktion verläuft hierbei nach einer Reaktion erster Ordnung.^{24,33,43} Mit Kenntnis der Reaktionsordnung ist es möglich, sowohl die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolysereaktion k_H als auch den Reaktionsumsatz der Schlüsselkomponente TEOS zu bestimmen. Die Vorgehensweise ist in Kapitel 3.4 beschrieben.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion k_H wurden bei der durchgeführten Variation der Prozessbedingungen als Vergleichsgröße herangezogen. Da die Reaktion kinetisch bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen vermessen wurde, konnte darüber hinaus die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k(T) bestimmt werden. Die hierzu verwendete Anpassungsfunktion

$$k_i(T) = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} c^{\alpha}_{H_2O} c^{\beta}_{NH_3}, \ i = 1 \dots n$$
(4.8)

ist eine um die Reaktionskatalysatoren H_2O und NH_3 erweiterte Funktion des bekannten ARRHENIUS-Zusammenhangs (siehe Kapitel 3.4). Da keine Variation der Katalysatorkonzentrationen durchgeführt wurde, sind die Reaktionsordnungen α und β der Literatur entnommen.³⁶ Die Aktivierungsenergie E_a sowie der präexponentielle Faktor A wurden durch Parameterschätzung über das LEVENBERG-MARQUARDT-Verfahren^{140,141} bestimmt.

Dies ist in Abbildung 4.26 für den 0,1 L-Labormaßstab dargestellt. Aufgetragen sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten über der Reaktionstemperatur.



Abbildung 4.26: Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion im 0,1 L-Labormaßstab (\bigcirc / \Box) in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur mit Fehlerindikatoren (95 % Konfidenzintervall), Anpassungskurve der Temperaturabhängigkeit k(T) (-----) mit Konfidenzintervall (95 %, -----).

Mit zunehmender Reaktionstemperatur ist eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten zu erkennen. Zurückzuführen ist dies auf die temperaturabhängige Steigerung der BROWN'schen Molekularbewegung, die in der Regel zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und somit auch der Geschwindigkeitskonstanten führt. Die Genauigkeit mit der die Geschwindigkeitskonstanten bestimmbar sind, geht aus den Fehlerindikatoren (Konfidenzintervall 95 %) hervor. Es zeigt sich, dass die Bestimmung mit zunehmender Temperatur ungenauer wird. Besonders deutlich ist dies bei 333 K. Die hauptsächliche Ursache ist in der geringen Anzahl der Messdaten zur Bestimmung des Wachstumsverlaufs zu finden. In der Folge sind die daraus gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten ebenfalls von geringerer Genauigkeit. Erschwerend kommt hinzu, dass der Bereich signifikanter Veränderungen der Partikelgröße (vgl. Abb. 4.17) mit Erhöhung der Prozesstemperatur verringert und zeitlich verkürzt wird. Die Anzahl der zu Verfügung stehenden Messungen in diesem für die Parameteranpassung wichtigen Bereich wird somit geringer. Die notwendige Beprobung der Messdatenerfassung (*at-line*-Betriebsweise) im 0,1L-Labormaßstab wirkte sich hier limitierend aus.

Diese Limitierung zeigte sich auch in der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Hydrolysereaktion. Daher wurde in der Parameterschätzung bei 333 K mit einer, im Vergleich zu den übrigen Daten, verringerten Gewichtung der Konstantenwerte gearbeitet. Auf diese Weise orientiert sich die Anpassung verstärkt an den aussagekräftigeren Datensätzen im mittleren und unteren Temperaturbereich. So konnte, wie anhand der Anpassungskurve (siehe Abb. 4.26, —) zu sehen, eine hinreichend gute Anpassung der Daten erreicht werden. Das zugehörige Konfidenzintervall (95 %, -----) ist ebenfalls eingezeichnet. Die Breite des Konfidenzintervalls zeigt jedoch, dass aufgrund der bereits beschriebenen limitierten Datenbasis im 0,1 L-Labormaßstab nur eine näherungsweise Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten und der Temperaturabhängigkeit der Reaktion erreichbar ist.

Im Gegensatz dazu konnte mit der umfangreicheren Datenbasis im Miniplantmaßstab, wie Abbildung 4.27 zeigt, eine wesentlich präzisere Bestimmung erreicht werden.



Abbildung 4.27: Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur mit Fehlerindikatoren (95 % Konfidenzintervall), Anpassungskurve der Temperaturabhängigkeit k(T) (-----) mit Konfidenzintervall (95 %, -----). Reaktionsmaßstabskennzeichnungen: 1 L-Miniplantmaßstab (▽/△), 5 L-Miniplantmaßstab (

Wie zu erwarten, ist auch im vergrößerten Reaktionsmaßstab mit Erhöhung der Reaktionstemperatur eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten sichtbar. Die größere Datenbasis im Miniplantmaßstab ermöglicht, im Vergleich zum Labormaßstab, eine genauere Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_H , sodass sich die Größe der Fehlerindikatoren im mittleren und unteren Temperaturbereich innerhalb der Symbolgröße bewegt. Grundlage der zur Verfügung stehenden umfangreicheren Datenbasis in der Miniplant-Versuchsanlage ist die automatisierte *in-line*-Messdatenerfassung. Im oberen Temperaturbereich wird auch hier die bereits genannte Limitierung aufgrund der geringen Partikelgröße sichtbar, sodass die Fehlerindikatoren deutlicher hervortreten.

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors (Anpassungsfunktion Gl. 4.8) wurden die Datensätze des 1 L- und 5 L-Miniplantmaßstabs aufgrund der großen Übereinstimmung zusammengefasst. Die resultierende Anpassungskurve (----------) ist mit Konfidenzintervall (95 %, -----) in Abbildung 4.27 dargestellt. Erkennbar sind sowohl eine gute Anpassung an die Geschwindigkeitskonstanten als auch eine hohe Genauigkeit.

Zusätzlich zur Bestimmung des Partikelwachstums mittels FODLS wurde im Miniplantmaßstab noch weitere Prozessanalytik eingesetzt. Hierzu zählten die Bestimmung des Leitfähigkeitsprofils mittels Konduktometrie und des pH-Werts (vgl. Tab.4.1). Besonders bei Ionenreaktionen, wie im vorliegenden Fall, kann die Analyse des Leitfähigkeitsprofils gewinnbringend eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind Inhalt des folgenden Abschnitts.

Kinetik von Hydrolyse und Kondensation

Eine Möglichkeit, die Kinetik der ablaufenden chemischen Reaktionen bei der Partikelherstellung detaillierter zu betrachten, bietet die Leitfähigkeitsmessung. Diese kann kontinuierlich und direkt im Reaktionsraum als *in-line*-Prozessanalytik erfolgen. Einsetzbar ist sie jedoch nur, wenn aufgrund der ablaufenden chemischen Reaktionen Leitfähigkeitsänderungen im Reaktionsmedium auftreten.

Dies ist bei dem untersuchten Herstellungsprozess wegen der ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktion zutreffend und wurde daher bereits mehrfach eingesetzt.^{22,32,36} Der allgemeinen Auffassung nach gibt das Leitfähigkeitsprofil qualitativ den Konzentrationsverlauf der Orthokieselsäure, einem Reaktionszwischenprodukt, wieder. Die Zunahme der Leitfähigkeit wird hierbei der Hydrolyse des *precursor* TEOS zugeschrieben. Im Gegensatz dazu wird eine Abnahme der Leitfähigkeit der Kondensation der Orthokieselsäure zugerechnet. Die theoretischen Grundlagen und die verwendeten Methoden sind in Kapitel 3.5 beschrieben. Die zu erwartenden Leitfähigkeitswerte liegen aufgrund des alkoholischen Lösemittels im Bereich weniger μ S cm⁻¹. Um hier eine ausreichend hohe Messauflösung zu erreichen, muss der Sensor über eine bestimmte Mindestelektrodenfläche verfügen. Diese Voraussetzung ist möglicherweise ein Grund, warum Leitfähigkeitsmesssonden vom Hersteller des 0,1 L-Laborreaktionssystems nicht angeboten werden. Daher konnte diese Prozess-analytik ausschließlich im 1L- und 5L-Miniplantmaßstab eingesetzt werden.

In Abbildung 4.28 ist für die Reaktionstemperaturen 25 °C, 40 °C und 60 °C ein repräsentatives Profil dargestellt. Die Messdaten sind bereits, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, normiert und deren Basislinie angepasst.



Abbildung 4.28: Repräsentative Leitfähigkeitsverläufe bei der Partikelherstellung über der Reaktionszeit in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur mit charakteristischen Profilmerkmalen $\Delta \kappa_{max}$ und $t_{\Delta \kappa_{max}}$.

In Abbildung 4.28 werden durch Erhöhung der Reaktionstemperatur zwei Auswirkungen auf das Leitfähigkeitsprofil deutlich. Zum einen sinkt mit Zunahme der Temperatur die reaktionsbedingte Amplitute $\Delta \kappa_{max}$. Zum anderen verschiebt sich das Amplitudenmaximum zu früheren Reaktionszeitpunkten $t_{\Delta \kappa_{max}}$.

Im 1L- und 5L-Miniplantreaktor zeichneten sich die Profile durch eine hohe Übereinstimmung bezüglich ihrer charakteristischen Merkmale aus (vgl. Tab. 4.10).

	1 L-Min	iplantmaßstab	5 L-Min	iplantmaßstab
T / °C	$t_{\Delta\kappa_{max.}}/{\sf h}$	$\Delta \kappa_{max.}$ / $\mu S ext{cm}^{-1}$	$t_{\Delta\kappa_{max.}}/{\sf h}$	$\Delta \kappa_{max.}$ / $\mu S ext{cm}^{-1}$
25	$0{,}87 \pm 0{,}04$	$8,0\pm0,1$	$0{,}91\pm0{,}01$	$7{,}8\pm0{,}2$
40	$0,\!49\pm0,\!02$	$4,\!6\pm0,\!1$	$0{,}51\pm0{,}01$	$4,6 \pm 0,2$
60	$0{,}17\pm0{,}02$	$1,\!6\pm0,\!1$	$0{,}15\pm0{,}00$	$1,\!5\pm0,\!0$

Tabelle 4.10: Charakteristische Merkmale der Leitfähigkeitsprofile (Messgenauigkeit ±1%) für den
1L- und 5L-Miniplantmaßstab in Abhängigkeit der Prozesstemperatur.

Die Tatsache, dass nicht nur die Leitfähigkeitsprofile (siehe Tab. 4.10), sondern auch die Partikelendgrößen der entsprechenden Experimente (vgl. Tab. 4.7 und Tab. 4.8) über eine hohe Übereinstimmung verfügen, lässt den Schluss zu, dass aus der vergleichsweise einfachen Leitfähigkeitsanalytik Aussagen über die Vergleichbarkeit des Herstellungprozesses getroffen werden können. Die resultierenden Leitfähigkeitsprofile sind integraler Natur und somit die Summe der zum Teil zeitgleich im Reaktionsmedium ablaufenden komplexen Prozesse. Hierzu zählen der reaktive Aufbau der Übersättigung, die Nukleation, das Partikelwachstum und die Partikelreifung. Aufgrund der Zusammensetzung des Reaktionsmediums ist die Herstellung einer Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Stoffmengenkonzentration, wie für einfache Elektrolytlösungen der Fall, stark erschwert. Angerhöher¹⁴² nutzte die Konduktometrie zur kontinuierlichen Bestimmung der Übersättigung der Lösung bei der Fällungskristallisation von BaSO₄. Komplexere Fällungskristallisationen wie beispielsweise Nesquehonite (MgCO₃·3 H₂O) zeigen jedoch bereits, dass spezielle elektrochemische Berechnungsprogramme zur Bestimmung der temperaturabhängigen Löslichkeit und somit der Übersättigung notwendig sind.¹⁴³

Die in der vorliegenden Arbeit aus den Leitfähigkeitsprofilen getroffenen Aussagen sind daher vorwiegend qualitativ. Die Möglichkeit, quantitative Aussagen aus dem Leitfähigkeitsprofil zu ziehen, wurde durch die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion geschaffen. Die eingesetzte Methode ist in Kapitel 3.5 beschrieben.

Ergebnisse sind für die Hydrolyse- und die Kondensationsreaktion in Abbildung 4.29 bzw. in Abbildung 4.30 dargestellt. Für beide Reaktionen wurde eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten mit der bereits bekannten Modellfunktion (Gl. 4.8) durchgeführt.

Wie Abbildung 4.29 zu entnehmen, sind die ermittelten Konstanten der Hydrolysereaktion k_H (Fehlerindikatoren im Bereich der Symbolgröße) sowohl präzise als auch für den 1 L- und 5 L-Miniplantmaßstab in guter Übereinstimmung. Die Temperaturempfindlichkeit der Reaktion wurde daher an beiden Datensätzen gemeinsam ermittelt und ist mit dem Konfidenzintervall der Anpassungskurve ebenfalls in Abbildung 4.29 dargestellt.



Abbildung 4.29: Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur mit Fehlerindikatoren (95 % Konfidenzintervall), Anpassungskurve der Temperaturabhängigkeit k(T) (——) mit Konfidenzintervall (95 %, ----). Reaktionsmaßstabskennzeichnungen: 1 L-Miniplantmaßstab ($\bigtriangledown/\bigtriangleup$), 5 L-Miniplantmaßstab ($\triangleleft/\triangleright$).

Für die Kondensationsreaktion zeigen die Ergebnisse in Abbildung 4.30 bei 298K und 313K eine hohe Genauigkeit der Bestimmung der Konstanten.



Abbildung 4.30: Geschwindigkeitskonstanten der Kondensationsreaktion in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur mit Fehlerindikatoren (95 % Konfidenzintervall), Anpassungskurve der Temperaturabhängigkeit k(T) (-----) mit Konfidenzintervall (95 %, -----). Reaktionsmaßstabskennzeichnungen: 1 L-Miniplantmaßstab (▽/△), 5 L-Miniplantmaßstab (

Die Übereinstimmung innerhalb der Experimente ist bei 298 K gut und bei 313 K hinreichend. Bei 333 K ist, wie anhand der Fehlerindikatoren zu sehen, die Genauigkeit der Bestimmung vergleichsweise gering. Der 5 L-Reaktor tendiert hier zu erhöhten Werten während für den 1 L-Reaktor eine gegenläufige Tendenz zu beobachten ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde anhand beider Datensätze gemeinsam bestimmt. Der Divergenz im oberen Temperaturbereich wurde mit einer, im Vergleich zu den übrigen Daten, geringeren Gewichtung der Werte bei der Parameterschätzung Rechnung getragen. Auf diese Weise orientiert sich die Anpassung mehr an den aussagekräftigeren Datensätzen im mittleren und unteren Temperaturbereich und führt, wie in Abbildung 4.30 zu sehen, zu einer guten Approximation der Temperaturempfindlichkeit der Reaktion.

Zusammenfassend ermöglichte die implementierte Analysemethode (vgl. Kap. 3.5) aus der qualitativen Form des Leitfähigkeitsprofils quantitative Aussagen über die zugrunde liegenden Reaktionen abzuleiten. Eine grundlegende Validierung der Methode erfolgte hierbei durch Vergleich mit Literaturdaten. Darauf aufbauend bestand die Möglichkeit, einen Vergleich für die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion anzustreben, da diese sowohl anhand des Partikelwachstums als auch des Leitfähigkeitsprofils bestimmt wurden.

Prozessaussagen der reaktionskinetischen Untersuchungen

Der folgende Abschnitt vergleicht die mittels FODLS und Leitfähigkeit erzielten Ergebnisse der reaktionskinetischen Untersuchungen des Partikelherstellungsprozesses bezüglich ihrer Messqualität respektive Aussagekraft und leitet darauf aufbauend Aussagen über den Herstellungsprozess ab.

Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion

In Abbildung 4.31 sind die aus dem Partikelwachstum und den Leitfähigkeitsprofilen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Anpassungskurven für die Temperaturabhängigkeit der Hydrolysereaktion gegenübergestellt.

Für den unteren Temperaturbereich bei 298 K besteht eine gute Übereinstimmung der beiden Messmethoden und der Literaturdaten.^{24,36} Mit zunehmender Reaktionstemperatur zeigt sich für die FODLS-basierten Konstanten (nicht ausgefüllte Symbole) eine deutliche Tendenz zu vergleichsweise höheren Werten. Im Gegensatz dazu ist für die leitfähigkeitsbasierten Konstanten (ausgefüllte Symbole) eine gegenläufige Tendenz zu verzeichnen. Die Literaturdaten (------) verlaufen hierbei zwischen den Werten der eingesetzten Messmethoden mit nahezu gleichem Anstieg.^{24,36}



Abbildung 4.31: Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur mit Anpassungskurven (-----) und Literaturdaten (-----²⁴, ------³⁶). FODLS-basierte Konstanten: 1L-Miniplantmaßstab (▽/△) und 5L-Miniplantmaßstab (

Aufgrund der Tatsache, dass zum einen die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für beide Messmethoden im gleichen Größenbereich liegen, zum anderen eine gute Übereinstimmung bei 298 K vorliegt, ist von einem mit steigender Temperatur systematischen Effekt auszugehen. Beide Messmethoden weisen Eigenschaften auf, die sich besonders bei erhöhten Reaktionstemperaturen und somit vergleichsweise großen Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen.

Für die FODLS-Analysemethode ist hierbei Folgendes festzuhalten:

 Bei Reaktionstemperaturen von 333 K ist das Partikelwachstum dadurch gekennzeichnet, dass in kurzen Zeiträumen sehr schnell Partikel von geringen Partikelgrößen um 20 nm entstehen. Für die auf Basis der FODLS-Analysetechnik ermittelten Geschwindigkeitskonstanten existiert folglich nur eine geringe Anzahl von Messwerten mit einem hohen Größenänderungsgradienten. Die Genauigkeit der Konstantenbestimmung ist dadurch beeinträchtigt, was in Abbildung 4.31 anhand der Fehlerindikatoren auch deutlich zu erkennen ist. Bei den Reaktionstemperaturen 313 K und 298 K ist aufgrund der erhöhten Partikelendgröße die Anzahl der Messwerte mit einem hohen Größenänderungsgradienten ausreichend, sodass diese Messwerte als präzise zu werten sind.

Für die auf Basis der Leitfähigkeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind bei 333K zwei Aspekte zu berücksichtigen:

- Der Leitfähigkeitsverlauf in Abbildung 4.28 zeigt bei hohen Reaktionstemperaturen innerhalb des kurzzeitigen Leitfähigkeitsanstiegs von etwa 10 min nur sehr geringe Leitfähigkeitsamplitudenänderungen (≤ 1,5 µS cm⁻¹). Die Genauigkeit der Konstantenbestimmung ist dadurch beeinträchtigt, dass wiederum nur wenige Messwerte zur Verfügung stehen.
- Als zweiter Aspekt kommt hinzu, dass die Leitfähigkeitssonde einen lokalen Messwert aufzeichnet, der zwangsläufig fehlerbehaftet ist, solange noch keine homogene Durchmischung im Reaktor erreicht ist. Generell ist aufgrund der turbulenten Durchmischung zwar von einem repräsentativen Messwert auszugehen, jedoch wird in der Literatur bei Fällungskristallisationen mit schnellen Ionenreaktionen von hohen lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten im Bereich des Dosierpunktes berichtet.⁴ Für diese Arbeit bedeutet dies, dass bei der Zugabe des *precursor* aufgrund von Mischungsinhomogenitäten ebenfalls hohe lokale Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten und das gemessene Leitfähigkeitsprofil dadurch verfälscht werden könnte. Gestützt wird dies von der Tatsache, dass sich die Messposition der Leitfähigkeitssonde in der Rührblattebene befindet, während die *precursor*-Zugabe an der Flüssigkeitsoberfläche erfolgt.

Im Vergleich der oben beschriebenen messsystembedingten Eigenschaften ist die Analyse des Partikelwachstums (Globalkinetik) über die FODLS-Analysetechnik qualitativ höher zu bewerten als die Leitfähigkeitsanalyse, da diese im Gegensatz dazu für lokale Einflussfaktoren empfindlicher ist.

Die in Abbildung 4.31 eingezeichneten Anpassungskurven aus der Literatur^{24,36} sind, abgesehen von einer nahezu konstanten Differenz, bezüglich der Temperaturabhängigkeit sehr einheitlich. Beide Autoren verwendeten, im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit, eine unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzung, die zu wesentlich größeren mittleren Partikelgrößen führte. Methodisch setzte Chen et al.³⁶ eine gaschromatographische Analysemethode für den Reaktionstemperaturbereich von 293 K bis 308 K ein und erreichte mittlere Partikelgrößen mit einer unteren Grenze von 370 nm, während Giesche²⁴ analog zu dieser Arbeit eine Streulichtmethode für den Temperaturbereich 293 K bis 333 K einsetzte. Die untere Grenze der mittleren Partikelgrößen betrug hier 86 nm. Bei dieser Partikelgröße ist jedoch keine Limitierung, wie oben beschrieben, zu erwarten, da diese erst bei erheblich kleineren Partikelgrößen relevant wird. Wesentlich ist dagegen, dass beide Autoren im Labormaßstab arbeiteten und den *precursor* vorvermischt im Lösemittel zugegeben haben. Lokale Effekte, die auf der Homogenisierung der Eduktzugabe beruhen, sind, wie in der vorliegenden Arbeit vermutet, bei vorvermischter *precursor*-Zugabe nicht zu beobachten. Zusammenfassend besteht für die Hydrolysereaktion im unteren Temperaturbereich eine gute Übereinstimmung von Mess- und Literaturdaten. Mit zunehmender Temperatur erweist sich die Analyse der Globalkinetik, genauer des Partikelwachstums, als aussagekräftigere Methode. Die leitfähigkeitsbasierte Anpassungskurve erscheint hierbei aufgrund möglicher lokaler Inhomogenitäten des Rührguts als weniger verlässlich. Dies gilt in gleicher Weise für die Literaturdaten in diesem Temperaturbereich, da beide Autoren eine zu dieser Arbeit unterschiedliche Vorlagenreihenfolge einsetzten und somit keine direkte Vergleichbarkeit besteht.

Geschwindigkeitskonstanten der Kondensationsreaktion

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Hydrolysereaktion ist die Vergleichbarkeit zwischen der Literatur³⁶ und der auf Basis des Leitfähigkeitsprofils ermittelten Anpassungskurve für die Temperaturabhängigkeit der Kondensationsreaktion ausgesprochen gut (vgl. Abb. 4.32). Die Abweichungen zwischen der bestimmten Anpassungskurve (------) und den Literaturdaten (-----) sind als gering zu bezeichnen. Methodisch setzte Chen et al.³⁶ analog zu dieser Arbeit konduktometrische Messdaten ein. Für 333 K zeigt sich erneut eine Streuung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, die jedoch durch eine gewichtete Parameteranpassung kompensiert werden konnte. Die gute Übereinstimmung kann einerseits dadurch erklärt werden, dass für die Anpassung der Kondensationsreaktion ein wesentlich größerer Teil des Leitfähigkeitsprofils (vgl. Kap. 3.5) herangezogen wird. Andererseits sind Homogenisierungseffekte aufgrund der erst in einem späteren Prozessstadium dominierenden Kondensationsreaktion weitgehend vernachlässigbar.



Abbildung 4.32: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Kondensationsreaktion in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur sowie der Anpassungskurve (-----) mit Literaturdaten (----- ³⁶). Reaktionsmaßstabskennzeichnungen: 1 L-Miniplantmaßstab (▽/△) und 5 L-Miniplantmaßstab (⊲/▷).

Im folgenden Abschnitt werden abschließend die erzielten reaktionskinetischen Ergebnisse in einer modellhaften Beschreibung des Herstellungsprozesses zusammengeführt.

Modellhafte Beschreibung des Partikelherstellungsprozesses

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion wurden dahingehend genutzt den Herstellungsprozess modellhaft zu beschreiben. Der Prozess wurde hierbei durch eine Folgereaktion

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \tag{RGI. 4.1}$$

idealisiert. Die Komponente A entspricht hierbei dem *precursor* TEOS welcher, stark vereinfacht dargestellt, durch Hydrolyse irreversibel zu Orthokieselsäure (Komponente B) umgesetzt wird. Es wird angenommen, dass die Reaktionszwischenprodukte hauptsächlich aus der Komponente B bestehen. Diese reagiert über Kondensation zu kolloidalem SiO₂ und wird als Komponente C bezeichnet. Die Kondensation wird ebenfalls als irreversibel angenommen, da die Löslichkeit von Si(OH)₄ in Ethanol im Vergleich zur vorliegenden Konzentration an Si(OH)₄ wesentlich geringer ist.³⁶ Unter der Annahme eines ideal durchmischten Systems mit konstantem Volumen kann die Folgereaktion (RGI. 4.1) durch ein System gewöhnlicher Differenzialgleichungen wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A \tag{4.9}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \tag{4.10}$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \tag{4.11}$$

Die in den Gleichungen 4.9 bis 4.11 auftretenden Geschwindigkeitskonstanten wurden durch die ermittelten Korrelationen der Temperaturabhängigkeit von Hydrolyse- und Kondensationsreaktion (vgl. Abb. 4.31 und Abb. 4.32) nach der Gleichung 4.8 approximiert. Das System gewöhnlicher Differentialgleichungen ist somit lösbar. Eine Auflistung der Modellkonstanten ist im Anhang A.3 zusammengestellt. Als Anfangswert wird für die Komponente A die *precursor*-Konzentration des Prozesspunkts (siehe Tab.3.1) und für die weiteren beiden Komponenten B und C der Wert Null verwendet. Das idealisierte Modell ermöglicht bisher nur die Beschreibung der stofflichen Umsetzung. Wünschenswert wäre jedoch auch eine Bestimmung der zu erwartenden mittleren Partikelgröße. Hierzu wird über eine Reaktion erster Ordnung (Gl. 3.18) zur Bestimmung des Wachstumsverlaufs der bereits zur Messdatenanalyse genutzte funktionale Zusammenhang zwischen dem Partikelvolumen und der umgesetzten Stoffmenge an TEOS herangezogen. Dies erfordert die Kenntnis der Partikelendgröße D_{∞} . Daher wurden die experimentell ermittelten Partikelendgrößen im 1L- und 5L-Miniplantmaßstab über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an eine Exponentialfunktion der Form

$$D_{\infty}(T) = \gamma \, e^{(\psi/T)} \tag{4.12}$$

angepasst und das Modell auf diese Weise vervollständigt (Modellkonstanten siehe Anhang A.3). Als Eingangsgröße ist somit lediglich die Prozesstemperatur notwendig.

In Abbildung 4.33 sind exemplarisch die Ergebnisse der Modellrechnung mit den Prozesstemperaturen 298K, 313K und 333K dargestellt. Für die numerische Integration wurde in Matlab[®] ein Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung eingesetzt.¹⁴⁴ Abbildung 4.33 a enthält die berechneten Konzentrations-Zeit-Verläufe der Komponenten. Von primärem Interesse ist der Verlauf der Komponente A, welche der Umsetzung des *precursor* TEOS durch Hydrolyse entspricht. Der Einfluss zunehmender Reaktionstemperatur auf diesen Reaktionsschritt wird durch eine Beschleunigung der reaktiven Umsetzung deutlich. Das Reaktionszwischenprodukt, die Komponente B, entspricht qualitativ der schrittweise durch Kondensation umgesetzten Orthokieselsäure. Messtechnisch ist diese Komponente bereits durch die Leitfähigkeitsanalytik beobachtbar, jedoch ist es durch das Modell möglich, den Konzentrationsverlauf zu approximieren. Der Konzentrationsverlauf der Komponente C ist generell von geringerer Bedeutung, da die tatsächlich ablaufenden Prozesse, die Partikelbildung und das Partikelwachstum aufgrund der Idealisierung des Modells nicht erfasst werden. Die generelle Tendenz zu einer vollständigeren Umsetzung bei vergleichsweise kürzeren Prozesszeiten ist jedoch auch hier für erhöhte Prozesstemperaturen gut erkennbar. Eine Approximation des Wachstumsverlaufs und der Partikelendgröße wird über eine empirische Korrelation ermöglicht (Abb. 4.33 b). Die erreichte Bestimmungsgenauigkeit für die Partikelendgröße beträgt etwa 5 nm.



 Abbildung 4.33: (a) Modellierte Konzentrations-Zeit-Verläufe der Komponenten A (----),B (----) und C (-----) der Folgereaktion (RGI. 4.1).
 (b) Approximation von Wachstumsverlauf und Partikelendgröße. Ausgewählte Reaktionstemperaturen: 298 K, 313 K und 333 K.

Zusammenfassend bietet das Modell, trotz der starken Idealisierung des Herstellungsprozesses, die Möglichkeit sowohl zur weiterführenden Untersuchung als auch zur Optimierung des Prozesses. Die verwendeten Korrelationen für die Geschwindigkeitskonstanten und die Partikelendgröße zeigen jedoch deutlich den empirischen Charakter des Modells. Aus diesem Grund ist dessen Gültigkeit auf die eingesetzte Reaktorkonfiguration (vgl. Tab. 4.4) und die Prozessbedingungen beschränkt. Die Übertragbarkeit der Modellergebnisse auf weitere Reaktorgeometrien und Prozesspunkte bedarf im Einzelfall einer Validierung. Vorteilhaft ist aufgrund der empirischen Korrelationen, dass komplexe Vorgänge wie Partikelbildung und -wachstum vergleichsweise einfach beschrieben werden können. Der Anwendungsbereich des Modells liegt einerseits in der Approximation von Partikelgrößen, andererseits auch in der modellhaften Bestimmung von zeitlichen Konzentrationsverläufen für schwer zugängliche Prozessgrößen.

Ausgehend von den reaktionstechnischen Aspekten der Partikelherstellung stehen im Folgenden die Vergleichbarkeit des Herstellungsprozesses in den untersuchten Reaktionsmaßstäben und die Übertragbarkeit von Ergebnissen zwischen unterschiedlichen Reaktionsmaßstäben im Vordergrund.

4.3.3.3 Bewertung des Übertragungskriteriums

Die Untersuchung des Partikelherstellungprozesses erfolgte analog zum Versuchsplan (siehe Abb. 4.15) in drei Reaktionsmaßstäben. Im Bezug auf die Vergleichbarkeit der Prozesse zeigten bereits die Ergebnisse in Kapitel 4.3.3.1, dass im ersten Übertragungsschritt vom 0,1 L-Labormaßstab in den 1 L-Miniplantmaßstab keine vollständige Vergleichbarkeit erreicht werden konnte. Ausgesprochen gut war dagegen die Vergleichbarkeit im zweiten Übertragungsschritt vom 1 L-Miniplantmaßstab in den 5 L-Miniplantmaßstab. Über die Anwendbarkeit des Übertragungskriteriums $w_u = idem$ konnte somit noch keine eindeutige Aussage getroffen werden. Eine differenziertere Analyse und Ursachenbewertung sind daher angezeigt.

Auffällig ist die Tatsache, dass die Partikelgrößendifferenz zwischen Labormaßstab und Miniplantmaßstab mit zunehmender Prozesstemperatur sinkt. Deutlich wird dies in Abbildung 4.34. Die mittlere Größendifferenz zwischen dem Labor- und dem Miniplantmaßstab beträgt bei 25 °C 42 nm und fällt bei 40 °C auf 14 nm ab. Bei 60 °C sind die Partikelgrößenverläufe nahezu gleich.

Für eine differenziertere Analyse wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_H der Partikelwachstumsprofile herangezogen. In Abbildung 4.35 sind diese über den Partikelendgrößen D_{∞} aufgetragen. Die Unterschiede zwischen den Partikelendgrößen im 0,1L-Labormaßstab und 1L- und 5L-Miniplantmaßstab bei 25 °C und 40 °C treten hier erneut deutlich hervor.

Auffallend in Abbildung 4.35 ist weiter, dass die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion k_H in Abhängigkeit der Prozesstemperatur annähernd gleich sind. Somit wäre für die Hydrolyse als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt bei gleichen Ausgangsbedingungen in beiden Reaktoren mit einem vergleichbaren Ergebnis respektive einer vergleichbaren Partikelendgröße zu rechnen. Tatsächlich ist jedoch die Partikelendgröße im 0,1 L-Labormaßstab bei 25 °C um 42 nm größer als im 1 L- und 5 L-Miniplantmaßstab.



Abbildung 4.34: Volumenbezogene mittlere Partikelgröße über der Reaktionszeit unterteilt nach Prozesstemperaturen 25 °C, 40 °C und 60 °C (a,b und c). Reaktionsmaßstabskennzeichnungen: 0,1 L-Labormaßstab (○/□), 1 L-Miniplantmaßstab (▽/△) und 5 L-Miniplantmaßstab (○/▷).



Abbildung 4.35: Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der volumenbezogenen Partikelendgröße mit 95 % Konfidenzintervall. Unterteilt nach Prozesstemperaturen 25 °C, 40 °C und 60 °C. Reaktionsmaßstabskennzeichnungen: 0,1 L-Labormaßstab (○/□), 1 L-Miniplantmaßstab (▽/△) und 5 L-Miniplantmaßstab (
These 1: Die Partikelendgrößen (vgl. Abb. 4.34 a) unterscheiden sich signifikant, folglich könnte dies durch ein unterschiedliches Partikelwachstum hervorgerufen worden sein. Aus den Arbeiten von Van Bladderen et al.³³ und Chen et al.⁴⁸ geht hervor, dass die Wachstumsgeschwindigkeit von SiO₂-Partikeln mit sehr engen Verteilungen unabhängig von deren Größe ist. Beide Autoren folgerten analog zu Bogush und Zukoski, dass ein einbaulimitiertes Wachstum vorliegt.²² Zudem gilt die Hydrolyse als der (wachstums-)geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_H (siehe Abb. 4.35) sind jedoch nahezu gleich.

Ergebnis zu These 1: Es bleibt festzuhalten, dass die entstandenen Größendifferenzen der Partikel nicht auf Unterschiede im Wachstum zurückzuführen sind.

These 2: Da das Partikelwachstum als Ursache ausgeschlossen werden kann, kommt als weiterer wesentlicher Teil des Herstellungsprozesses die Partikelbildung, genauer die Nukleation, in Betracht. Die Entstehung einer unterschiedlichen Anzahl von Partikeln während der Nukleationsphase wäre hier denkbar. Der Größenunterschied wäre dann dadurch zu erklären, dass bei gleicher Eduktmenge, aber einer höheren Anzahl an gebildeten Keimen, die Partikelendgröße bei gleichem Wachstum zwingend kleiner sein müsste. Die Anzahl der Keime wird hierbei entsprechend des klassischen Modells von Lamer und Dinegar (vgl. Kapitel 2.1.2.2), experimentell bestätigt von Matsoukas und Gullari³⁵, als konstant angenommen.

Um diese These zu prüfen wurden die Massenkonzentrationen herangezogen, welche im Anschluss an die Partikelherstellung für einige Chargen bestimmt wurden. Zusammen mit der Partikelendgröße D_{∞} konnte eine Abschätzung der mittleren Partikelanzahl \bar{n} erfolgen. Die Ergebnisse für eine Reaktionstemperatur von 25 °C sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

Tabelle 4.11: Abschätzung der mittleren Partikelanzahl in Abhängigkeit des Reaktionsmaßstabs aufBasis der ermittelten Massenkonzentrationen bei 25 °C.

Reaktormaßstab / L	D_∞ / nm	$\bar{n} / 10^{15} \mathrm{L}^{-1}$
0,1	$123{,}2\pm1{,}9$	$1{,}98 \pm 0{,}02$
1	$79,0\pm1,0$	$5{,}93 \pm 0{,}02$
5	$74{,}6{\pm}1{,}0$	$7{,}37 \pm 0{,}11$

Tabelle 4.11 ist zu entnehmen, dass im 1L- und 5L-Reaktionsmaßstab im Mittel deutlich mehr Partikel vorliegen als im 0,1L-Reaktormaßstab bei gleicher Prozesstemperatur. Die Tendenz konnte bei 40 °C Reaktionstemperatur bestätigt werden. Die abgeschätzten Partikelanzahlen sind konsistent mit der von Söhnel und Garside³ für Fällungskristallisationen genannten Größenordnung.

Ergebnis zu These 2: Es ist weiter festzuhalten, dass die Ursache der Größendifferenzen in den Partikelendgrößen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Unterschiede im Nukleationsverhalten zurückzuführen ist.

These 3: Unterschiedliches Nukleationsverhalten gilt auch als wahrscheinlich für den Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur und der resultierenden Partikelgröße (vgl. Kapitel 3.1.1.4, S. 90). Eine Differenz der Partikelendgrößen von 42 nm (Reaktionstemperatur 25 °C) kann jedoch nicht durch den oben genannten Zusammenhang alleine erklärt werden, da die Reaktionstemperatur in beiden Reaktoren in erster Näherung gleich ist. Des Weiteren sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolysereaktion gleich (siehe Abb. 4.35).

Ergebnis zu These 3: Die Reaktionskinetik der Hydrolysereaktion kann nicht als Ursache für eine verstärkte Nukleation herangezogen werden. Eine andere Einflussgröße muss maßgeblich für den Unterschied im Nukleationsverhalten verantwortlich sein.

Es ist bekannt, dass die Strömungsbedingungen im Reaktor bei Fällungskristallisationen ebenfalls Einfluss auf die resultierende Übersättigung der Lösung haben können.⁴ Speziell bei Unterschieden in der Makro- und Mikrovermischung der zugegebenen Reaktanden wird von einem Einfluss auf das Nukleationsverhalten berichtet.⁴ Bei diskontinuierlich betriebenen Reaktoren wird in verschiedenen Publikationen^{145–147} besonders der Einfluss der Dosierposition hervorgehoben. Durch gezielte Auswahl des Dosierpunktes können hierbei die Effekte unterschiedlich intensiver Durchmischung im Reaktor auf die mittlere Partikelgröße bestimmt werden.

In der Literatur zur STÖBER-Methode sind in Bezug auf den Einfluss der Makro- und Mikrovermischung sowie des Dosierpunktes keine konkreten Erfahrungswerte zu finden. Der Einfluss der Rührgeschwindigkeit wird allgemein als nicht signifikant eingestuft.⁴³ Nozawa und Gailhanou⁵⁷ untersuchten im Labormaßstab den Effekt der Dosierrate des *precursor* TEOS auf die SiO₂-Partikelherstellung. Park et al.⁵⁶ verglichen unter anderem den Effekt der Dosierrate des *precursor* in *semibatch*-Reaktoren für SiO₂ und TiO₂.

Folgerung 1: Da in der Literatur keine Erfahrungswerte bezüglich der Variation des Dosierpunktes zu finden waren, wurde der Versuchsplan erweitert, um den Einfluss unterschiedlicher Dosierpunkte auf den SiO₂-Herstellungsprozess zu untersuchen. Als Reaktionsmaßstab wurde der 1 L-Miniplantmaßstab gewählt. Die Darstellung der Untersuchungsergebnisse erfolgt in Kapitel 4.3.4.

These 4: Da zu vermuten ist, dass die Qualität der Homogenisierung Einfluss auf das Nukleationsverhalten respektive die Partikelgröße hat, geraten die geometrische Ähnlichkeit der Reaktoren und das verwendete Übertragungskriterium in den Fokus. Dagegen spricht jedoch zunächst die außerordentlich gute Vergleichbarkeit der Prozesse im zweiten Übertragungsschritt vom 1L- in den 5L-Miniplantmaßstab. Folglich hat sich die Ursachenfindung auf den Übertragungsschritt vom 0,1L-Labormaßstab in den 1L-Miniplantmaßstab zu konzentrieren.

In diesem Zusammenhang erscheint wesentlich, dass beim Übertragungsschritt im 0,1 L-Labormaßstab keine vollständige geometrische Ähnlichkeit mit dem 1 L-Miniplantmaßstab erreicht werden konnte. Aufgrund des im 0,1 L-Labormaßstab vergleichsweise groß dimensionierten Rührorgans sind eine vergrößerte Umwälzleistung und somit eine verbesserte makroskopische Vermischung des Rührguts die zu erwartenden Auswirkungen auf das Strömungsprofil. Auswirkungen auf das Nukleationsverhalten sind dadurch denkbar.

Ergebnis zu These 4: Um die beschriebenen Einflüsse auf das Strömungsprofil bewerten zu können, sind Untersuchungen der Strömungverhältnisse in den beiden Reaktoren erforderlich.

Grundsätzlich existieren für die experimentelle Untersuchung von Mischprozessen zahlreiche Messmethoden. Einen Überblick über Verfahren und deren Anwendung gibt Kraume.⁵⁹ Besonders für den im 0,1L-Labormaßstab eingesetzten Reaktor ist eine experimentelle Bestimmung erschwert. Im vergrößerten 1L- und 5L-Reaktionsmaßstab wäre ein Einsatz experimenteller Methoden denkbar. Notwendig wäre jedoch eine Methode, die in allen Ansatzmaßstäben anwendbar ist und somit einen direkten Vergleich der Ergebnisse ermöglicht.

Folgerung 2: Alternativ zur experimentellen Bestimmung wurden Methoden der numerischen Strömungsmechanik für eine näherungsweise Bestimmung der Strömungsverhältnisse gewählt. Durch Ermittlung von Leistungskennzahlen in den eingesetzten Reaktoren können dann sowohl Aussagen über das eingesetzte Übertragungskriterium als auch über die Homogenisierung im Reaktor getroffen werden. Die Ergebnisse der numerischen Untersuchungen werden im Kapitel 4.4 dargestellt, nachdem im Kapitel 4.3.4, wie oben erwähnt, der Einfluss des Dosierpunktes auf die Partikelherstellung eingehender betrachtet worden ist.

4.3.4 Einfluss des Dosierpunktes auf die Partikelherstellung

Da in der Literatur keine Erfahrungswerte über den Einfluss des Dosierpunktes zu finden waren, dies jedoch in Standardwerken zur Kristallisation^{4,5} als wichtiger Faktor genannt wird, wurden die Experimente dahingehend erweitert. Für die Untersuchung wurde der 1 L-Miniplantreaktor ausgewählt. Die Versuchsdurchführung blieb mit Ausnahme des Dosierpunktes der Komponente TEOS unverändert, um eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. In Abbildung 4.36 sind die standardisiert angewendete Oberflächendosierung sowie der variierte Dosierpunkt schematisch dargestellt.



Messposition Leitfähigkeitssonde

Abbildung 4.36: Schematische Darstellung der variierten Dosierpunkte im Reaktor. Reaktionskomponente A (EtOH, NH₃, H₂O) und Komponente B (TEOS).

Während die Zugabe des *precursor* (Komponente B) bisher an der Oberfläche (siehe 4.36 links) erfolgte, wurde dieser nun, wie in Abbildung 4.36 rechts zu sehen, im Bereich des Rührorgans zugegeben. In beiden Varianten erfolgt die Homogenisierung des Stoffes entsprechend der sich aus den Prozess- sowie geometrischen Bedingungen im Reaktor einstellenden Strömungsverhältnissen. Im Bereich des Rührorgans ist hierbei mit einem vergleichsweise hohen lokalen Leistungseintrag und somit einer verbesserten Mikromischung zu rechnen.¹⁴⁸ Wie bereits in den vorhergehenden Messreihen wurde die *in-line*-Prozessanalytik eingesetzt. Die Messposition der Leitfähigkeitssonde blieb ebenfalls konstant (vgl. Abb. 4.36). Durchgeführt wurde jeweils eine Bestimmung der Partikelherstellung mit variiertem Dosierpunkt für die Prozesstemperaturen 25 °C, 40 °C und 60 °C. Die Ergebnisse der Partikelwachstumsverläufe sind in Abbildung 4.37 zusammengefasst. Hier wird deutlich, dass durch Dosierung in der Rührebene bei den Prozesstemperaturen 25 °C und 40 °C signifikant größere Partikel entstehen. Die gestrichelten Linien zeigen jeweils die mittleren Partikelgrößenverläufe der Oberflächendosierung.

Eine mögliche Erklärung wäre, dass entsprechend der erwarteten verstärkten mikroskopischen Vermischung eine ebenso gute makroskopische Vermischung des *precursor* erreicht wurde, welche den Abbau von hohen Konzentrationsgradienten in der Nähe des Dosierpunktes zur Folge hätte. Aufgrund der dort geringeren, lokalen kritischen Übersättigungskonzentrationen wären die zu erwartenden Nukleationsraten sowie die Partikelanzahl ebenfalls geringer. Unter der Annahme gleichen Wachstums würde dies in größeren Partikeln resultieren. Bei 60 °C hingegen sind keine nennenswerten Veränderungen in Partikelwachstum und Endgröße zu erkennen. Dies lässt den Schluss zu, dass bei dieser stark erhöhten Reaktionstemperatur und einer temperaturbedingten erhöhten Molekularbewegung der Einfluss des Dosierpunktes weitgehend kompensiert wird und der Prozess, unabhängig vom Dosierpunkt, bezüglich der Partikelgröße vergleichbar abläuft.



Abbildung 4.37: Volumenbezogene mittlere Partikelgröße über der Reaktionszeit für die Oberflächen- (----) und Rührebenendosierung (◊, ▽, △) in Abhängigkeit der Prozesstemperatur.

Hinweise, dass es sich um Mischeffekte handeln könnte, geben auch die aufgezeichneten Leitfähigkeitsprofile. Da Mischprozesse generell in kurzen Zeitskalen ablaufen, ist in Abbildung 4.38 der Zeitbereich bis wenige Minuten nach dem Dosiervorgang des *precursor* vergrößert dargestellt. Für die Prozesstemperaturen 25 °C und 40 °C wurden zwischen der Oberflächendosierung des *precursor* und der Dosierung in der Rührebene deutlich unterschiedliche Partikelgrößen festgestellt. Die zugehörigen Leitfähigkeitsprofile während des etwa 1,2 min andauernden Dosiervorgangs weisen ebenfalls signifikante Unterschiede auf. Bei der Dosierung in der Rührebene wird, wie in Abbildung 4.38 zu sehen, ab dem ersten Messpunkt bereits ein starker Anstieg der Leitfähigkeit verzeichnet, der bis zum Abschluss der TEOS-Zugabe nahezu linear verläuft. Im Gegensatz dazu ist der Anstieg der Leitfähigkeit im Falle der Oberflächendosierung wesentlich geringer und unterscheidet sich in der Steigung nicht von dem Bereich nach der Dosiervarianten in Abhängigkeit der Prozesstemperatur nahezu parallel.



Abbildung 4.38: Detailausschnitt der relativen Leitfähigkeitsänderung im Reaktionsmedium für die Oberflächen- (□) und Rührebenendosierung (○) in Abhängigkeit der Prozesstemperatur (25 °C ■/40 °C ■/60 °C ■).

Wird der Leitfähigkeitsanstieg mit der schrittweisen Hydrolyse des *precursor* zu $Si(OH)_{4-x}$ in Relation gesetzt (vgl. RGI. 3.3 , S. 52), so können hierbei folgende Schlüsse gezogen werden:

- Bei der Dosierung im Bereich des Rührblattes kommt es aufgrund der erwarteten intensiven Mikrovermischung zu einer beschleunigten Hydrolysereaktion, die wiederum in einer erheblichen Leitfähigkeitszunahme messtechnisch erfassbar wird. Dieser Effekt tritt jedoch nur für den Zeitraum der Dosierung auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit respektive Leitfähigkeitszunahme reduziert sich anschließend auf das Maß einer weitgehenden homogenen Reaktorvermischung.
- Nicht zu vernachlässigen ist dabei die Tatsache, dass sich der Sensor in unmittelbarer Nähe des Dosierpunktes befindet. In diesem Zusammenhang kann gezeigt werden, dass dort aufgrund hoher lokaler Konzentrationen hohe Reaktionsgeschwindigkeiten entstehen können, die wiederum zu hohen lokalen Übersättigungen bzw. Nukleationsraten führen können. Diese Interpretation ist konsistent mit den Überlegungen zur Konkurrenz zwischen Mikromischung, chemischer Reaktion und primärer Nukleation in den Frühstadien der Fällungskristallisation.⁴

- Für die Oberflächendosierung, bei der sich der Sensor räumlich wesentlich weiter entfernt vom Dosierpunkt befindet, ist es unwahrscheinlich, dass dieser die lokalen Effekte detektiert. Daher zeigen die Leitfähigkeitsverläufe bei 25 °C und 40 °C keine Effekte in direktem Zusammenhang mit dem Dosiervorgang. Nach Geisler et al.¹⁴⁸ sind die Mikromischzeiten in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche deutlich erhöht. Mersmann et al.¹⁴⁵ zeigen auf, dass für eine schnelle makroskopische Vermischung Rührorgane mit einem großen d_R/D-Verhältnis oder die Verwendung einer Zwangsumwälzung (z.B. draft tube) von Vorteil sind.
- Da im eingesetzten Reaktor keine Zwangsumwälzung eingesetzt wurde und ein moderates d_R/D-Verhältnis (vgl. Tab. 4.4) vorliegt, ist es denkbar, dass hier ebenfalls ähnlich hohe lokale Reaktionsgeschwindigkeiten respektive Leitfähigkeitsänderungen auftreten, wie dies für die Oberflächendosierung bei 60 °C der Fall ist. Dass dies trotz der Distanz zwischen Dosierpunkt und Sensor detektierbar ist, könnte in der erheblich erhöhten Prozesstemperatur begründet sein, die den Herstellungsprozess durch eine erhöhte Molekularbewegung, beginnend bei der Vermischung über die Geschwindigkeit sämtlicher ablaufenden Reaktionen bis hin zu den Stoffkonstanten, beeinflusst. Eine klare Differenzierung der Ursachen ist hier beeinträchtigt. Tatsache ist jedoch, dass bei dieser Temperatur die Unterschiede, wie in Abbildung 4.37 deutlich wird, keine messbaren Auswirkungen auf die Partikelgröße haben.

Da es sich bei den beobachteten Effekten um Zeitskalen handelt, die einen Bruchteil des Gesamtprozesszeitraums darstellen, ist die Sensitivität der standardisiert durchgeführten Messdatenauswertung gering. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für beide Dosiervarianten sind daher nicht signifikant unterschiedlich. In Abbildung 4.39 wurden der Dosierzeitraum ausgeblendet und die Leitfähigkeitsverläufe normiert, sodass die Reaktionsamplitude der relativen Leitfähigkeitsänderung nach der Dosierung entspricht.



Abbildung 4.39: Normierte Leitfähigkeitsverläufe für die Reaktionszeit nach der *precursor*-Dosierung für die Oberflächen- (----) und Rührebenendosierung (-----------) in Abhängigkeit der Prozesstemperatur.

Die Profilverläufe unterscheiden sich in ihren Steigungen nicht wesentlich, daher sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten annähernd gleich. Grundsätzlich zeigt sich auch in Abbildung 4.39, dass bei vergleichbarem Leitfähigkeitsprofil auch vergleichbare Partikelgrößen zu erwarten sind. Dies trifft nur für 60 °C zu und kann anhand der Partikelgrößen (vgl. Abb. 4.37) bestätigt werden.

Zusammenfassend wird anhand der Variation des Dosierpunktes deutlich, dass Mischungseffekte bei dem untersuchten Herstellungsprozess eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Des Weiteren ist dem Mischvorgang des zugegebenen *precursor*-Materials TEOS und dessen Auswirkung auf die lokale Konzentrationsverteilungen erheblicher Einfluss auf das Nukleationsverhalten zuzuschreiben. Es wird deutlich, dass die eingesetzten Messmethoden bezüglich der ablaufenden Prozesse zwar Indizien liefern können, jedoch sensitivere Methoden eingesetzt werden müssten, um eine differenziertere Betrachtung des Mischprozesses zu ermöglichen.

Die experimentellen Ergebnisse zum Thema Dosierpunkt und Homogenisierung liefern auch eine plausible Erklärung bezüglich der lediglich geringen Vergleichbarkeit zwischen dem 0,1L-Labormaßstab und dem 1L-Miniplantmaßstab. Von entscheidender Bedeutung dürfte hier der bereits beschriebene Einfluss des übergroß dimensionierten Rührorgans des 0,1L-Laborreaktors sein, der sich entsprechend der experimentell ermittelten Ergebnisse auf die Vermischung des Rührguts und das Nukleationsverhalten auswirkt.

Vertiefende Erkenntnisse zum Thema Durchmischung in verschiedenen Reaktionsräumen, Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit zwischen unterschiedlichen Reaktionsvolumina sollte eine numerische Strömungsberechnung liefern können. Die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen sind in Kapitel 4.4 dargestellt.

4.4 Numerische Untersuchungen zur Maßstabsübertragung und zum Mischprozess

Die experimentellen Untersuchungen zum Herstellungsprozess von SiO_2 -Partikeln erbrachten Ergebnisse, deren Ursachen experimentell durch die Untersuchungen zur Reaktionskinetik nur partiell begründet werden konnten und im Bereich des Strömungsfelds der Reaktoren und der daraus resultierenden Homogenisierung vermutet werden. Wesentlicher Motivationsgrund ist die geringe Vergleichbarkeit der Partikelherstellung im Übertragungsschritt vom 0,1 L-Labormaßstab in den 1 L-Miniplantmaßstab (siehe Kap. 4.3.3.3).

Aufgrund des messtechnisch schlechten Zugangs des 0,1L-Laborreaktors, bot eine numerische Untersuchung den Vorteil, für beide Reaktormaßstäbe gleichermaßen anwendbar zu sein. Wegen ausgesprochen guter Vergleichbarkeit zwischen dem 1L- und 5L-Miniplantmaßstab konnten die numerischen Untersuchungen im Weiteren auf den Übertragungsschritt vom 0,1L-Labormaßstab auf den 1L-Miniplantmaßstab begrenzt werden.

Eine Beschreibung der eingesetzten Methodik ist in Kapitel 3.6 gegeben, die wesentlichen Merkmale der numerischen Berechnungen sind wie folgt zusammenzufassen:

- Die erforderliche Rechengitterauflösung für die Reaktormodellierung wurde mit jeweils vier zunehmend verfeinerten Rechengittern sowie der NEWTON-Kennzahl als Referenzgröße ermittelt. Eine Zusammenfassung hierzu wird im Anhang A.6 gegeben.
- Die resultierenden Gitterzellenanzahlen betrugen für den kompletten 0,1 L-Laborreaktor 681 000 Zellen, für das 120°-Segment des 1 L-Miniplantreaktors 1 030 000 Zellen.
- Für beide Reaktormodelle erfolgten die numerischen Berechnungen unter der Annahme isothermer Bedingungen, für den 0,1 L-Laborreaktor bei einer Drehzahl von 667 min⁻¹ und Prozesstemperaturen 25 °C, 40 °C und 60 °C.
- Für den 1L-Miniplantreaktor erfolgten die Berechnungen, entsprechend dem Übertragungskriterium w_u = idem, bei einer Drehzahl von 400 min⁻¹ und ebenfalls bei Prozesstemperaturen 25 °C, 40 °C und 60 °C.

Der Ergebnisvergleich für die Bewertung des experimentell eingesetzten Übertragungskriteriums $(w_u = idem)$ wird wie folgt auf Basis der Strömungsfelder sowie der Leistungskennzahlen des Rührund Mischprozesses durchgeführt.

4.4.1 Numerische Untersuchungen zum Übertragungskriterium

 $w_u = idem$

Vergleich der Strömungsfelder

Eine Charakterisierung des Strömungsfelds im Rührbehälter erfolgt in der Regel auf Basis des dreidimensionalen Vektorfelds der Geschwindigkeiten. In Abbildung 4.40 ist das Strömungsfeld in einer vertikalen Schnittebene des 0,1 L-Laborreaktors bei 25 °C dargestellt. Die Vektoren der Strömungsgeschwindigkeit sind auf die Rührerumfangsgeschwindigkeit w_u bezogen dargestellt. Entsprechend ist in Abbildung 4.41 das Strömungsprofil im 1 L-Miniplantreaktor ebenfalls bei 25 °C dargestellt. Aufgrund gleicher Drehrichtung arbeiten beide Rührorgane aufwärtsfördernd. Für den 0,1 L-Reaktor ist aufgrund des Schrägblattrührers eine axial bzw. radial kombinierte Förderrichtung zu erwarten. In Abbildung 4.40 ist die von den Rührblättern zur Reaktorwand gerichtete radiale Komponente anhand der Geschwindigkeitsvektoren deutlich erkennbar. Ein ausgeprägter axialer Förderstrom oberhalb der Rührblätter fehlt jedoch.



Abbildung 4.40: Auf die Umfangsgeschwindigkeit w_u bezogenes Vektorfeld der Strömungsgeschwindigkeit in einer vertikalen Ebene des 0,1 L-Laborreaktors ($n = 667 \text{ min}^{-1}, w_u = 1,05 \text{ m s}^{-1}, T = 25 \text{ °C}$).

Eine wahrscheinliche Ursache ist in der Bewehrung des Reaktors zu finden. Die realisierte Bewehrung (siehe Abb. 4.40, oben links) ermöglicht zwar eine begrenzte Umlenkung der vom Rührorgan induzierten Tangentialströmung, diese reicht jedoch nicht aus für eine Umlenkung in axialer Richtung. In der Folge kann ein Kreisen des Fluids um die Rührachse auftreten. Dies führt in der Regel zur Ausbildung einer Trombe. Eine Überprüfung, dass bei den eingesetzten Drehzahlen die Trombentiefe nicht den Bereich der Rührebene erreicht, erfolgte experimentell im Vorfeld. Daher ist eine explizite Auflösung der freien Oberfläche im Sinne einer Mehrphasenströmung nicht unbedingt notwendig und wurde auch wegen des erheblichen numerischen Mehraufwandes nicht durchgeführt.

Aufgrund der vollständigen Bewehrung im 1L-Reaktor ist dagegen von einer ausreichenden Umlenkung der induzierten Tangentialströmung und somit keiner Trombenbildung auszugehen. Dies konnte bei der experimentellen Untersuchung bestätigt werden (vgl. Kap. 4.3). In Abbildung 4.41 wird eine, für Propellerrührer übliche, ausgeprägte axiale Strömungsrichtung deutlich. Eine radiale Umlenkung dieser Primärströmung erfolgt erst im oberen Reaktorbereich hin zur Behälterwand.



Abbildung 4.41: Auf die Umfangsgeschwindigkeit w_u bezogenes Vektorfeld der Strömungsgeschwindigkeit in einer vertikalen Ebene kollinear mit dem Stromstörer im 1 L-Miniplantreaktor ($n = 400 \text{ min}^{-1}$, $w_u = 1,05 \text{ m s}^{-1}$, T = 25 °C).

Es ist festzuhalten, dass die numerisch bestimmten Strömungsfelder des 0,1L-Laborreaktors (Abb. 4.40) und des 1L-Miniplantreaktors (Abb. 4.41) deutliche Unterschiede bezüglich der primär erzeugten Strömungsrichtung aufweisen. Zurückzuführen ist dies in erster Linie auf Unterschiede in der Bewehrung. Des Weiteren besteht ebenfalls ein Unterschied im d_R/D -Verhältnis beider Reaktoren. Infolge dessen sind Unterschiede in den Leistungskennwerten der Reaktoren denkbar, die im Folgenden untersucht werden.

Vergleich der Leistungskennwerte

Eine wichtige Prozessgröße für die Bestimmung von Leistungskennwerten der Reaktorkonfiguration ist die Rührleistung P (Gl.2.3). Die Bestimmung der Rührleistung aus den durchgeführten Simulationen ist möglich durch die Integration der an den Rührblättern und der Rührwelle angreifenden Kräfte. Ausgehend von der Rührleistung können für einen Vergleich der Reaktoren weitere Kennwerte bestimmt werden. Hierzu zählen die *Ne*-Kennzahl (Gl. 2.2), die volumenbezogene spezifische Rührleistung P_V und die massenbezoge mittlere Rührleistung $\bar{\varepsilon}$ (Gl. 2.4). Diese sind in Tabelle 4.12 zusammen mit der *Re*-Kennzahl in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur für die beiden untersuchten Reaktoren zusammengestellt.

Auffällig sind in Tabelle 4.12 die hohen Werte der volumenbezogenen Rührleistung P_V im 0,1 L-Laborreaktor. Diese sind in erste Linie auf das große d_R/D -Verhältnis zurückzuführen. Des Weiteren ist in beiden Reaktoren eine Erhöhung der *Re*-Kennzahl mit zunehmender Temperatur zu erkennen, was auf die Reduzierung der Viskosität zurückgeführt werden kann.

Reaktor	T∕°C	Re	Ne	$P_V /{ m W}{ m m}^{-3}$	$\bar{arepsilon}$ / W kg ⁻¹
0.11	25	$6,\!0\cdot 10^{3}$	1,39	370,9	0,46
	40	$8,1 \cdot 10^{3}$	1,38	359,3	0,46
Laborreaktor	60	$1,2\cdot 10^4$	1,37	348,1	0,45
11	25	$1,0 \cdot 10^{4}$	1,15	84,9	0,11
I L- Mininlantroalrtar	40	$1,\!4\cdot 10^{4}$	1,13	82,4	0,10
winiplantreaktor	60	$1,9\cdot 10^4$	1,11	78,8	0,10

 Tabelle 4.12: Ermittelte Kenngrößen im 0,1 L- und 1 L-Maßstab in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

Der Vergleich der Kennwerte für den Leistungseintrag beider Reaktoren bei 25 °C macht deutlich, dass im ersten Übertragungsschritt vom 0,1 L-Reaktor in den 1 L-Reaktor ein deutlicher Rückgang der volumen- und massenbezogenen Rührleistung zu verzeichnen ist. Dies ist bei Verwendung des Übertagungskriteriums $w_u = idem$ bekannt und wurde bereits anhand des PENNY-Diagramms (vgl. Abb. 4.14) abgeschätzt. Da durch die Simulation Werte für die volumenbezogenen Rührleistungen vorliegen, bietet sich ein Vergleich zwischen der Abschätzung durch das PENNY-Diagramm und der numerischen Simulation an. Dieser ist in Abbildung 4.42 dargestellt.



Abbildung 4.42: Volumenbezogene spezifische Rührleistung in Abhängigkeit des volumetrischen Maßstabsübertragungsfaktors für die Übertragungskriterien $w_u = idem$ (------) und $P_V = idem$ (------). Reaktorsymbole: 0,1 L-Laborreaktor (\bigcirc), 1 L-Miniplantreaktor (Abschätzung \bigtriangledown , Simulation \blacktriangledown).

Auf Basis der durch Simulation ermittelten Kennwerte wurde das Verhältnis $(P_V)_{1L}/(P_V)_{0,1L}$ bestimmt und in Abbildung 4.42 (\mathbf{v}) eingetragen. Es wird deutlich, dass der Abfall der Rührleistung um rund 21% größer ist als über das PENNY-Diagramm abgeschätzt. Wesentliche Ursache ist das hohe d_R/D -Verhältnis im 0,1L-Laborreaktor, infolge dessen ist die volumenbezogene Rührleistung um 91% höher als dies bei gleichem d_R/D -Verhältnis zu erwarten wäre. Zusammenfassend weisen die Unterschiede in den ermittelten Kennwerten darauf hin, dass eine Vergleichbarkeit der Prozessbedingungen unter der vorliegenden geometrischen Ähnlichkeit der Reaktoren und bei Anwendung des Übertragungskriteriums $w_u = idem$ nicht gegeben ist.

Vergleich der Kennwerte des Mischprozesses

Für den Mischprozess in Rührkesselreaktoren existieren spezielle Kennwerte, die für eine grundlegende Bewertung des Mischprozesses herangezogen werden. Mischprozesse können in die Vorgänge Makromischen, Mesomischen und Mikromischen unterteilt werden (vgl. Kap. 2.2.1). Für die Untersuchung von Mischprozessen existieren eine Reihe experimenteller Methoden, die jedoch einen optischen Reaktorzugang oder ausreichende Dimensionen für Sonden erfordern. Beides ist im 0,1 L-Laborreaktor nicht praktikabel realisierbar.

Für die Makromischung, genauer das Verteilen großräumiger Fluidelemente im Reaktionsraum durch konvektiven Transport, kann als dimensionslose Kennzahl die sogenannte Förderkennzahl N_Q herangezogen werden. Die axiale Förderkennzahl wird über den Zusammenhang

$$N_{Q,ax} = \frac{2\int \pi r \, v_{ax} \, dr}{n \, d_B^3} \tag{4.13}$$

bestimmt.¹⁴⁹ Hierbei wird die axiale Strömungsgeschwindigkeit in einer Kreisfläche bestimmt, die dem Rührblattdurchmesser entspricht und mit der Rührerdrehzahl und dem Rührorgandurchmesser normiert ist. In analoger Weise erfolgt dies für die radiale Strömungskomponente bei primär radialfördernden Rührorganen, mit dem Unterschied, dass hier die radiale Strömungsgeschwindigkeit über eine Zylinderfläche mit der Höhe des Rührblattes integriert wird. Diese Kennzahl wird, wie folgt, mit $N_{Q,rad}$ bezeichnet. Darauf aufbauend kann die sogenannte Pumpeffizienz η durch

$$\eta = \frac{N_Q}{Ne} \tag{4.14}$$

mit der Förderkennzahl N_Q und der *Ne*-Kennzahl bestimmt werden. In Tabelle 4.13 sind die Kennwerte für die untersuchten Reaktoren bei 25 °C zusammengefasst.

Reaktor	$N_{Q,ax}$	η_{ax}	$N_{Q,rad}$
0,1 L-Laborreaktor	0,15	0,11	0,43
1 L-Miniplantreaktor	0,48	0,42	-

Tabelle 4.13: Förderkennzahlen und axiale Pumpeffizienz der untersuchten Reaktoren.

Es zeigt sich, dass aufgrund des Propellerrührers im 1L-Miniplantreaktor ein ausgeprägter axialer Förderstrom vorliegt. Im Gegensatz dazu weist der Schrägblattrührer im 0,1L-Laborreaktor eine im Vergleich zur axialen Komponente wesentlich höhere radiale Komponente auf. Die bestimmten Kennzahlen bestätigen die bereits anhand der Strömungsfelder gewonnenen Einschätzungen (vgl. Abb. 4.40 und Abb. 4.41). Festzuhalten bleibt somit, dass sich der 0,1 L-Laborreaktor und der 1 L-Miniplantreaktor in den Kennzahlen der Makrovermischung ebenfalls signifikant unterscheiden. Von einer vergleichbaren makroskopischen Vermischung eines zudosierten Stoffes ist aufgrund dieser Ergebnisse nicht auszugehen.

Bei chemischen Reaktionen ist jedoch bekannt, dass die Vermischung auf der molekularen Ebene und somit die Mikromischung von entscheidender Bedeutung ist. Daher wird im Folgenden auf diesen Teilschritt des Mischprozesses eingegangen.

Ein Zusammenhang zwischen dem Mikromischen und der lokalen Energiedissipation ε_{lok} ist über die KOLMOGOROW'sche Mikroskala durch

$$\lambda = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon_{lok}}\right)^{1/4} \tag{4.15}$$

gegeben.⁸⁴ λ ist die Abmessung kleinster Wirbelstrukturen, die sich durch turbulente Dissipation auflösen und ν die kinematische Viskosität. Da die Energiedissipation eine durch das verwendete Turbulenzmodell bestimmte Größe ist, kann auf diese Weise eine Abschätzung der Mikromischung erfolgen. Die Darstellung erfolgt gewöhnlich dimensionslos durch Normierung auf die massenbezogene mittlere Energiedissipation $\bar{\varepsilon}$. In Abbildung 4.43 ist dies für den 0,1 L-Laborreaktor dargestellt. Der Wertebereich von $\varepsilon_{lok}/\bar{\varepsilon}$ wurde dahingehend beschränkt, dass die Obergrenze mindestens dem dreifachen der massenbezogenen mittleren Energiedissipation entspricht. Die Maximalwerte von $\varepsilon_{lok}/\bar{\varepsilon}$ befinden sich, wie zu erwarten, in unmittelbarer Nähe der Rührblätter.



Abbildung 4.43: Lokale Energiedissipation ε_{lok} bezogen auf die mittlere Energiedissipation $\overline{\varepsilon}$ im 0,1 L-Laborreaktor ($n = 667 \text{ min}^{-1}$, T = 25 °C, $\overline{\varepsilon} = 0,46 \text{ W kg}^{-1}$).

Der Abbildung 4.43 ist zu entnehmen, dass sich die Bereiche mit überdurchschnittlichen Dissipationswerten auf die Umgebung um die Rührblätter konzentrieren. Bereiche mit Werten, die wesentlich unter der durchschnittlichen Dissipationsrate liegen, sind zum einen der Bodenbereich, zum anderen die Nähe zur Flüssigkeitsoberfläche des Reaktors.

Im Vergleich zum 1 L-Miniplantmaßstab (vgl. Abb. 4.44) ist jedoch von einer generell guten Mikromischung über den gesamten 0,1 L-Reaktor auszugehen, da der unterste Legendenbereich von Abbildung 4.43 ($\varepsilon_{lok} = 0,2.0,46 \text{ W kg}^{-1}$) etwa der durchschnittlichen Energiedissipation des 1 L-Miniplantmaßstabs ($\overline{\varepsilon} = 0,11 \text{ W kg}^{-1}$) entspricht.

Im 1 L-Miniplantmaßstab liegen in der axialen Ebene überdurchschnittliche Dissipationswerte im Bereich des Rührblattes und dem aufwärtsgerichteten Ausstrombereich vor (vgl. Abb. 4.44 a). Der Stromstörer, der für eine axiale Umlenkung der Primärströmung verantwortlich ist, zeigt ebenfalls Bereiche mit überdurchschnittlichen Dissipationswerten. Deutlich zeigen sich auch Bereiche mit Werten, die wesentlich unter dem Durchschnittswert liegen. Diese sind in der Region um die Rührwelle und besonders im Bereich des Reaktorbodens angesiedelt. In den radialen Ebenen (siehe Abb. 4.44 b) zeigt sich, dass ausgehend von äußerst geringen Dissipationswerten am Boden, überdurchschnittliche Werte auf den Rührblattradius und die darüberliegenden Bereiche konzentriert sind (vgl. Abb. 4.44 b).



Abbildung 4.44: Lokale Energiedissipation ε_{lok} bezogen auf die mittlere Energiedissipation $\overline{\varepsilon}$ im 1 L-Miniplantmaßstab. ($n = 400 \text{ min}^{-1}$, T = 25 °C, $\overline{\varepsilon} = 0.11 \text{ W kg}^{-1}$). (a) vertikale Ebene kollinear mit Stromstörer, (b) horizontale Ebenen.

Aus dem Vergleich zwischen dem 0,1L-Laborreaktor und dem 1L-Miniplantreaktor bezüglich der Strömungsfelder sowie der Kennzahlen des Rühr- und Mischprozesses sind folgende Erkenntnisse festzuhalten:

- Es bestehen erhebliche Unterschiede in den Strömungsfeldern beider Reaktoren. Während im 1 L-Miniplantreaktor die zu erwartende axiale Primärströmung vorliegt, ist im 0,1 L-Reaktor die axiale Komponente stark reduziert, sodass hier eine Radialströmung dominiert.
- Die Leistungskennwerte beider Reaktoren unterscheiden sich besonders im spezifischen Leistungseintrag. Entsprechend den Erwartungen für das eingesetzte Übertragungskriterium (w_u = idem) tritt ein Rückgang des volumenbezogenen spezifischen Leistungseintrags P_V auf. Dieser ist jedoch um 21 % größer als über das PENNY-Diagramm abgeschätzt.
- Der hohe spezifische Leistungseintrag im 0,1L-Laborreaktor ist ebenfalls in der Analyse der lokalen Energiedissipation bemerkbar. Die zu erwartende Mikromischung für den 0,1L-Laborreaktor ist in allen Reaktorbereichen als gut anzusehen. Im Gegensatz dazu zeigen sich im 1L-Miniplantreaktor deutliche Unterschiede bezüglich der Energiedissipation zwischen den rührblattnahen Bereichen sowie entfernten Bereichen (Behälterboden, Flüssigkeitsoberfläche).

In der Folge ist für die Partikelherstellung im 0,1L-Laborreaktor und im 1L-Miniplantreaktor bei den vorliegenden geometrischen Verhältnissen und unter Verwendung des Übetragungskriteriums $w_u = idem$ nicht mit vergleichbaren Prozessbedingungen zu rechnen. Vergleichbare mittlere Partikelgrößen sind somit ebenfalls nicht zu erwarten. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen diese Einschätzung. Da die Ursachen offensichtlich zum einen in der geometrischen Ähnlichkeit, zum anderen im gewählten Übertragungskriterium liegen, ist die Frage nach Maßnahmen zur Verbesserung der Vergleichbarkeit angezeigt.

Maßnahmen zur Verbesserung der Vergleichbarkeit

Ein möglicher Weg besteht in der Herstellung der geometrischen Ähnlichkeit des d_R/D -Verhältnisses durch konstruktive Veränderungen. Diese könnte zum einen auf Seiten des 0,1L-Laborreaktors erfolgen. Dafür wäre allerdings eine Sonderanfertigung eines Miniaturrührorgans mit $d_R = 20$ mm notwendig. Zum anderen könnte die Anpassung auch im 1L- und 5L-Miniplantmaßstab erfolgen, indem zwei Rührorgane mit entsprechend großem d_R/D -Verhältnis eingesetzt würden. Durch beide Vorgehensweisen wäre eine Vergleichbarkeit im d_R/D -Verhältnis vorstellbar.

Nicht zu vernachlässigen ist jedoch der Einfluss der Bewehrung auf den Leistungseintrag. Diese kann in Abhängigkeit von Anzahl und Dimension der Stromstörer um einen Faktor von bis zu 15 unterschiedlich sein.⁵⁸ Wie bereits in Kapitel 4.3.1.1 aufgezeigt, ist eine Anpassung der Bewehrung im 0,1 L-Laborreaktor technisch schwer umzusetzen. Eine konstruktive Veränderung des 1 L- und 5 L-Miniplantreaktors durch Entfernung der Bewehrung ist jedoch wenig zielführend, da diese aufgrund der im Vergleich zum 0,1 L-Laborreaktor weit weniger idealen Bedingungen in Bezug auf die Homogenisierung zwingend erforderlich ist.

So verbleibt als mögliche konstruktive Problemlösung lediglich die Anpassung des 0,1 L-Laborreaktors durch ein entsprechendes Miniaturrührorgan. Infolge der geringen Bewehrung ist zwar mit einem verringerten Leistungseintrag zu rechnen, dies hat jedoch in Bezug auf die Homogenisierung weit weniger gravierende Auswirkungen als die entsprechende Maßnahme im 1 L- und 5 L-Miniplantreaktor.

4.4.2 Numerische Untersuchungen zum Übertragungskriterium $P_V = idem$

Alternativ zur konstruktiven Anpassung der Reaktoren unter Beibehaltung des Übertragungskriteriums $w_u = idem$ besteht die Möglichkeit, eine Vergleichbarkeit der Prozesse durch Anwendung eines weiteren Übertragungskriteriums zu erreichen. Infrage kommt hier in erster Linie das Kriterium der "gleichen volumenbezogenen Rührleistung" $P_V = idem$. Hierzu wäre es notwendig, durch Einsatz von Methoden der numerischen Strömungsmechanik die Prozessbedingungen zu bestimmen, bei denen die volumenbezogenen Rührleistungen P_V (Gl. 4.2) übereinstimmen.

Dabei bietet die numerische Bestimmung den entscheidenden Vorteil, dass die Reaktorgeometrie als solche direkt in das Modell eingeht und sich damit eine konstruktive Anpassung der Reaktoren erübrigt. Daher ist es möglich, alternative Übertragungskriterien zunächst simulativ zu erproben und zu bewerten.

Diese Vorgehensweise wurde für den 0,1 L-Laborreaktor und unter Nutzung des alternativen Übertragungskriteriums $P_V = idem$ durchgeführt. Da, abgesehen vom Betriebspunkt bei der Drehzahl 667 min⁻¹, keine numerischen Ergebnisse vorlagen, wurden weitere numerische Berechnungen unter Variation der Drehzahl bei 25 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.45 dargestellt.



Abbildung 4.45: (a) volumenbezogene spezifische Rührleistung in Abhängigkeit der Drehzahl. Simulationsdaten (\bigcirc), Anpassungsfunktion (——) und ermittelte Drehzahl für Übereinstimmung $P_V = idem$. (\blacklozenge). (b) Ermittelter Abschnitt der Leistungscharakteristik Ne = f(Re).

In Abbildung 4.45 a ist der erwartete Anstieg der Rührleistung mit zunehmender Drehzahl deutlich erkennbar. Der nichtlineare Verlauf der Kenngröße wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch eine Potenzfunktion angenähert und die Drehzahl approximiert, bei der eine Übereinstimmung der volumenbezogenen Rührleistungen im 0,1 L- und 1 L-Reaktor ($P_V = idem$) gegeben war. Dies war bei 412 min⁻¹ zutreffend. Unter diesen Bedingungen konnte eine Validierung der Kenngrößen durch numerische Simulation erfolgen (siehe Abb. $4.45 a/\blacklozenge$). In Abbildung 4.45 a ist dem ermittelten Abschnitt der Leistungscharakteristik zu entnehmen, dass ein leichter Rückgang der Leistungskennzahl *Ne* bei zunehmender *Re*-Zahl bemerkbar ist. Daraus kann geschlossen werden, dass im 0,1 L-Laborreaktor kein vollständig turbulenter Strömungszustand vorliegt, da die *Ne*-Zahl andernfalls konstant sein müsste. Dies ist bei den vorliegenden *Re*-Zahlen einerseits aufgrund der geringen Bewehrung und anderseits auch aufgrund der geringen Reaktordimensionen nicht zu erwarten. Die ermittelten Kennwerte für den 0,1 L-Laborreaktor und den 1 L-Miniplantreaktor sind in Tabelle 4.14 gegenübergestellt.

Reaktor	<i>n /</i> min ⁻¹	Re	Ne	P_V / W m ⁻³	$\bar{arepsilon}$ / W kg ⁻¹
0,1 L-Laborreaktor	412	$3,7\cdot 10^3$	1,35	85,0	0,11
1 L-Miniplantreaktor	400	$1,0\cdot 10^4$	1,15	84,9	0,11

Tabelle 4.14: Berechnete Kenngrößen im 0,1 L- und 1 L-Maßstab für das Übertragungskriterium $P_V = idem$.

Die Tabelle 4.14 zeigt auf, dass eine gute Übereinstimmung für den konstant zu haltenden Wert P_V im 0,1L- und 1L-Maßstab vorliegt. Die numerische Strömungsberechnung konnte vorteilhaft zur Bestimmung der Prozessbedingungen im 0,1L-Laborreaktor eingesetzt werden, bei denen eine Übereinstimmung des Übertragungskriteriums mit dem 1L-Miniplantreaktor vorliegt. Der Nachteil der geringen experimentellen Zugänglichkeit des 0,1L-Labormaßstabs konnte auf diese Weise kompensiert werden. Die ermittelten Leistungskennzahlen lassen auf eine wesentliche Verbesserung der Vergleichbarkeit der Prozesse schließen (vgl. Tab. 4.14). Eine experimentelle Durchführung der Partikelherstellung mit entsprechend angepassten volumenbezogenen Rührleistungen wird dies mit hoher Wahrscheinlichkeit bestätigen.

Zusammenfassend kann bezüglich der numerischen Untersuchungsergebnisse zum Thema Übertragungskriterien und zum Thema Mischprozesse festgestellt werden:

- Der Vergleich von Strömungsfeldern und Kennwerten des Rühr- und Mischprozesses im 0,1 L-Laborreaktor und 1 L-Miniplantreaktor hat signifikante Abweichungen gezeigt.
- Insbesondere zeigt der 0,1 L-Laborreaktor im Vergleich zum 1 L-Miniplantreaktor einen stark erhöhten Leistungseintag aufgrund des hohen d_R/D -Verhältnisses und einer vorwiegend radialen Förderrichtung
- Damit war zu erklären, dass eine Vergleichbarkeit der ablaufenden Prozesse unter der vorliegenden geometrischen Ähnlichkeit der Reaktoren und in Kombination mit dem gewählten Übertragungskriterium (w_u = idem) nicht gegeben war.
- Nachdem eine Anpassung der geometrischen Ähnlichkeit, insbesondere für den 0,1 L-Laborreaktor, aus konstruktiven Gründen praktisch ausschied, konnte alternativ zur Anpassung der geometrischen Ähnlichkeit eine Anpassung auf Basis des Übertragungskriteriums "der gleichen volumenbezogenen Rührleistung" ($P_V = idem$) erreicht werden.
- Dies ist jedoch nur aufgrund der vorteilhaften Eigenschaft möglich, dass die Reaktorgeometrie

Teil der numerischen Modellbildung ist und sich so eine konstruktive Anpassung der geometrischen Ähnlichkeit erübrigt.

• Durch numerische Approximation konnten die Rührerdrehzahlen so bestimmt werden, dass eine Übereinstimmung der volumenbezogenen Rührleistungen des 0,1 L-Reaktors und 1 L-Reaktors entsprechend $P_V = idem$ gegeben war und somit mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Vergleichbarkeit der Prozesse besteht.

4.5 Partikelaufarbeitung im Miniplantmaßstab

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit war eine gezielte Kontrolle der charakteristischen Partikeleigenschaften von SiO_2 -Partikeln im Nanometermaßstab. Die mittlere Partikelgröße ist ein hervortretendes Merkmal. Ebenso wichtig ist die Partikelgrößenverteilung, die möglichst eng und monomodal sein sollte. Eine Aufarbeitung der hergestellten Partikel ist in der Regel unerlässlich. Zum einen werden so Reaktionskomponenten von dem Produkt getrennt, zum anderen wird dieses in ein geeignetes in der Regel wässriges Lagerungsmedium überführt.

Für die in Kapitel 4.3 beschriebenen Versuchsreihen war eine Aufarbeitung für weitere analytische Untersuchungen erforderlich, beispielsweise für REM-Aufnahmen. Die Aufarbeitung erfolgte hierbei im 20 mL-Maßstab durch Zentrifugation. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 aufgezeigt, ist bei vergrößertem Reaktionsvolumen, bei Einsatz der Zentrifugation mit Limitierungen bezüglich der Qualität der Aufarbeitung zu rechnen. Ebenso ist die Kapazität des in einem Durchgang aufarbeitbaren Suspensionsvolumens beschränkt, sodass eine Skalierung meist durch *numbering-up* erfolgt.

Im 20 mL-Maßstab ist eine Aufarbeitung von Bemusterungsproben für die weitere Analytik einfach durch Zentrifugation umzusetzen. Jedoch zeigen sich hier bereits erste Anzeichen einer Limitierung der Aufarbeitungsqualität. Dies ist beispielhaft in Abbildung 4.46 dargestellt. Aufgetragen ist jeweils die vor der Aufarbeitung im Reaktionsmedium und die nach der Aufarbeitung in Reinstwasser gemessene Partikelgrößenverteilung.



Abbildung 4.46: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen vor der Aufarbeitung (○) und nach der Aufarbeitung in Reinstwasser (○) durch Zentrifugation in Abhängigkeit der Partikelherstellungstemperatur von (a) 25 °C und (b) 60 °C.

Während für mittlere Partikelgrößen im oberen Nanometerbereich (siehe Abb.4.46 a) keine wesentliche Veränderung in Größe und Größenverteilung bemerkbar ist, zeigt sich in Abbildung 4.46 b mit kleineren Partikelgrößen eine andere Tendenz. Hier ist bereits eine wesentliche Veränderung der Verteilung mit einer um etwa 40 % erhöhten mittleren Partikelgröße zu verzeichnen. Dass es sich hierbei um einen systematischen Effekt handelt ist Abbildung 4.47 zu entnehmen. Aufgetragen ist, in Form eines Paritätsdiagramms die Partikelendgröße vor der Aufarbeitung im Reaktionsmedium $D_{\infty,RM}$ und nach der Aufarbeitung in Reinstwasser $D_{\infty,DSP}$.



Abbildung 4.47: Paritätsdiagramm der Partikelendgrößen vor der Aufarbeitung (Abszisse) und nach der Aufarbeitung in Reinstwasser (Ordinate) für sämtliche durchgeführten Experimente (Fehlerindikatoren größtenteils in Symbolgröße, Prozesstemperaturen: 25 °C ○/40 °C ○/60 °C ○).

Es wird deutlich, dass für mittlere Partikelgrößen unter 50 nm eine systematische Abweichung zu erhöhten Werten vorliegt. Da die Ursachen im Aufarbeitungsverfahren selbst begründet sind (vgl. S. 64), wurde als alternatives Aufarbeitungsverfahren für die Miniplant-Versuchsanlage die Querstromdiafiltation ausgewählt. Die technische Realisierung der direkt in die Versuchsanlage integrierten Aufarbeitungskomponente ist in Kapitel 4.2.1 beschrieben. In den folgenden Abschnitten stehen daher die experimentelle Validierung und Optimierung des Aufarbeitungsprozesses im Vordergrund. Begonnen wird mit der Auswahl geeigneter Membranen für die Aufarbeitung von SiO₂-Nanopartikeln im Miniplantmaßstab und der Charakterisierung des Querstrommoduls.

4.5.1 Membranauswahl und Charakterisierung des Querstrommoduls

Wegen der erforderlichen chemischen und thermischen Beständigkeit (siehe Kapitel 4.2.1) wurden keramische Materialien als Membranmaterial bevorzugt. Für die Trennaufgabe waren Trenngrenzen im Grenzbereich zwischen der Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF) erforderlich. Die wesentlichen Merkmale der ausgewählten Membranen sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst.

Bezeichnung $d_P / \mu m$ MWCO / kDaStützschichtTrennschichtM1-150 kDa-150 α -Al₂O₃ZrO₂M2-0,05 µm0,05- α -Al₂O₃TiO₂

 Tabelle 4.15: Zusammenstellung ausgewählter Membranen mit Trenngrenzen und Membranmaterialien.

Ausgewählt wurden zwei Membrantypen. Es handelt sich in beiden Fällen um asymmetrisch aufgebaute Membranen mit einer Stützschicht aus α -Al₂O₃ und einer aktiven Trennschicht aus TiO₂ bzw. ZrO₂. Die Geometrie entspricht einem Monokanal mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Länge von 500 mm. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, unterschieden sich die Membranen nur in den Trenngrenzen. Diese betrugen im unteren Bereich der MF 0,05 µm und im Größenbereich der UF 150 kDa. Einerseits ist bei einem größeren Porendurchmesser wie bei M2-0,05 µm von einem erhöhten Filtratstrom bei gleichem Transmembrandruck auszugehen, andererseits ist jedoch im Vergleich zum Membrantyp M1-150 kDa ein verringertes Rückhaltevermögen der Partikel zu erwarten. Eine verstärkte Deckschichtbildung ist ebenfalls denkbar.

Eine grundlegende Charakterisierung der ausgewählten Membranen erfolgte durch Ermittlung des Wasserwertes, auch als NWP-Wert bezeichnet, in der Versuchsanlage. Die Vorgehensweise ist in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Da das Suspensionsmittel der Partikel zum Großteil aus EtOH besteht, wurde für einen Membrantyp der Filtratstrom ebenfalls mit EtOH bestimmt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse ist in Abbildung 4.48 dargestellt.



Abbildung 4.48: (a) Filtratstrom in Abhängigkeit der transmembranen Druckdifferenz und des Fluids. (b) Wasserwert in Abhängigkeit der transmembranen Druckdifferenz. Balkenkennzeichnungen: M1-150 kDa (Reinstwasser/=, EtOH/=), M2-0,05 μm (Reinstwasser/=).

Der Abbildung 4.48 a ist zu entnehmen, dass der Filtratstrom für die Membran mit dem geringeren Porenduchmesser (M1-150 kDa/ \blacksquare) mit steigendem Transmembrandruck zunimmt. Eine ähnliche Tendenz ist für EtOH (M1-150 kDa/ \blacksquare) zu erkennen, jedoch ist der Absolutwert nur etwa halb so groß wie für Reinstwasser. Ursache sind unterschiedliche Stoffwerte, EtOH besitzt im Vergleich zu Reinstwasser eine höhere Viskosität aber auch eine geringere Dichte. Für den Membrantyp (M2-0,05 µm/ \blacksquare) ist der Filtratstrom, wie erwartet, generell höher und nahezu konstant. Abbildung 4.48 b ist zu entnehmen, dass der Membrantyp M1-150 kDa (\blacksquare) einen über den untersuchten Druckbereich konstanten Wert erreicht. Für Membrantyp M2-0,05 µm (\blacksquare) ist dieser zunächst mehr als doppelt so hoch, sinkt jedoch mit zunehmendem Transmembrandruck auf einen zum Membrantyp M1-150 kDa vergleichbaren Wert ab. Da für den Membrantyp M2-0,05 µm der gesteigerte Transmembrandruck nicht zu einer Erhöhung des Filtratstroms führt, ist dies, wie in Abbildung 4.48 b dargestellt, durch einen Rückgang des NWP-Wertes erkennbar.

Eine grundlegende Charakterisierung der Strömungsbedingungen im Membranmodul wurde entsprechend Kapitel 2.3.4 vorgenommen. Hierbei ergaben sich folgende charakteristische Kenngrößen:

- Eine maximale Überströmgeschwindigkeit von 3,5 m s⁻¹ bei 0,7 bar Transmembrandruck,
- eine minimale Überströmgeschwindigkeit von 2,2 m s⁻¹ bei 2 bar Transmembrandruck und
- Wandschubspannungen (Gl. 2.13) von 18 Pa bis 52 Pa in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit.

Ausgehend von dieser grundlegenden Charakterisierung der Strömungsbedingungen im Membranmodul erfolgte eine Validierung des im Rahmen der Miniplant-Versuchsanlage realisierten Aufarbeitungsverfahrens durch Querstromdiafiltration sowie die Optimierung des gesamten Aufarbeitungsprozesses.

4.5.2 Partikelaufarbeitung durch Querstromdiafiltration

Bestimmung der optimalen Trenngrenze

Für die Optimierung des Aufarbeitungsprozesses war die Entscheidung wichtig, welche Trenngrenze respektive welcher Membrantyp für die Aufarbeitung von SiO₂-Nanopartikeln zu bevorzugen ist. In der Versuchsanlage wurden hierzu zwei Aufarbeitungen im 1L-Maßstab durchgeführt. Die wesentlichen Versuchsmerkmale sind wie folgt zusammenzufassen:

- Mittlere Partikelgrößen der Partikelsuspensionen ~90 nm
- Massenkonzentrationen $\,{\sim}3,3\,g\,L^{-1}$
- Prozessschritt Kontinuierliche Diafiltration mit Reinstwasser

Eine Beschreibung der generellen Versuchsdurchführung ist in Kapitel 3.1.2 ausgeführt. Als Prozesstemperatur wurde grundsätzlich 25 °C vorgegeben. Der Leistungseintrag der Umwälzpumpe führte erwartungsgemäß zu einer Erhöhung der Mediumstemperatur. Diese konnte jedoch von der Doppelmantelkühlung des Reaktors ausreichend kompensiert werden, sodass die relative Temperaturerhöhung in der Regel nicht mehr als 5 K betrug.

In Abbildung 4.49 sind die Filtratströme und die angelegten Transmembrandrücke über der Prozesszeit vergleichend für beide Membrantypen dargestellt. Dieser ist zu entnehmen, dass zu Beginn bei beiden Membranen geringe Filtratströme auftreten, die bis 3,5 h Prozesszeit stetig ansteigen. Bis zum Ende des Aufarbeitungsprozesses bleibt der Filtratflux konstant hoch und für beide Membranen vergleichbar. In beiden Experimenten wurden, wie Abbildung 4.49 b zeigt, während des linearen Fluxanstiegs Variationen der transmembranen Druckdifferenz (Symbolmarkierungen: †,‡) vorgenommen und die Reaktion des Systems (siehe Abb. 4.49 a) verfolgt. In beiden Fällen konnte keine Verbesserung des Filtratstroms erzielt werden.



Abbildung 4.49: (a) Filtratströme in Abhängigkeit der Prozesszeit für die eingesetzten Membranen.
 (b) Eingestellte transmembrane Druckdifferenzen und periodische Variation (†, ‡) in Abhängigkeit der Prozesszeit für die eingesetzten Membranen. Membranbezeichnungen: M1-150 kDa(-------), M2-0,05 μm (---------).

Dies lässt den Schluss zu, dass sich beide Membranen während dieses Prozesszeitraums im deckschichtkontrollierten Bereich befanden. Der Vergleich beider Membranen zeigt weiter, dass die großporige Membran, wider Erwarten, einen geringeren Filtratstrom erzielt. Zu erklären ist dies durch eine verstärkte Deckschichtbildung, die vorzugsweise aus dem Feingutanteil der Partikelgrößenverteilung besteht.⁶⁴ Da sich dieser Feingutanteil in der Größenordung der Porengrößen befindet, ist eine Porenverblockung und somit eine zunehmend irreversible Deckschichtbildung denkbar. Im Gegensatz dazu ist das Risiko einer Porenverblockung bei der 150 kDa Membran vergleichsweise gering.

Erstes wesentliches Ergebnis beider Experimente war, dass in weniger als 5 h die Aufarbeitung von 1 L Partikelsupension aus dem alkoholischen Reaktionsmedium in ein weitgehend wässriges Medium erreicht werden konnte. Das Abfahren des Aufarbeitungsprozesses erfolgte, nachdem die vordefinierten Abbruchkriterien eines Leitfähigkeitswerts von ~20 μ S cm⁻¹ und eine Reduzierung des pH-Werts von 11 auf einen Wert von ~8 erfüllt waren.

Für die Beurteilung der Aufarbeitungsqualität ist jedoch, neben den physikalischen Eigenschaften des Suspensionsmittels, besonders der Erhalt der charakteristischen Partikeleigenschaften von Bedeutung. Hierzu wurden einerseits die Partikelgrößenverteilung vor und nach der Aufarbeitung mittels FODLS bestimmt, andererseits wurde eine REM-Aufnahme der Partikel nach der Aufarbeitung angefertigt. Eine Gegenüberstellung dieser Ergebnisse ist in Abbildung 4.50 dargestellt. Der Vergleich der Partikelgrößenverteilungen (siehe Abbildung 4.50 a,c) zeigt für beide Membranen eine Reduzierung der Feingutanteile und eine Erhöhung der Grobgutanteile. Zurückzuführen ist dies auf den bereits genannten bevorzugten Einbau des Feingutanteils in die Deckschicht aufgrund des Strömungsprofils in Wandnähe der Membran.⁶⁴



Abbildung 4.50: Gegenüberstellung von Partikelgrößenverteilungen vor (○) und nach der Aufarbeitung (○) sowie REM-Aufnahmen (Vergrößerung: 100 000-fach) der aufgearbeiteten Partikel für den Membrantyp: M1-150 kDa (a,b), M2-0,05 μm (c,d).

Die resultierende Erhöhung der mittleren Partikelgröße ist für beide Membranen im Rahmen der Messgenauigkeit, sodass die charakteristischen Partikeleigenschaften nahezu unverändert erhalten bleiben. In den REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.50 b,d) werden jedoch erhebliche Unterschiede in der Qualität der Aufarbeitung deutlich. Während in der REM-Aufnahme der 150 kDa-Membran (vgl. Abb. 4.50 b) aufgrund des Trocknungsprozesses Agglomerate von kolloidalen Partikeln erkennbar sind, zeigt sich für die 0,05 µm-Membran (siehe Abb. 4.50 b) eine deutliche Schlierenbildung und stark verklebte Partikel. Diese weisen eindeutig auf eine unzureichende Entfernung von Reaktionskomponenten aus der Suspension hin. Verklebungen entstehen vermutlich durch den Trocknungsprozess während der Probenpräparation für die REM-Aufnahmen. Diese sind daher in Lösung mittels FODLS nicht als Partikelagglomerate bestimmbar.

Zusammenfassend kann bezüglich der Trenngrenze festgehalten werden, dass der Membrantyp M1-150 kDa deutlich besser für die vorliegende Trennaufgabe geeignet ist.

Dafür sprechen:

- Der generell höhere Filtratfluss, der auf eine vergleichsweise geringere Deckschichtbildung schließen lässt, und
- eine anhand der REM-Aufnahmen erkennbar verbesserte Aufarbeitungsqualität.

In den weiteren Experimenten wurde daher ausschließlich der Membrantyp M1-150 kDa eingesetzt.

Auffällig war jedoch, dass der Filtratstrom in beiden Aufarbeitungsexperimenten stetig zunahm. Im Vergleich der Fluxraten für Reinstwasser und EtOH (siehe Abb. 4.48 a) wurde bereits deutlich, dass der zu erwartende Filtratstrom für das zum Großteil aus EtOH bestehende Suspensionsmedium ebenfalls gering sein würde. Die stetige Zunahme des Filtratstroms ist allein dadurch nicht zu erklären. Es ist zu vermuten, dass ein Zusammenhang zwischen der Zunahme des Filtratflux mit dem Aufarbeitungsfortschritt, genauer dem zunehmenden Reinstwasseranteil in der Supension, besteht. Daher wurde das Augenmerk in weiteren Aufarbeitungsexperimenten verstärkt auf die messtechnische Bestimmung des Aufarbeitungsfortschritts gelegt.

Bestimmung des Aufarbeitungsfortschritts

Für die Bestimmung des Aufarbeitungsfortschritts wurde erneut im 1L-Reaktormaßstab gearbeitet. Die Merkmale des Aufarbeitungsexperiments sind wie folgt:

- Mittlere Partikelgröße der Partikelsuspension 36,9 nm
- Massenkonzentration $3,34\,g\,L^{-1}$
- Prozessschritt Kontinuierliche Diafiltration mit Reinstwasser

Die generelle Versuchsdurchführung ist in Kapitel 3.1.2 beschrieben.

Zu Beginn wurde die transmembrane Druckdifferenz auf 0,75 bar eingestellt. Eine nachträgliche Justierung erfolgte nicht. Alle Veränderungen in der Druckdifferenz waren auf die sich im Membranmodul einstellenden Strömungsbedingungen zurückzuführen.

Von Interesse war zum einen die Entwicklung von Filtratstrom und Transmembrandruck, zum anderen die detaillierte Bestimmung des Aufarbeitungsfortschrittes. Hierfür erwies sich eine korrelierte Darstellung des Leitfähigkeits- und des pH-Wert-Verlaufs (siehe Abb. 4.51 a,b) als vorteilhaft.



Abbildung 4.51: (a) Filtratstrom (——) und transmembrane Druckdifferenz (——) in Abhängigkeit der Anzahl der Diafiltrations-Einheiten. (b) Leitfähigkeit (——) und pH-Wert (——) in Abhängigkeit der Anzahl der Diafiltrations-Einheiten. Markierungen: Austausch des Filtratauffangbehälters (†), Prozesszeitreferenzen (-----).

Statt der Prozesszeit wurde die Anzahl der Diafiltrations-Einheiten als Ordinate verwendet. Eine Diafiltrations-Einheit ist dann erreicht, wenn die Menge der zugeführten Waschlösung der ursprünglich vorgelegten Suspensionsmenge entspricht. Aufgrund sich verändernder Filtratströme ist der Zusammenhang mit der Prozesszeit nicht linear. Daher sind in Abbildung 4.51 a,b drei Bereiche markiert und die entsprechenden Prozesszeiten beziffert. Der Filtratstrom (Abb. 4.51 a) zeigt den erwarteten charakteristischen Verlauf, welcher aus den durchgeführten Aufarbeitungsexperimenten zur Membranauswahl bereits bekannt ist (vgl. Abb. 4.49). Für die markierten Bereiche I bis III erfolgt eine Charakterisierung und Diskussion der Ergebnisse.

Bereich I

Von Prozessbeginn bis etwa 1,3 h Prozesszeit, was einem etwa zweimaligen Austausch der Reaktormenge entspricht, steigt der Transmembrandruck um ~0,1 bar an. Der Filtratstrom sinkt zunächst leicht und steigt anschließend stetig. Es ist zu vermuten, dass der anfängliche Rückgang des Filtratstroms mit einer Ausbildung der dynamischen Deckschicht auf der Membran in Zusammenhang steht. Für die geringe aber stetige Zunahme des Flux sind Veränderungen der Mischungseigenschaften durch den zunehmenden Anteil an Reinstwasser denkbar. Zu erwarten sind hierbei ein Rückgang der Viskosität bei einer geringen Zunahme der Dichte. Hinweise darauf gibt das Leitfähigkeitsprofil (vgl. Abb. 4.51 b). Hier erfolgen etwa zwei Drittel des insgesamt gemessenen Leitfähigkeitsanstiegs. Ursache ist die Verschiebung des Gleichgewichts der Ionisationsreaktion des Ammoniaks (RGI. 3.1) zu einem höheren Dissoziationsgrad und somit zu einem vergrößerten Anteil an NH⁺₄- und OH⁻-Ionen.

Bereich II

Die Prozesszeit von 1,3h bis 2,5h, was etwa sechs Diafiltrations-Einheiten entspricht, ist geprägt von einem Anstieg des Filtratstroms um 124%. Die transmembrane Druckdifferenz geht hierbei asymptotisch auf einen konstanten Wert von 0,75 bar zurück. Für den Leitfähigkeitsverlauf ist der Durchgang eines Maximums zu verzeichnen. Der im Reaktionsmedium vorhandene Ammoniak ist hier vollständig dissoziiert und wird anschließend sukzessiv eluiert. Dies führt zu einem Absinken sowohl der Leitfähigkeit als auch des pH-Werts. Nach etwa sechs Diafiltrations-Einheiten ist die Kapazität des Diafiltratauffangbehälters erschöpft, sodass dieser gewechselt werden muss (siehe Abb. 4.51 †). Über die Prozessregelung wird das Filtratventil automatisiert geschlossen. Dabei bleiben die Prozessbedingungen erhalten. Die Leitfähigkeit steigt, aufgrund der temporär unterbundenen Zuführung von Reinstwasser leicht an. Nach Austausch des Filtratbehälters kann die Aufarbeitung fortgesetzt werden. Auf diese Weise ist eine Stabilität der Aufarbeitungsbedingungen auch über größere Prozesszeiträume gewährleistet.

Bereich III

Die Prozesszeit von 2,5 h bis zum Prozessabbruch bei 4,2 h, somit etwa 13 Diafiltrations-Einheiten, ist gekennzeichnet von einem konstant hohen Filtratstrom und einem gleichbleibenden Transmembrandruck. Nach etwa 12 Diafiltrations-Einheiten wurde ein weiteres Mal der Filtratbehälter gewechselt. Leitfähigkeit und pH-Wert nehmen asymptotisch ab. Der Prozessabbruch erfolgte bei einer Leitfähigkeit 22,0 µS cm⁻¹ und einem pH-Wert von 7,8.

Für eine weitere Beurteilung der Qualität der Aufarbeitung sind in Abbildung 4.52 die Partikelgrößenverteilungen und eine REM-Aufnahme der aufgearbeiteten Partikelcharge dargestellt.





Abbildung 4.52: Gegenüberstellung von Partikelgrößenverteilungen vor (O) und nach der Aufarbeitung (O) sowie REM-Aufnahmen (Vergrößerung: 250 000-fach) der aufgearbeiteten Partikelcharge.

Abbildung 4.52 a ist zu entnehmen, dass eine geringe Erhöhung des Grobgut- und Feingutanteils vorliegt. Die mittlere Partikelgröße von $36,9 \pm 0,5$ nm vor und $37,1 \pm 0,3$ nm nach der Aufarbeitung ist jedoch im Rahmen der Standardabweichung gleich. Zusätzlich lässt die REM-Aufnahme (siehe Abb. 4.52 b) auf eine gute Aufarbeitungsqualität schließen, da keine Anzeichen für Verunreinigungen erkennbar sind.

Für dieses Experiment wurde eine Abschätzung der Partikelverluste auf Basis der Massenkonzentration vorgenommen. Die Massenkonzentration betrug im Ausgangszustand 3,34 g L⁻¹, in der aufgearbeiteten Partikelcharge 2,79 g L⁻¹ und im Reinigungsschritt des Membranmoduls 0,4 g L⁻¹. Die Partikelverluste beliefen sich somit auf ~4,6 %. Nach der Aufarbeitung und Modulreinigung wurde der Wasserwert (NWP) erneut bestimmt. Der Leistungsabfall ist mit 6,1 % als gering zu bezeichnen.

Als Ergebnis zum Aufarbeitungsfortschritt ist festzuhalten:

- Durch die Prozessmesstechnik: Leitfähigkeits- und pH-Wert-Messung, ist eine detaillierte Bestimmung des Aufarbeitungsfortschritts erreichbar.
- Darüber hinaus ermöglichen es die Messdaten, Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Prozesse zu ziehen.

Bestimmung der optimalen transmembranen Druckdifferenz

Für die weitere Optimierung des Aufarbeitungsprozesses ist eine Abschätzung des membrankontrollierten Bereichs und dessen Übergang zum deckschichtkontrollierten Bereich wesentlich. Um den Einfluss des Transmembrandrucks unabhängig vom Aufarbeitungsprozess zu untersuchen, wurde in einem weiteren Experiment eine bereits aufgearbeitete Partikelcharge herangezogen. Zu diesem Zweck wurde die transmembrane Druckdifferenz im Bereich von 0,7 bar bis 2,0 bar in 0,2 bar-Schritten variiert und der Filtratflux bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.53 dargestellt.



Abbildung 4.53: Filtratstrom (-----) und transmembrane Druckdifferenz (------) in Abhängigkeit der Prozesszeit.

In Abbildung 4.53 zeigt sich, dass ab einer transmembranen Druckdifferenz von 1,4 bar keine Erhöhung, sondern ein zunehmender Rückgang des Filtratfluxes auftritt. Nach Lukert⁶⁴ ist dies ein Zeichen für eine kompressible Deckschicht. Durch kurzzeitige Regenerierung der Membran mit maximaler Überströmgeschwindigkeit (t = 16 min bis 25 min) konnten die Filtratströme bis 1,2 bar Transmembrandruck reproduziert werden. Dies weist darauf hin, dass der Prozess der Deckschichtbildung größtenteils reversibel ist.

Zusammenfassend ist zur transmembranen Druckdifferenz festzuhalten:

- Für den eingesetzten Membrantyp und Partikelsuspensionen ($\bar{x}_3 = 37,1 \pm 0,3$ nm, $\beta = 2,79$ g L⁻¹) ist ein Transmembrandruck von maximal 1,2 bar als geeignet anzusehen.
- Bei höheren Drücken erfolgt ein Übergang vom membrankontrollierten in den deckschichtkontrollierten Bereich.

Diese Feststellung korreliert mit der Tatsache, dass bei 1,4 bar die Überströmgeschwindigkeit mit etwa 2,9 m s⁻¹ unter den vom Hersteller empfohlenen Bereich sinkt. Mit abnehmender Überströmgeschwindigkeit verringert sich die deckschichtreduzierende Wirkung der Querströmung zunehmend.

In Bezug auf die Optimierung des Aufarbeitungsprozesses sind folgende wesentliche Erkenntnisse festzuhalten:

- Für eine hohe Aufarbeitungsqualität von SiO₂-Partikeln im Nanometermaßstab sind Membranen mit Trenngrenzen im Bereich der Ultrafiltration (~150 kDa MWCO) notwendig.
- Zu Prozessbeginn ist aufgrund niedriger Filtratströme mit geringen transmembranen Druckdifferenzen von ~0,75 bar zu arbeiten, um den Deckschichtaufbau zu minimieren.
- Mit zunehmender Veränderung der Stoffeigenschaften des Suspensionsmediums durch die Diafiltration, gekennzeichnet von einer signifikanten Zunahme der Leitfähigkeit bei gleichzeitigem Rückgang des pH-Wertes, ist bei unveränderten Prozessbedingungen mit einer zunehmenden Erholung des Filtratstroms zu rechnen.

- Mit Durchgang des Leitfähigkeitsmaximums, welches gleichzeitig die weitgehende Erholung des Filtratstromes markiert, ist eine Erhöhung der transmembranen Druckdifferenz auf bis zu 1,2 bar möglich. Dies mit dem Ziel einer Maximierung des Filtratfluxes, was gleichbedeutend mit einer Reduzierung der Prozesszeit ist.
- Die Beobachtbarkeit und detaillierte Analyse des Aufarbeitungsfortschritts ist durch die Prozessmesstechnik (Leitfähigkeit und pH-Wert) gegeben. Die Prozessmesstechnik ist darüber hinaus Basis und Voraussetzung für eine Automatisierung des Aufarbeitungsprozesses.

4.5.3 Vergleich von etablierter und realisierter Aufarbeitungsmethode

Ein Leistungs- und Qualitätsvergleich zwischen der im Rahmen dieser Arbeit realisierten Partikelaufarbeitung und der etablierten Aufarbeitungsmethode (Zentrifugation und Dialyse, vgl. Kap. 4.2.1) schließt die Untersuchungen zum Thema Partikelaufarbeitung ab.

Der durchgeführte Vergleich erfolgte unter drei Gesichtspunkten:

- 1. Dem Erhalt von charakteristischen Partikelmerkmalen. Hierfür wurde die mittlere Partikelgröße vor und nach der Aufarbeitung herangezogen.
- 2. Dem Bedarf an Waschflüssigkeit (Reinstwasser) für die Aufarbeitung.
- 3. Der erforderlichen Prozesszeit für den gesamten Aufarbeitungsprozess.

Als Vergleichsmaßstab wurde festgelegt:

- Aufarbeitung von 1L Partikelsuspension
- Bestimmung der benötigten Reinstwassermenge
- Die Prozesszeit bei vordefiniertem Aufarbeitungsfortschritt (Leitfähigkeit ≤ 20 µS cm⁻¹, pH-Wert ≤ 8).

Das Berechnungsschema für die etablierte Aufarbeitung stellt sich wie folgt dar:

- Gewöhnlich erfolgt nach der Zentrifugation eine Aufkonzentration, um das Prozessvolumen zu reduzieren. Veranschlagt wurde, dass die Partikelsuspension (1L) nach der Zentrifugation durch die anschließende Resuspendierung in Reinstwasser auf 3 × 0,1L konzentriert wird.
- Für die Prozesszeiten wurden auf Basis von Erfahrungswerten für die Zentrifugation 1 h, für die Resuspendierung durch Ultraschalleintrag und mechanische Behandlung 13 h angesetzt.
- Die Dialyse erfolgt diskontinuierlich im 0,1L-Maßstab mit jeweils 5L Waschlösung. Als Datenbasis wurden Untersuchungen in diesem Maßstab herangezogen.
- Für die Hochrechnung auf den Vergleichsmaßstab von 1L wurde für den Reinstwasserbedarf ein Faktor 3 angesetzt, da 3 x 0,1L dialysiert werden müssen. Der Reinstwasserbedarf für den definierten Aufarbeitungsfortschritt ist dabei nahezu vollständig der Dialyse zuzurechnen.
- Die benötigte Prozesszeit setzt sich dabei additiv aus der Zentrifugation, der Resuspendierung und der Dialyse zusammen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit implementierte Aufarbeitungsmethode durch Querstromdiafiltration wurden die in diesem Kapitel beschriebenen Aufarbeitungsexperimente herangezogen und bezüglich des Reinstwasserbedarfs sowie der Prozesszeit gemittelt. Die Ergebnisse des Vergleichs sind in Abbildung 4.54 zusammengefasst.



Abbildung 4.54: Vergleich der Aufarbeitungsmethoden Zentrifugation/Dialyse (○/■) und Querstromdiafiltration (○/■) bezüglich Partikelendgröße (a), Reinstwasserbedarf (b) und Prozesszeit (c).

Zunächst wird in Abbildung 4.54 a auf den Vergleich der Partikelendgrößen vor und nach der Aufarbeitung eingegangen. Für die Zentrifugation wurden die Ergebnisse aus Abbildung 4.47 als Datenbasis herangezogen.

Im Vergleich der Aufarbeitungsqualität wird deutlich, dass beide Methoden für Partikelgrößen im oberen Nanometerbereich vergleichbare Ergebnisse liefern. Im Bereich unter 50 nm zeigt die Zentrifugation jedoch deutliche Abweichungen von 10% und mehr. Im Gegensatz dazu weist die Querstromdiafiltration keine derartigen Veränderungen auf. Für den Partikelgrößenbereich von 20 nm und darunter lassen sich, auf Basis dieser Versuchsanordnung, jedoch keine verlässlichen Aussagen mehr ableiten. Hierfür wäre der Einsatz von Membranen mit deutlich geringerer Trenngrenze notwendig.

In Bezug auf den Bedarf an Reinstwasser (siehe Abb. 4.54b) ist der Unterschied zwischen der etablierten Zentrifugation bzw. Dialyse und der implementierten Querstromdiafiltration deutlich zu erkennen. Die erforderliche Menge ist bei der Querstromdiafiltration um 76 % geringer. Eine ebenfalls deutliche Tendenz ergibt sich in Abbildung 4.54 c für die Prozesszeit. Die Prozessdauer ist hier für die Querstromdiafiltration um 96 % geringer.

Eine Erklärung für diese deutlichen Unterschiede ist in den ablaufenden Prozessen begründet, auf denen die Aufarbeitung der Suspension beruht. Bei der Dialyse ist die treibende Kraft die Diffusion, welche durch Konzentrationsdifferenzen zwischen den durch eine semipermeable Membran getrennten Fluidbereichen entsteht. Wesentlich für den Strom über die Membran ist somit eine hohe Konzentrationsdifferenz. Diese wird jedoch nur periodisch durch Austausch der Waschflüssigkeit erzeugt. Da Diffusionsprozesse generell als langsam gelten, sind für eine Dialyse unter diesen Bedingungen verlängerte Prozesszeiten und ein erhöhter Reinstwasserbedarf zu erwarten.

Der maximal erreichbare Aufarbeitungsgrad ist bei der Dialyse hoch. Experimentell bestimmt wurde eine minimale Leitfähigkeit von $4,9 \pm 0,8 \,\mu\text{S cm}^{-1}$ und ein pH-Wert von $5,1 \pm 0,1$. Derartige Stoffwerte sind durch Querstromdiafiltration nicht wirtschaftlich zu erreichen. In diesem Zusammenhang ist jedoch fraglich, ob ein derart hoher Aufarbeitungsfortschritt sinnvoll und erforderlich ist.

Bei der kontinuierlichen Querstromdiafiltration wird die Aufarbeitung einerseits durch die kontinuierlich zugeführte Waschlösung, anderseits durch die Querströmung über der Membran gefördert. Die zugeführte Waschlösung resultiert in einer kontinuierlichen Verdünnung der Vorlage mit Reinstwasser. Die Querströmung ermöglicht dabei eine weitgehende Reduzierung der Deckschichtbildung bzw. Konzentrationspolarisation und stabilisiert so den Stoffstrom über die Membran. In der Folge können Partikelsuspensionen in vergleichsweise kurzen Prozesszeiten und mit geringem Reinstwasserbedarf aufgearbeitet werden.

Für die Aufarbeitung von Partikelsuspensionen im Nanometerbereich zeigt der durchgeführte Vergleich zwischen dem häufig eingesetzten, etablierten Verfahren Zentrifugation sowie Dialyse und dem realisierten Querstromdiafiltrationsverfahren erhebliche Vorteile für die Querstromdiafiltration und die Miniplant-Technik.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung und Aufarbeitung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln mit der Zielsetzung untersucht, eine detaillierte Analyse und weiterführende Optimierung der oben genannten Prozessabschnitte zu erreichen. Basis und Grundlage für diese verfahrenstechnischen Untersuchungen war die Entwicklung und Realisierung einer Forschungs- und Entwicklungsanlage im Miniplantmaßstab, die durch ihre konzeptionelle und apparative Ausstattung entsprechende Messund Analysemöglichkeiten bereitstellen konnte.

Die Arbeit umfasst hierbei drei Schwerpunkte:

- Die Entwicklung und Realisierung der Forschungs- und Entwicklungsanlage im Miniplantmaßstab.
- Die experimentelle Untersuchung des Partikelherstellungs- und -aufarbeitungsprozesses unter Nutzung der realisierten Miniplant-Versuchsanlage und dem Ziel einer Optimierung der genannten Prozesse in unterschiedlichen Reaktormaßstäben.
- Die vertiefende numerische Untersuchung und Überprüfung der experimentell erzielten Ergebnisse zur Maßstabsübertragung und zu Leistungskennwerten.

Ergebnisse der Anlagenrealisierung

Die realisierte Forschungs- und Entwicklungsanlage ist ein modular aufgebautes Doppel-Reaktorsystem mit Dosiereinrichtung. Die Voraussetzungen für detaillierte Prozessbeobachtungs-, Analyseund Optimierungsmöglichkeiten wurden durch die Integration leistungsfähiger *in-line*-Messtechnik geschaffen.

Ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit und somit Prozess- und Qualitätssicherheit der Partikelherstellung ist das Ergebnis einer weitgehenden Automatisierung der Prozessabläufe durch die realisierte Prozessleittechnik. Diese übernimmt in Kombination mit der überlagerten LabVIEW-Prozessregelung sowohl die *in-line*-Messdatenerfassung als auch die *on-line*-Messdatenanalyse und Datenverarbeitung.

Durch erfolgreiche Integration eines miniaturisierten Querstromdiafiltrationssystems in die Versuchsanlage wurde prozesstechnisch ein unterbrechungsfreier Wechsel zwischen der Partikelherstellung und der Partikelaufarbeitung erreicht. Gleichzeitig wurde durch Mehrfachnutzung der vorhandenen Messtechnik die Möglichkeit zur Prozessbeobachtung, -analyse und -optimierung des Aufarbeitungsprozesses geschaffen.

Die wesentliche konzeptionelle und konstruktive Aufgabe bestand hierbei in der apparativen und prozesstechnischen Integration eines miniaturisierten Querstromdiafiltrationsmoduls in die Forschungsund Entwicklungsanlage.

Ergebnisse der Partikelherstellung

Die Partikelherstellung erfolgte vergleichend in drei Reaktionsmaßstäben, dem 0,1 L-Labormaßstab und den Miniplantmaßstäben von 1 L und 5 L sowie bei Reaktionstemperaturen von 25 °C, 40 °C und 60 °C.

Differenziertere Betrachtungen zu den Hauptreaktionen auf Basis von Leitfähigkeitsmessungen des Reaktionsmediums sowie zur Bruttoreaktionsgeschwindigkeit auf Basis des Partikelwachstums sind Ergebnis einer detaillierten Analyse der Reaktionskinetik.

Durch Integration eines *in-line*-fähigen Messgeräts auf Basis der dynamischen Lichtstreuung war es möglich, mittels einer eigens entwickelten Analyseroutine Partikelgröße und -größenverteilung direkt im Reaktor der Versuchsanlage zu ermitteln.

Die in den Reaktoren hergestellten SiO₂-Nanopartikel zeichneten sich ausnahmslos durch eine hohe Sphärizität, sehr enge Größenverteilung und hohe kolloidale Stabilität aus.

Das erreichte hohe Maß an Prozesskontrolle zeigte sich besonders in der Steuerbarkeit der Partikelgröße im Zielgrößenbereich von 20 nm bis 100 nm sowie in der geringen *batch-to-batch*-Variation. Anhand der Partikelwachstumsdaten konnte eine wesentliche Reduzierung der Prozesszeiten in allen gewählten Prozesstemperaturen nachgewiesen werden.

Des Weiteren flossen die reaktionskinetischen Ergebnisse der Prozessanalyse unter anderem in ein vereinfachtes Reaktionsmodell ein, welches sich zur Approximation von Konzentrations-Zeit-Verläufen messtechnisch schwer zugänglicher Komponenten der Partikelherstellung eignet, insbesondere des Partikelwachstums sowie der zu erwartenden Partikelendgröße.

Ergebnisse zur Maßstabsübertragung

Experimentelle Untersuchung

Für den untersuchten Partikelherstellungsprozess konnte im Übertragungsschritt vom 1 L- zum 5 L-Miniplantreaktor, aufgrund der ausgesprochen guten Vergleichbarkeit der Partikelendgrößen und der Prozessabläufe, das eingesetzte Übertragungskriterium der "gleichen Rührerumfangsgeschwindigkeit" $(w_u = idem)$ validiert werden.

In Untersuchungen zur Dosierposition im Reaktor konnte gezeigt werden, dass der Dosierpunkt wesentlichen Einfluss auf den Prozess und somit auf die Partikelbildung hat. Im Bereich der Fällung und Kristallisation ist dies hinreichend bekannt, für die SiO₂-Partikelherstellung nach dem Sol-Gel-Prozess hingegen blieb dies bisher weitgehend unbeachtet.

Für die Maßstabsübertragung des Partikelherstellungsprozesses aus dem 0,1L-Labormaßstab in den 1L-Miniplantmaßstab wurde deutlich, dass keine Vergleichbarkeit der Prozesse bestand. Daher lag die Vermutung nahe, dass Unterschiede in den Einbauten ursächlich für die Differenzen in den Strömungsverhältnissen der Reaktoren sind. Dies wurde numerisch-simulativ tiefergehend untersucht.

Numerische Untersuchungen

In einem Vergleich der Strömungsfelder sowie Kennzahlen des Rühr- und Mischprozesses der Reaktoren, ermittelt auf Basis numerischer Strömungssimulation, konnten signifikante Unterschiede festgestellt und im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Reaktoreinbauten zurückgeführt werden.

Alternativ zur Anpassung der geometrischen Ähnlichkeit, die für den 0,1L-Laborreaktor aus konstruktiven Gründen praktisch ausschied, konnte auf Basis des Übertragungskriteriums der "gleichen volumenbezogenen Rührleistung" ($P_V = idem$) und unter Anwendung der numerischen Strömungsmechanik die Bestimmung vergleichbarer Prozessbedingungen erreicht werden. Dabei war entscheidend, dass die Reaktorgeometrie Teil der numerischen Modellbildung ist und eine konstruktive Anpassung daher nicht mehr zwingend notwendig war.

Ergebnisse der Partikelaufarbeitung

Während die Querstromdiafiltration in weiten Anwendungsfeldern der Fest-Flüssig-Trennung zum Stand der Technik zählt, ist deren Einsatz für die Aufarbeitung von Nanopartikeln weit weniger verbreitet.

Ergebnis der durchgeführten experimentellen Prozessanalyse und -optimierung ist eine effiziente Aufarbeitungsstrategie für (Nano-)Partikelsuspensionen im Miniplantmaßstab und ein unterbrechungsfreier Wechsel zwischen Partikelherstellung und -aufarbeitung.

Ein Leistungs- und Qualitätsvergleich zwischen der herkömmlichen Aufarbeitungsmethode (Zentrifugation/Dialyse) und der realisierten Methode weist für die Querstromdiafiltration wesentliche Vorteile in der Prozesszeit, im Reinstwasserbedarf und im Erhalt der charakteristischen Partikelmerkmale auf.

5.2 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde schwerpunktmäßig die Herstellung und Aufarbeitung von SiO₂-Nanopartikeln untersucht und optimiert. Die hergestellten anorganischen SiO₂-Partikel-Kerne bieten die Möglichkeit, durch gezielte Funktionalisierung der Partikel-Schale sogenannte Kern-Schale-Nanopartikel zu erzeugen. Für die Untersuchung der Schalen-Funktionalisierung müsste die bislang in der Miniplant-Versuchsanlage vorhandene Messtechnik durch Integration einer *in-line*-fähigen Fourier transformierten Infrarotspektroskopie (FTIR) erweitert werden, um erfolgreich für die detaillierte Analyse und Optimierung von Schalen-Funktionalisierungen eingesetzt werden zu können.

Dagegen hat sich die bereits integrierte und automatisierte *in-line*-fähige FODLS-Analytik hervorragend zur Analyse der Dynamik von Partikelwachstumsprozessen bewährt. Interessante Zielprozesse sind daher Fällungen und Kristallisationen auf der anorganischen Seite sowie Polymerisationen auf der organischen Seite. Speziell für die Analyse und Optimierung von Emulsionspolymerisationen ist der Einsatz der Forschungs- und Entwicklungsanlage mit den integrierten messtechnischen Möglichkeiten geeignet.

Eine Weiterentwicklung der in dieser Arbeit erstellten strömungsmechanischen Reaktormodelle mit dem Ziel einer modellhaften Beschreibung des Partikelherstellungsprozesses erscheint lohnenswert. Eine Approximation der durch Partikelbildung, Partikelwachstum, Agglomeration und Desagglomeration geprägten Partikelgrößenverteilung erfolgt für gewöhnlich durch Populationsbilanzen. Die in dieser Arbeit ermittelten kinetischen Daten können dabei in die Modellbildung einfließen. In der Vergangenheit waren derartige numerische Berechnungen auf vorwiegend "kleine Geometrien" beschränkt. Es gibt bereits erste Arbeiten, die sich mit der Modellierung von Fällungskristallisationen in vollständigen Reaktorgeometrien befassen.¹⁵⁰

Anhang A

A.1 Verwendete Chemikalien

Tabe	elle	A.1:	Auf	listung	der	verwend	leten	Chen	nikal	lien.
------	------	------	-----	---------	-----	---------	-------	------	-------	-------

Stoffbezeichung	Reinheit	CAS-Nr.	Bezugsquelle/Hersteller
Ammoniumhydroxid (NH ₄ OH) Ethanol (EtOH), vergällt,	$\geq 25 \%$ $\geq 98 \%$	1336-21-6 64-17-5	Sigma-Aldrich, Taufkirchen Sigma-Aldrich, Taufkirchen
mit 2-butanon (MEK) Tetraethylorthosilicat (TEOS)	> 99 %	78-10-4	ABCR, Karlsruhe

A.2 Stoffdaten

Tabelle A.2: Temperaturabhängigkeit von Viskosität und Brechungsindex des Reaktionsmediums
(vgl. Tab. 3.1) für die FODLS-Analytik.

T / °C	η / mPa s	RI
20	1,493	1,364
25	1,334	1,362
30	1,196	1,361
40	0,973	1,356
50	0,802	1,352
60	0,668	1,347
65	0,613	1,346

Für die numerischen Berechnungen (vgl. Kap. 4.4) wurde der experimentell bestimmte Verlauf der Mischviskosität durch die Korrelationsgleichung

$$ln\eta = A + B/T + CT + D(T)^{2} + E(T)^{3}$$
(A.1)

über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angenähert. Die Form der Gleichung (Gl. A.1) ist dem VDI-Wärmeatlas entnommen.¹²⁰ Die Koeffizientenwerte sind in Tabelle A.3 aufgeführt.
Tabelle A.3: Ermittelte Koeffizienten für die Korrelationsgleichung (Gl. A.1) der Mischviskosität.

 $\begin{array}{rrrr} A & -19,28 \\ B & 2615 \\ C & 0,01876 \\ D & -1,912 \cdot 10^{-5} \\ E & 0 \end{array}$

Verwendet wurde die Korrelationsgleichung (Gl. A.1) mit den ermittelten Koeffizienten (Tab. A.3) bei den durchgeführten numerischen Berechnungen zur temperaturabhängigen Approximation des nicht idealen Verhaltens der Mischviskosität.

A.3 Modellkonstanten

 Tabelle A.4:
 Verwendete Modellkonstanten f
 ür die Approximation der temperaturabh
 ängigen Geschwindigkeitskonstanten der Hauptreaktionen nach Modellgleichung (Gl. 4.8).

	A/s^{-1}	E_a / kJ mol ⁻¹	α	β
Hydrolysereaktion	4,7	28,3	1,267	0,971
Kondensationsreaktion	492,2	34,3	1,196	0,785

γ / nm ${\rm K}^{\text{-}1}$	$7,77 \cdot 10^{-5}$
ψ	4112

A.4 Variation des numerischen Berechnungsgitters

Tabelle A.6: Werteverlauf der Ne-Kennzahl in Abhängigkeit der Elementanzahl des numerischenBerechnungsgitters für den 0,1 L- und 1 L-Reaktor.

Reaktor	Rechengitter	G1	G2	G3	G4
0,1 L-Labor-	Elementanzahl	242295	455097	762951	10003042
reaktor	<i>Ne</i> -Kennzahl	1,46	1,35	1,31	1,29
1 L-Miniplant-	Elementanzahl	202572	1030344	1404946	2054435
reaktor	<i>Ne</i> -Kennzahl	1,09	1,00	1,02	1,02

Literaturverzeichnis

- Nano-Initiative Action Plan 2010; Bundesministerium f
 ür Bildung und Forschung (BMBF), 2010.
- [2] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62–69.
- [3] Söhnel, O.; Garside, J. *Precipitation, Basic Principles And Industrial Applications*; Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
- [4] Mersmann, A., Ed. Crystallization technology handbook; Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1995.
- [5] Mullin, J. W. Crystallization; Butterworth-Heinemann, 1993.
- [6] Campelj, S.; Makovec, D.; Drofenik, M. Functionalization of magnetic nanoparticles with 3-aminopropyl silane. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2009, 321, 1346–1350.
- [7] Kobayashi, Y.; Saeki, S.; Yoshida, M.; Nagao, D.; Konno, M. Synthesis of spherical submicronsized magnetite/silica nanocomposite particles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2008, 45, 35–41.
- [8] Nann, T.; Mulvaney, P. Single quantum dots in spherical silica particles. Angewandte Chemie - International Edition 2004, 43, 5393–5396.
- [9] Kaetzel, U.; Bedrich, R.; Stintz, M.; Ketzmerick, R.; Gottschalk-Gaudig, T.; Barthel, H. Dynamic light scattering for the characterization of polydisperse fractal systems: I. Simulation of the diffusional behavior. *Particle & Particle Systems Characterization* 2008, 25, 9–18.
- [10] Kaetzel, U.; Vorbau, M.; Stintz, M.; Gottschalk-Gaudig, T.; Barthel, H. Dynamic light scattering for the characterization of polydisperse fractal systems: II. Relation between structure and DLS results. *Particle & Particle Systems Characterization* 2008, 25, 19–30.
- [11] Schlomach, J.; Kind, M. Investigations on the semi-batch precipitation of silica. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, 277, 316–326.
- [12] Giaume, D.; Poggi, M.; Casanova, D.; Mialon, G.; Lahlil, K.; Alexandrou, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. Organic functionalization of luminescent oxide nanoparticles toward their application as biological probes. *Langmuir* 2008, *24*, 11018–11026.

- [13] Kecht, J.; Schlossbauer, A.; Bein, T. Selective functionalization of the outer and inner surfaces in mesoporous silica nanoparticles. *Chemistry of Materials* 2008, 20, 7207–7214.
- [14] Pasternack, R. M.; Amy, S. R.; Chabal, Y. J. Attachment of 3-(amino-propyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: Dependence on solution temperature. *Langmuir* 2008, 24, 12963– 12971.
- [15] Rahman, I. A.; Jafarzadeh, M.; Sipaut, C. S. Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using gamma-aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Ceramics International* 2009, 35, 1883–1888.
- [16] Schiestel, T.; Brunner, H.; Tovar, G. Controlled surface functionalization of silica nanospheres by covalent conjugation reactions and preparation of high density streptavidin nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2004, *4*, 504–511.
- [17] Vandenberg, E. T.; Bertilsson, L.; Liedberg, B.; Uvdal, K.; Erlandsson, R.; Elwing, H.; Lundstrom, I. Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon-oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, *147*, 103–118.
- [18] Brinker, C.; Scherer, G. Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing; Academic Press, Boston, 1990.
- [19] Dörfler, H.-D. Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme; Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2002.
- [20] Iler, R. The Chemistry of Silica; Wiley, New York, 1979.
- [21] Kolbe, G. Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure. Ph.D. thesis, Friedich-Schiller-Universität Jena, 1956.
- [22] Bogush, G. H.; Zukoski IV, C. F. Uniform silica particle-precipitation an aggregative growthmodel. *Journal of Colloid and Interface Science* 1991, 142, 19–34.
- [23] Bogush, G. H.; Zukoski IV, C. F. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 1991, 142, 1–18.
- [24] Giesche, H. Synthesis of monodispersed silica powders I. particle properties and reactionkinetics. Journal of the European Ceramic Society 1994, 14, 189–204.
- [25] Tan, C.; Bowen, B.; Epstein, N. Production of monodisperse colloidal silica spheres effect of temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 1987, 118, 290–293.
- [26] Boukari, H.; Lin, J.; Harris, M. Small-angle x-ray scattering study of the formation of colloidal silica particles from alkoxides: Primary particles or not? *Journal of Colloid and Interface Science* 1997, 194, 311–318.

- [27] Boukari, H.; Long, G.; Harris, M. Polydispersity during the formation and growth of the Stober silica particles from small-angle x-ray scattering measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* 2000, 229, 129–139.
- [28] Green, D.; Jayasundara, S.; Lam, Y.; Harris, M. Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles - NMR and SAXS investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2003, 315, 166–179.
- [29] Green, D.; Lin, J.; Lam, Y.; Hu, M.; Schaefer, D.; Harris, M. Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, 266, 346–358.
- [30] Tobler, D. J.; Shaw, S.; Benning, L. G. Quantification of initial steps of nucleation and growth of silica nanoparticles: An in-situ SAXS and DLS study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2009, 17, 5377–5393.
- [31] Bailey, J.; Mecartney, M. Formation of colloidal silica particles from alkoxides. Colloids and Surfaces 1992, 63, 151–161.
- [32] Lee, K.; Look, J.; Harris, M.; McCormick, A. Assessing extreme models of the Stober synthesis using transients under a range of initial composition. *Journal of Colloid and Interface Science* 1997, 194, 78–88.
- [33] Vanblaaderen, A.; Vangeest, J.; Vrij, A. Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes - particle formation and growth-mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 1992, 154, 481–501.
- [34] Harris, M.; Brunson, R.; Byers, C. The base-catalyzed-hydrolysis and condensation-reactions of dilute and concentrated teos solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1990, 121, 397–403.
- [35] Matsoukas, T.; Gulari, E. Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate. *Journal Of Colloid And Interface Science* 1988, 124, 252–261.
- [36] Chen, S.; Dong, P.; Yang, G.; Yang, J. Kinetics of formation of monodisperse colloidal silica particles through the hydrolysis and condensation of tetraethylorthosilicate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1996, *35*, 4487–4493.
- [37] Matsoukas, T.; Gulari, E. Monomer-addition growth with a slow initiation step a growthmodel for silica particles from alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 1989, 132, 13–21.
- [38] Matsoukas, T.; Gulari, E. Self-sharpening distributions revisited polydispersity in growth by monomer addition. *Journal of Colloid and Interface Science* 1991, 145, 557–562.
- [39] Sugimoto, T. Monodispersed Particles; Elsevier Science B.V., 2001.

- [40] Sugimoto, T. Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science 2007, 309, 106–118.
- [41] Lamer, V.; Dinegar, R. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society* 1950, 72, 4847–4854.
- [42] Nishimori, H.; Tatsumisago, M.; Minami, T. Growth mechanism of large monodispersed silica particles prepared from tetraethoxysilane in the presence of sodium dodecyl sulfate. *Journal* of Sol-Gel Science and Technology 1997, 9, 25–31.
- [43] Bogush, G. H. Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988, 104, 95.
- [44] Zukoski, C.; Look, J.; Bogush, G. In *Colloid Chemistry of Silica*; Bergna, H., Ed.; Advances In Chemistry Series; American Chemical Society, 1994; Vol. 234; pp 451–465.
- [45] Philipse, A. Quantitative aspects of the growth of (charged) silica spheres. Colloid and Polymer Science 1988, 266, 1174–1180.
- [46] Giesche, H. Synthesis of monodispersed silica powders II. controlled growth reaction and continuous production process. *Journal of the European Ceramic Society* **1994**, *14*, 205–214.
- [47] Chen, S.; Dong, P.; Yang, G.; Yang, J. Characteristic aspects of formation of new particles during the growth of monosize silica seeds. *Journal of Colloid and Interface Science* 1996, 180, 237–241.
- [48] Chen, S.; Dong, P.; Yang, G. The size dependence of growth rate of monodisperse silica particles from tetraalkoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *189*, 268– 272.
- [49] Chen, S.; Dong, P.; Yang, G.; Yang, J. TEM examination and mechanism of the formation of monosize colloidal silica spheres. *Journal of Inorganic Materials* 1998, 13, 368–374.
- [50] Nagao, D.; Satoh, T.; Konno, M. A generalized model for describing particle formation in the synthesis of monodisperse oxide particles based on the hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate. *Journal of Colloid and Interface Science* 2000, 232, 102–110.
- [51] Nagao, D.; Kon, Y.; Satoh, T.; Konno, M. Electrostatic interactions in formation of particles from tetraethyl orthosilicate. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 2000, *33*, 468–473.
- [52] Nagao, D.; Osuzu, H.; Yamada, A.; Mine, E.; Kobayashi, Y.; Konno, M. Particle formation in the hydrolysis of tetraethyl orthosilicate in pH buffer solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, 279, 143–149.
- [53] Rosenholm, J. B.; Mika, L. In Handbook of Surface and Colloid Chemistry; Birdi, K. S., Ed.; CRC Press, Boca Raton, New York, Washington D.C., 2002; Chapter 8, pp 437–506.

- [54] Sadasivan, S.; Dubey, A.; Li, Y.; Rasmussen, D. Alcoholic solvent effect on silica synthesis -NMR and DLS investigation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, *12*, 5–14.
- [55] Ogihara, T.; Iizuka, M.; Yanagawa, T.; Ogata, N.; Yosida, K. Continuous reactor system of monosized colloidal particles. *Journal of Materials Science* 1992, 27, 55–62.
- [56] Park, S.; Kim, K.; Kim, H. Synthesis of monodisperse SiO2 and TiO2 nanoparticles using semibatch reactor and comparison of parameters effecting particle size and particle size distribution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2000, *6*, 365–371.
- [57] Nozawa, K.; Gailhanou, H. Smart Control of Monodisperse Stober Silica Particles: Effect fo Reactant Addition Rate on Growth Process. *Langmuir* 2005, 21, 1516–1523.
- [58] Vorlesungsmanuskript, Grundlagen der Mischtechnik; Institut f
 ür Mechanische Verfahrenstechnik, Universit
 ät Stuttgart, 2010.
- [59] Kraume, M. Mischen und Rühren, Grundlagen und moderne Verfahren; Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [60] DIN 28131:1992, Rührer und Stromstörer für Rührbehälter; Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- [61] Stieß, M. Mechanische Verfahrenstechnik Partikeltechnologie 1; Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2009.
- [62] Zlokanik, M. *Scale-up, Modellübertragung in der Verfahrenstechnik*; Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [63] Melin, T.; Rautenbach, R. Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung; Springer, Berlin, 2007.
- [64] Luckert, K., Ed. Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung; Vulkan; Essen, 2004.
- [65] Berndt, R. Membrane filtration for the separation of coarse and colloid dispersing material system. *Chemie Ingenieur Technik* 2007, 79, 1809–1820.
- [66] Lonsdale, H. The growth of membrane technology. *Journal of Membrane Science* **1982**, *10*, 81–181.
- [67] Limayem, I.; Charcosset, C.; Fessi, H. Purification of nanoparticle suspensions by a concentration/diafiltration process. Separation and Purification Technology 2004, 38, 1–9.
- [68] Sweeney, S.; Woehrle, G.; Hutchison, J. Rapid purification and size separation of gold nanoparticles via diafiltration. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128, 3190–3197.
- [69] Tishchenko, G.; Hilke, R.; Albrecht, W.; Schauer, J.; Luetzow, K.; Pientka, Z.; Bleha, M. Ultrafiltration and microfiltration membranes in latex purification by diafiltration with suction. Separation and Purification Technology 2003, 30, 57–68.

- [70] Kim, S.; Marion, M.; Jeong, B.-H.; Hoek, E. M. V. Crossflow membrane filtration of interacting nanoparticle suspensions. *Journal of Membrane Science* 2006, 284, 361–372.
- [71] Singh, G.; Song, L. Experimental correlations of pH and ionic strength effects on the colloidal fouling potential of silica nanoparticles in crossflow ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 2007, 303, 112–118.
- [72] Huisman, I. H.; Tragardh, G.; Tragardh, C. Particle transport in crossflow microfiltration ii. effects of particle-particle interactions. *Chemical Engineering Science* **1999**, *54*, 281–289.
- [73] Jonsson, A.; Jonsson, B. Colloidal fouling during ultrafiltration. Separation Science and Technology 1996, 31, 2611–2620.
- [74] Huisman, I.; Johansson, D.; Tragardh, G.; Tragardh, C. Design of a crossflow microfiltration unit for studies of flux and particle transport. *Chemical Engineering Research & Design* 1997, 75, 508–512.
- [75] Gress, D.; Hartmann, H.; Kaibel, G.; Seid, B. Use of mathematical simulation and miniplant techniques in process-development. *Chemie Ingenieur Technik* **1979**, *51*, 601–611.
- [76] Robbins, L. Miniplant concept. Chemical Engineering Progress 1979, 75, 45-48.
- [77] Deibele, L.; Dohrn, R. Miniplant-Technik in der Prozessindustrie; Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [78] Buschulte, T.; Heinemann, F. Efficient process-development by combining process simulation and miniplant technique. *Chemie Ingenieur Technik* **1995**, *67*, 718–723.
- [79] Steude, H.; Deibele, L.; Schroter, J. Miniplant engineering Selected examples of equipment design. *Chemie Ingenieur Technik* **1997**, *69*, 623.
- [80] Behr, A.; Brehme, V.; Ewers, C.; Gron, H.; Kimmel, T.; Kuppers, S.; Symietz, I. New developments in chemical engineering for the production of drug substances. *Chemie Ingenieur Technik* 2003, 75, 417–427.
- [81] Behr, A.; Ebbers, W.; Wiese, N. Miniplants A contribution to inherent safety? Chemie Ingenieur Technik 2000, 72, 1157–1166.
- [82] Vogel, G. H. Verfahrensentwicklung; Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [83] Berendsen, W. R.; Samorski, M. Use and potential of the integrated miniplant technology for enzyme catalysis. *Chemie Ingenieur Technik* 2006, 78, 1013–1021.
- [84] Vorlesungsmanuskript, Modellbildung und Simulation von Strömungsvorgängen; Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 2006.
- [85] Jones, W.; Launder, B. Prediction of laminarization with a 2-equation model of turbulence. International Journal of Heat and Mass Transfer **1972**, *15*, 301–314.

- [86] Launder, B. E.; Spalding, D. B. The numerical computation of turbulent flows. Computational Methods in Applied Mechanical Engineering 1974, 3, 269–289.
- [87] Gatski, T. B.; Hussaini, M. Y.; Lumley, J. L. Simulation and Modeling of Turbulent Flows; Oxford University Press, 1996.
- [88] Anderson, J. D. Computational Fluid Dynamics: The Basics with Applications; McGraw Hill Inernational Editions, 1995.
- [89] Wang, X.-D.; Shen, Z.-X.; Sang, T.; Cheng, X.-B.; Li, M.-F.; Chen, L.-Y.; Wang, Z.-S. Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethylorthosilicate. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, 341, 23–29.
- [90] DIN ISO 13321:2004, Partikelgrößenanalyse Photonenkorrelationsspektroskopie (ISO 13321:1996); Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- [91] Born, M. Optik; 3. Aufl., 2. Nachdr.; Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1985.
- [92] Mie, G. Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal solutions. Annalen der Physik 1908, 330, 377–445.
- [93] Berne, B.; Pecora, R. Dynamic light scattering; Wiley, New York, 1976.
- [94] Bremer, L.; Deriemaeker, L.; Finsy, R.; Gelade, E.; Joosten, J. Fiber Optic Dynamic Light-Scattering, Neither Homodyne Nor Heterodyne. *Langmuir* 1993, *9*, 2008–2014.
- [95] Stieber, F.; Richtering, W. Fiber-optic-dynamic-light-scattering and two-color-crosscorrelation studies of turbid, concentrated, sterically stabilized polystyrene latex. *Langmuir* 1995, 11, 4724–4727.
- [96] Trainer, M. N.; Freud, P. J.; Leonardo, E. M. High-concentration submicron particle size distribution by dynamic light scattering. *Amer. Lab.* **1992**, *24*, 34–38.
- [97] Wiese, H.; Horn, D. Single-mode fibers in fiberoptic quasi-elastic light-scattering a study of the dynamics of concentrated latex dispersions. *Journal of Chemical Physics* 1991, *94*, 6429–6443.
- [98] Schmitz, K. S. An introduction to dynamic light scattering by macromolecules; Academic Press, Boston, 1990.
- [99] Schätzel, K. In Dynamic light scattering; Brown, W., Ed.; Calendron Press, Oxford, 1993; pp 76–158.
- [100] Frisken, B. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data. *Applied Optics* **2001**, *40*, 4087–4091.
- [101] Pusey, P. N.; Koppel, D. E.; Schaefer, D. W. Intensity fluctuation spectroscopy of laser tight scattered by solutions of spherical viruses. *Biochemistry* 1974, 13, 952–960.

- [102] Koppel, D. E. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy
 method of cumulants. *Journal of Chemical Physics* 1972, *57*, 4814–4820.
- [103] Provencer, S. CONTIN: A general purpose constrained regularization programm for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Computer Physics Communications* **1982**, *27*, 229.
- [104] Provencer, S. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications* **1982**, *27*, 213–227.
- [105] Rasteiro, M. G.; Lemos, C. C.; Vasquez, A. Nanoparticle characterization by PCS: The analysis of bimodal distributions. *Particulate Science and Technology* 2008, 26, 413–437.
- [106] Ruf, H. Data accuracy and resolution in particle sizing by dynamic light-scattering. Advances in Colloid and Interface Science 1993, 46, 333–342.
- [107] Zhu, X.; Shen, J.; Liu, W.; Sun, X.; Wang, Y. Nonnegative least-squares truncated singular value decomposition to particle size distribution inversion from dynamic light scattering data. *Applied Optics* 2010, 49, 6591–6596.
- [108] Freud, P. J. Nanoparticle sizing. Dynamic light scattering analysis in the frequency spectrum mode; Microtrac, Inc. Application Note SL-AN-14 Rev B, 2007.
- [109] Trainer, M. N.; Wilcock, W. L.; Ence, B. M. Method and apparatus for measuring small particle size distributions. US Patent No. 5094532, 1992.
- [110] Skoog, D. A.; Leary, J. J. Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen; Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
- [111] Müller, R. H. Zetapotential und Partikelbeladung in der Laborpraxis; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1996.
- [112] Hochschulkurs Emulgiertechnik, Emulgieren in Theorie und Praxis; Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik, Technische Hochschule Karlsruhe, 2008.
- [113] Bedienungsanleitung: Prozessor Viskositätsmeßsystem LAUDA PVS 1. LAUDA GMBH & CO KG, 2001.
- [114] Wedler, G. Lehrbuch der physikalischen Chemie, 4th ed.; Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [115] Wright, M. R. Introduction to chemical kinetics; Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [116] Logan, S. L. Grundlagen der chemischen Kinetik; Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1997.
- [117] Schechter, I. Error-compensated kinetic determinations by detecting the intermediate product in successive reactions, without prior knowledge of reaction constants. *Analytical Chemistry* 1991, 63, 1303–1307.

- [118] Deglon, D. A.; Meyer, C. J. CFD modelling of stirred tanks: Numerical considerations. *Minerals Engineering* 2006, 19, 1059–1068.
- [119] Ding, J.; Wang, X.; Zhou, X.-F.; Ren, N.-Q.; Guo, W.-Q. CFD optimization of continuous stirred-tank (CSTR) reactor for biohydrogen production. *Bioresource Technology* 2010, 101, 7005–7013.
- [120] VDI-Wärmeatlas; Springer, Berlin, 2006; Vol. 10.
- [121] Brucato, A.; Ciofalo, M.; Grisafi, F.; Micale, G. Numerical prediction of flow fields in baffled stirred vessels: A comparison of alternative modelling approaches. *Chemical Engineering Science* 1998, 53, 3653–3684.
- [122] Sommerfeld, M.; Decker, S. State of the art and future trends in CFD simulation of stirred vessel hydrodynamics. *Chemical Engineering & Technology* 2004, 27, 215–224.
- [123] ANSYS Inc., ANSYS CFX-Solver Modeling Guide; 2009.
- [124] Luo, J.; Gosman, A.; Issa, R.; Middleton, J.; Fitzgerald, M. Full flow-field computation of mixing in baffled stirred vessels. *Chemical Engineering Research & Design* 1993, 71, 342– 344.
- [125] Menter, F. R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal 1994, 32, 1598–1605.
- [126] ANSYS Inc., ANSYS CFX Solver Theory Guide; 2009.
- [127] Menter, F. R. Review of the shear-stress transport turbulence model experience from an industrial perspective. *International Journal of Computational Fluid Dynamics* 2009, 23, 305– 316.
- [128] HWS Labortechnik, http://www.hws-mainz.de, 10.02.2011.
- [129] QVF Prozesstechnik, http://www.qvf.de, 10.02.2011.
- [130] HiTec Zang, http://www.hitec-zang.de, 11.02.2010.
- [131] Liepe, F. Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 4; VCH, Weinheim, 1988.
- [132] Wallisch, M. Konzeption, Aufbau und Integration eines vollautomatischen Dosiersystems in eine Miniplant-Anlage zur Herstellung von Nanopartikeln; Diplomarbeit, Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 2008.
- [133] The Mathworks, Matlab Statistics Toolbox 7, Users Guide. 2010.
- [134] DIN EN ISO 10628:2001-03, *Fließbildschemata für verfahrenstechnische Anlagen*; Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

- [135] NAMUR, Arbeitskreis 2.4, NA 27, Anforderungen an die Prozeßleittechnik in der verfahrenstechnischen Forschung und Entwicklung. 1996,
- [136] Gose, T.; Weber, A.; Tovar, G.; Hirth, T. In Virutelle Instrumente in der Praxis 2010; Rahman, J., Heinze, R., Eds.; VDE Verlag Berlin, Offenbach, 2010; Chapter Einsatz von LabVIEW zur Prozesssteuerung und Online-Prozessanalyse in der Nanopartikeltechnologie, pp 17–21.
- [137] Hopcroft, J. E.; Ullman, J. *Einführung in die Automatentheorie, formale Sprachen und Komplexitätstheorie*; Addison-Wesley, Bonn, München, 1990.
- [138] DIN ISO 9276-1, Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen Teil 1: Grafische Darstellung (ISO 9276-1:1998); Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- [139] Lindberg, R.; Sundholm, G.; Pettersen, B.; Sjoblom, J.; Friberg, S. Multivariate analysis of the size dependence of monodisperse silica particles prepared according to the sol-gel technique. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, *123*, 549–560.
- [140] Levenberg, K. A Method of the solution of certain problems in least squares. Quarterly Applied Mathematics 1944, 2, 164–168.
- [141] Marquardt, D. An algorithm for least-square estimation of nonlinear parameters. *SIAM Journal* of Applied Mathematics **1963**, *11*, 431–441.
- [142] Angerhöfer, M. Untersuchungen zur Kinetik der Fällungskristallisation von Bariumsulfat. Ph.D. thesis, Technische Universität München, 1994.
- [143] Cheng, W.; Li, Z. Nucleation kinetics of nesquehonite (MgCO3 3H2O) in the MgCl2-Na2CO3 system. Journal of Crystal Growth 2010, 312, 1563–1571.
- [144] Dormand, J. R.; J, P. P. A family of embedded runge-kutta formulae. Journal of Computational and Applied Mathematics 1980, 6, 19–26.
- [145] Mersmann, A.; Angerhofer, M.; Franke, J. Controlled precipitation. Chemical Engineering & Technology 1994, 17, 1–9.
- [146] Franke, J.; Mersmann, A. The influence of the operational conditions on the precipitation process. *Chemical Engineering Science* 1995, *50*, 1737–1753.
- [147] Zauner, R.; Jones, A. Mixing effects on product particle characteristics from semi-batch crystal precipitation. *Chemical Engineering Research & Design* 2000, 78, 894–902.
- [148] Geisler, R.; Mersmann, A.; Voit, H. Macromixing And Micromixing In Stirred Tanks. Chemie Ingenieur Technik 1988, 60, 947–955.
- [149] Panneerselvam, P.; Savithri, S. CFD modeling of gas-liquid-solid mechanically agitated condctor. *Chemical Engineering Research and Design* 2008, 161–175.
- [150] Moguel, L. F.; Muhr, H.; Dietz, A.; Plasari, E. CFD simulation of barium carbonate precipitation in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Research & Design* 2010, 88, 1206–1216.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und lediglich unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe.

Tho-as Jose

Stuttgart, den 12.12.2011

Der Herstellungsprozess von Siliziumdioxid-Nanopartikeln sowie deren Aufarbeitung durch Querstromdiafiltration wurden in einer eigens dafür konzipierten und realisierten Versuchsanlage im Miniplant-Maßstab mittels in-line Prozessmesstechnik analysiert und optimiert. Weitere Schwerpunkte der Arbeit sind die experimentelle Untersuchung der Maßstabsübertragung sowie deren Betrachtung durch numerische Strömungssimulation.

