

Kristaller für absatzweise und kontinuierliche Prozesse

Die Rührtechnik ist der Schlüssel zu einem robusten Prozess

Die Kristallisation als verfahrenstechnische Grundoperation ist in der Prozessindustrie von überragender Bedeutung. Sie wird zur Herstellung und Aufreinigung von Feststoffen in zahlreichen Prozessen der Chemie, der Pharmazie oder in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Der Einsatz von auf den Prozess angepasster Rührtechnik ist dabei der Schlüssel zum Erreichen der gewünschten Produkteigenschaften.



Wolfgang Keller,
Ekato



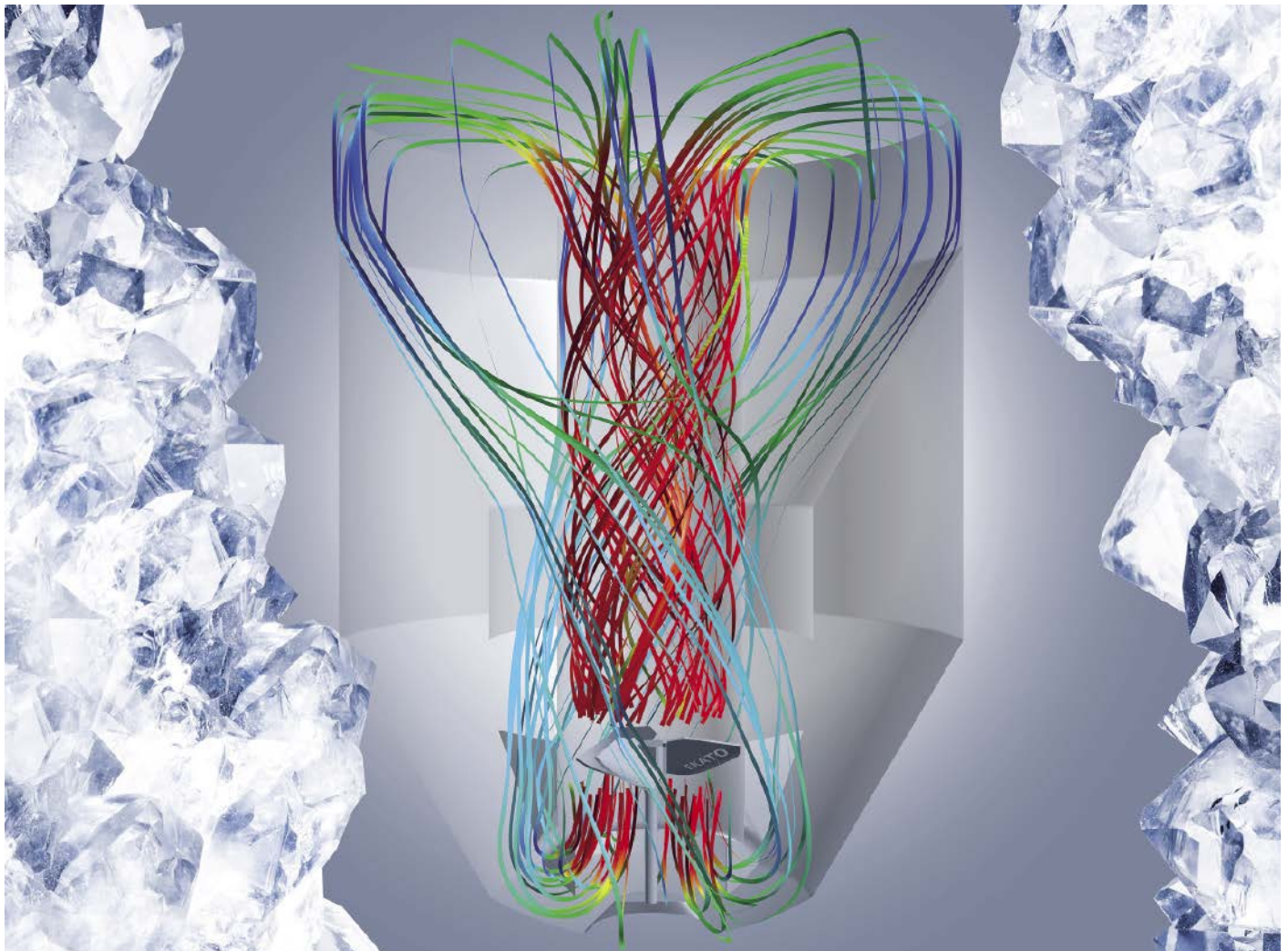
Steffen Knapp,
Ekato



Bernd Nienhaus,
Ekato

Die Kristallisation einer Lösung kann durch Veränderung von Temperatur oder Gelöststoffkonzentration initiiert werden. Dies kann im Allgemeinen durch Abkühlen oder Verdampfen

des Lösungsmittels, aber auch durch Zugabe eines Antisolvents oder Zugabe einer neuen Komponente wie bei der Fällung oder der Reaktionskristallisation ausgelöst werden. Die



Verfahrensvarianten wie auch die apparativen Prozesslösungen sind stark von den Eigenschaften des Stoffsystems abhängig und dementsprechend vielfältig.

Für eine erfolgreiche Kristallisation muss das bestgeeignete Verfahren und damit die Methode zur Überschreitung der Löslichkeit, also der Generierung einer möglichst kontrollierbaren Überlöslichkeit oder Übersättigung festgelegt werden.

Ein hilfreiches Tool zur Verfahrensauswahl ist die Löslichkeitskurve, welche die Konzentration des gelösten Feststoffs über der Temperatur darstellt. In Abhängigkeit des Temperatureinflusses auf die Gelöststoffkonzentration wird zur Kristallisation Kühlung oder Verdampfung gewählt, oder eine Kombination von beidem durch Anlegen von Vakuum.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der metastabile Bereich, begrenzt durch Löslichkeitskurve und Überlöslichkeitskurve (Abb. 1). An der Überlöslichkeitskurve kommt es im Übersättigungsbereich zur spontanen primären Keimbildung. Die Breite des metastabilen Bereichs ist ein Indikator dafür wie empfindlich die Lösung auf Übersättigung reagiert. Grundsätzlich gilt, je mehr Übersättigung möglich ist, desto besser kann man die Kristallisation kontrollieren. Die Kristallisation kann sich durch Scherung, an Fremdstoffen wie Verunreinigungen aber auch an der Behälterwand

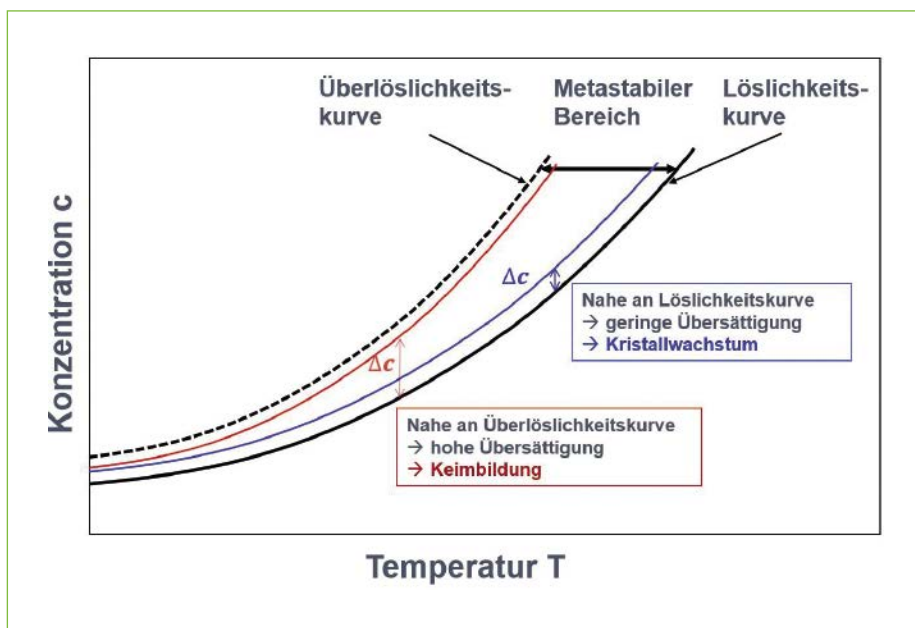


Abb. 1: Löslichkeitskurve und metastabiler Bereich

oder Einbauten oder durch Einbringung von Impfkristallen initiieren. Innerhalb des metastabilen Bereichs laufen meist alle drei Formen parallel ab. Ist der Grad der Übersättigung zu groß, dominiert die Keimbildung das Kristallwachstum deutlich, der Prozess wird unkontrollierbar. Dieser Effekt kann zu einer breiten

Partikelgrößenverteilung bei gleichzeitig übermäßigem Feinanteil führen.

Je nach Stoffsystem bedarf es der Aufklärung weiterer signifikanter Parameter wie Keimbildungs- und Kristallwachstumskinetik, maximaler lokaler Energieeintrag oder Option zur Impfung der Kristallisation, welche meist durch



Abb. 2: 3-I-Kristallisationsapparat im Labor

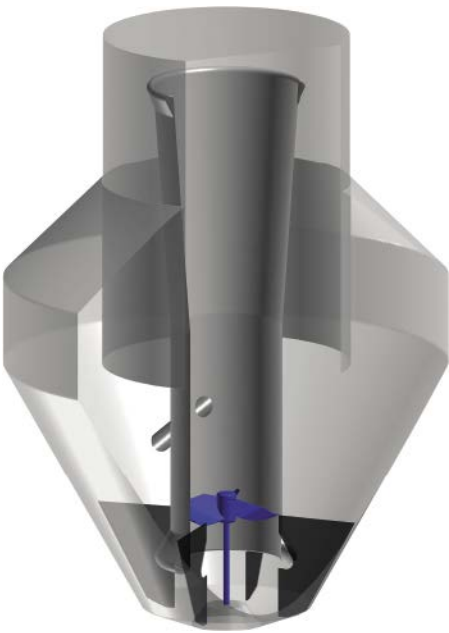


Abb. 3: Modernes Design eines Leitrohrkristaller Typ DTB mit Ekato Torusjet (in blau)



Abb. 4: Ekato Endfoil gegen Anbackungen im Behälterboden

Experimente im geometrisch ähnlichen Ver- suchsmaßstab ermittelt werden.

Somit ist ein wichtiger Aspekt der Prozess- führung die Kontrolle der Übersättigung. Durch Einstellen des Betriebspunktes im metastabilen Bereich nahe der Löslichkeitskurve wird das Kristallwachstum gegenüber der primären Keimbildung gefördert.

Die Bestimmung von Löslichkeit und me- tastabilem Bereich ist eine elementare Unter- suchung bei der Verfahrensentwicklung eines Kristallisationsprozesses. Im Labor können diese Werte durch wiederholtes Aufheizen und Abkühlen bei verschiedenen Stoffkonzentrationen durchgeführt werden.

Mit einer Trübungssonde lassen sich die Punkte der Löslichkeitskurve und der Überlös- lichkeitskurve schnell und präzise bestimmen. Da die Überlöslichkeitskurve ein kinetischer Parameter und damit von der Abkühlungsge- schwindigkeit abhängig ist, sollten mindestens zwei Kühlgradienten untersucht werden.

Abbildung 2 zeigt einen Versuchsstand im 3-Liter-Maßstab. Im Vergleich zu kleineren Auf- bauten gestattet dieses Equipment neben Varia- tion von Druck und Temperatur und deren Raten auch die Variation von Behältergeometrie, Rühr- rergeometrie und Drehzahl und somit eine er- weiterte Untersuchung der Zielgrößen Produkt- reinheit, Ausbeute oder Kristallgrößenverteilung.

Rührtechnische Anforderungen

Bei der Kristallisation entstehen Feststoffe, welche in einer rührtechnischen Auslegung be- rücksichtigt werden müssen. Somit kommt der Grundrühraufgabe Suspendieren als kritischer Erfolgsfaktor für jeden Kristallisationsprozess

eine große Bedeutung zu. Weiterhin wird eine gute Homogenität im gesamten Füllvolumen gefordert, um bspw. gleichmäßige Wachs- tumsbedingungen der Kristalle im gesamten Flüssigkeitsvolumen sicher zu stellen. Je nach Art des Kristallisationsmechanismus sind auch der Wärmeübergang sowie die Erneuerung der Flüssigkeitsoberfläche relevant.

Neben diesen rührtechnisch gut zu beschrei- benden Aufgaben kommen weitere Effekte wie Krustenbildung oder Ablagerungen hinzu. Diese sind schwieriger zu beschreiben aber in der Regel durch die rührtechnische Auslegung beeinflussbar. Daher muss der Auswahl eines geeigneten Rührsystems besondere Aufmerk- samkeit geschenkt werden. Ein systematischer Ansatz besteht in der Klärung der signifikanten Prozessparameter und – daraus abgeleitet – der dominierenden Rühraufgaben. Ausgehend von diesen Überlegungen besteht die Heraus- forderung darin, eine geeignete Kombination von Behälter, Rührwerk, strömungsführenden Einbauten, Dosier- und Entnahmestellen zu entwickeln. Eine zusätzliche Herausforderung stellt das Scale-Up des Kristallisationsprozes- ses in den Betriebsmaßstab dar.

Mischen in Batch-Kristallisationen

Die Batchkristallisation ist einer der am weites- ten verbreiteten Prozessschritte bei der Herstel- lung von Fein- und Spezialchemikalien sowie von pharmazeutischen Wirkstoffen. Hier lässt sich durch den Einsatz effizienterer Rührsysteme sehr häufig ein Vorteil im Hinblick auf Ausbeuten, Batchzeiten oder Produktqualität erzielen.

Zunehmende Bedeutung gewinnen auch Kristallisationsschritte im Verlauf von

Bioprozessen, etwa bei der Herstellung bio- basierter Monomere sowie auch beim Kunst- stoffrecycling.

Die Batch-Kristallisation wird häufig zur Um- kristallisation oder Reinigung von Spezialche- mikalien, Zwischenprodukten oder Wirkstof- fen angewendet. In kleinen bis mittelgroßen Behältern (ca. 1–30 m³) werden verschiedene Produkte kristallisiert, typischerweise in Mehr- zweckanlagen. Vorzugsweise wird bei dieser Art von Verfahren eine Fällung oder eine Kühl- ungskristallisation angewendet.

Ein in einer Mehrzweckanlage eingesetz- ter Batchkristaller sowie das dazugehörige Mischsystem müssen daher flexibel einsetzbar sein. Solch ein flexibles Setup sollte vornehm- lich so ausgelegt sein, dass hohe wandna- he Strömungsgeschwindigkeiten einen guten Wärmeübergang gewährleisten und möglichen Ablagerungen entgegenwirken. Dazu muss der Aufbau für ein ausreichendes Suspendieren der Kristallmasse geeignet sein. Darüber hin- aus sollte die Anlage für unterschiedliche Füll- stände im Behälter und eventuell auch für sehr unterschiedliche Viskositätsbereiche oder Fest- stoffkonzentrationen das gewünschte Prozess- ergebnis liefern.

Gerade bei einer Fällung oder Antisolvent- kristallisation ist eine kurze Mischzeit von he- rausragender Bedeutung, da Keimbildungs- und Wachstumsprozesse im Vergleich zu einer klassischen Kühlungskristallisation sehr schnell ablaufen. Hier kann sich eine schlechte Durch- mischung oder auch das mangelhafte Einmischen eines Reaktionspartners oder eines An- tisolvents nachteilig auf die Produktqualität auswirken.

Klassische Batchkristallisationen sind bezüglich der Betriebsparameter hoch dynamisch. Hier zeigt sich klar ein Vorteil eines kontinuierlichen Kristallisationsverfahrens: Durch konstante Betriebsparameter für Druck und Temperatur und einer guten Durchmischung und damit einer Minimierung von Temperatur- und Konzentrationsgradienten werden konstante Übersättigungsbedingungen und damit konstante Produktqualitäten begünstigt.

Mischen in kontinuierlicher Kristallisation

Für große Produktionsmengen werden Leitrohrkristaller zur Herstellung und Aufreinigung von anorganischen Salzen wie Pottasche oder Ammoniumsulfat eingesetzt, die klassisch als Düngemittel Verwendung finden. Auch in der Zuckerindustrie oder in der Produktion von Zuckerersatzstoffen ist dieses Apparatekonzept verbreitet. Ein zunehmend wachsender Markt, neben der Produktion von Zuckerersatzstoffen, ist die Produktion von Batterierohstoffen, insbesondere von hochreinen Lithium-, Nickel- und Kobaltsalzen.

In kontinuierlichen Kristallisatoren wird die Übersättigung überwiegend durch Vakuum oder Verdampfung erzeugt. Die größten kommerziellen Anlagen werden zum Herstellen von Düngemitteln oder Batteriegrundstoffen, also meist anorganischen Salzen, oder zur Produktion organischer Großprodukte, wie z.B. Terephthalsäure eingesetzt.

Die Rühraufgaben unterscheiden sich im Detail stark vom Batchbetrieb. Kontinuierlich laufende Kristaller müssen bei hoher Produktausbeute eine konstante Produktqualität liefern. Dies bedeutet in den meisten Fällen eine definierte Reinheit verbunden mit einer konstanten Partikelgrößenverteilung, hier sind grobkörnige Kristalle erwünscht. Ist die Qualität des Kristallisationsproduktes robust und konstant, so können auch die nachfolgenden Prozessschritte, meist Fest-Flüssig-Trennung und Trocknung, reibungslos betrieben werden.

Beim Design und beim Scale-up eines kontinuierlichen Kristallers ist das Erreichen eines kontrollierten Suspendierzustandes grundlegend für den Prozess Erfolg. Gleichzeitig muss ein hoher lokaler Energieeintrag vermieden werden, da Kristalle zerstört werden können und die Bildung von Feinkorn verhindert werden muss. Darüber hinaus werden konstant stationäre Bedingungen und die Produktqualität auch durch eine wohlüberlegte Positionierung von Zu- und Entnahmestellen beeinflusst.

Für einen stabilen Betrieb eines Kontinkristallers ist daher ein hocheffizientes und produkt-sensitives Rührsystem sorgfältig auszuwählen. Es muss so ausgelegt sein, dass es zu den entsprechenden Mischaufgaben des Prozesses passt. Dabei muss in der Regel die Wellenleistung möglichst effizient in Suspendierleistung

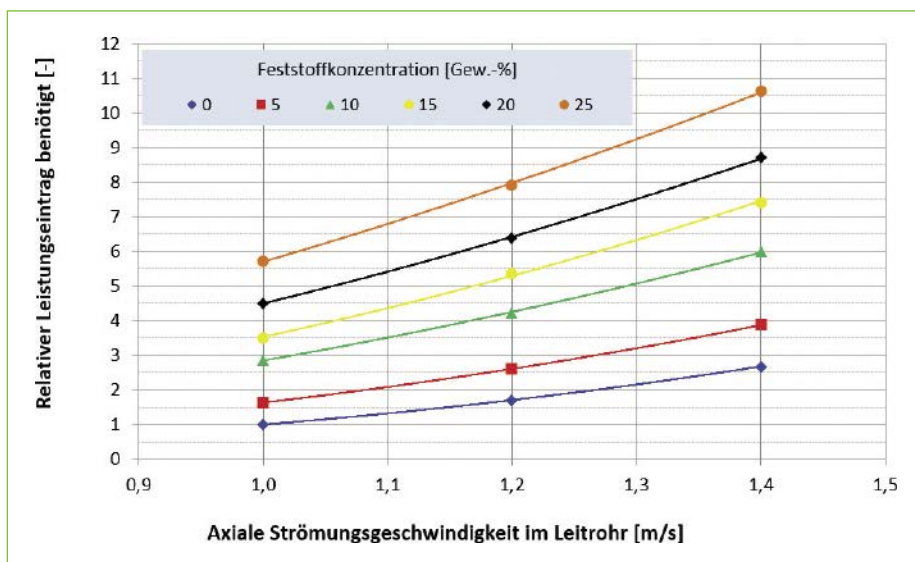


Abb. 5: Einfluss der Feststoffkonzentration auf den benötigten Leistungseintrag zum Erreichen einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit oder Umpumpmenge im Leitrohr

umgesetzt werden. Damit einhergehend gefährdet jede Totzone, d.h. jede potenzielle Feststoffablagerung oder Krustenbildung, den Dauerbetrieb und die Produktqualität.

Bei gerührten Systemen haben sich zwei Hauptsysteme durchgesetzt. Zum einen der Rührkessel mit vorwiegend axial fördernden Rührsystemen, zum anderen – in erster Linie für die Massenkristallisation – der Leitrohrapparat (Draft Tube Baffled-Kristaller, DTB) mit Axialpumpe (Abb. 3).

Neues Rührorgan gegen Krustenbildung in einer Verdampfungskristallisationskaskade

Die Lösung von Suspendieraufgaben mit konventioneller Rührtechnik, d.h. sogenannten offenen Systemen, sind in der Literatur gut beschrieben und können für die meisten Stoffsysteme sicher ausgelegt werden. Häufig verwendete Modelle betrachten die Sinkleistung der Gesamtheit aller Partikel im Behälter. Diese wird mit Hilfe der Dichtedifferenz Feststoff/Flüssigkeit, der Partikelgröße, der Viskosität der Flüssigkeit und der Feststoffkonzentration ermittelt. Solche offenen Systeme finden bspw. in der Kristallisation von Terephthalsäure in einer Kaskade von gerührten Behältern Anwendung. Das treibende Gefälle für die Kristallisation ist die Reduzierung des Druckes über die Kaskade. Um eventuelle Störungen in der gesamten Anlage auffangen zu können, dienen die Behälter in der Kaskade auch als Pufferbehälter, d.h. sie werden im Normalbetrieb bei einem niedrigen Füllstand betrieben. Durch diese wechselnden Füllstände aber auch durch normale Oberflächenbewegung kann es zu Anbackungen an der Phasengrenzfläche kommen. Werden diese Anbackungen zu groß oder instabil können sich diese ablösen und in die Flüssigkeit fallen. So kann es im schlimmsten

Fall zu Störungen im Prozess oder Beschädigungen am Rührwerk kommen. Ein weiteres, häufig auftretendes Problem ist das Anbacken von Produkt im Bodenbereich der Kristaller. Um diese beiden beschriebenen Schwierigkeiten besser in den Griff zu bekommen, hat Ekato das Rührorgan Endsfoil (Abb. 4) entwickelt. Die Form dieses Rührorgans wird der Bodenform des Behälters angepasst und kann somit sehr nahe am Behälterboden betrieben werden. Auf diese Weise erreicht man eine sehr gerichtete und hohe Strömungsgeschwindigkeit an der Behälterwand und kann somit Anbackungen effektiv verhindern. Des Weiteren kann es durch den sehr engen Spalt nicht zum Verankern von großen Agglomeraten oder Produktplatten, welche in den Behälter fallen, kommen. Diese werden durch die Anstellung des Rührorgans über die Rührorganblätter geleitet und nach und nach wieder zerkleinert. Ebenso werden durch Agglomerate oder Platten eventuell blockierte Abzugsstutzen am Behälterboden immer wieder freigelegt. Versuche im 1 m³-Maßstab im Ekato-Technologiezentrum haben gezeigt, dass der Endsfoil im Vergleich zu herkömmlichen, offenen Rührsystemen eine vergleichbare Suspendier- und Mischgüte erreicht.

Draft tube baffled crystallizer

Bei gerührten Systemen kommen neben den zuvor beschriebenen offenen Systemen häufig auch sogenannte Draft-Tube-Baffled-Kristaller zum Einsatz. Hier wird der Feststoff mit Hilfe eines im Leitrohr in der Regel nach oben fördernden Rührorgans (Pumpe) an die Flüssigkeitsoberfläche gefördert und somit gleichmäßig im Behälter verteilt. Mit einem DTB-Kristaller ist es möglich, Kristalle nach Partikelgröße zu klassieren. Dann verlässt nur das Grobkorn den

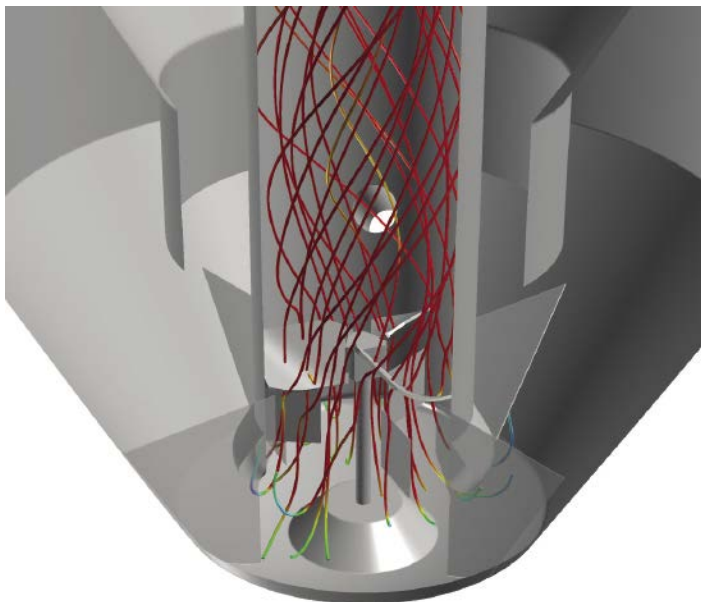
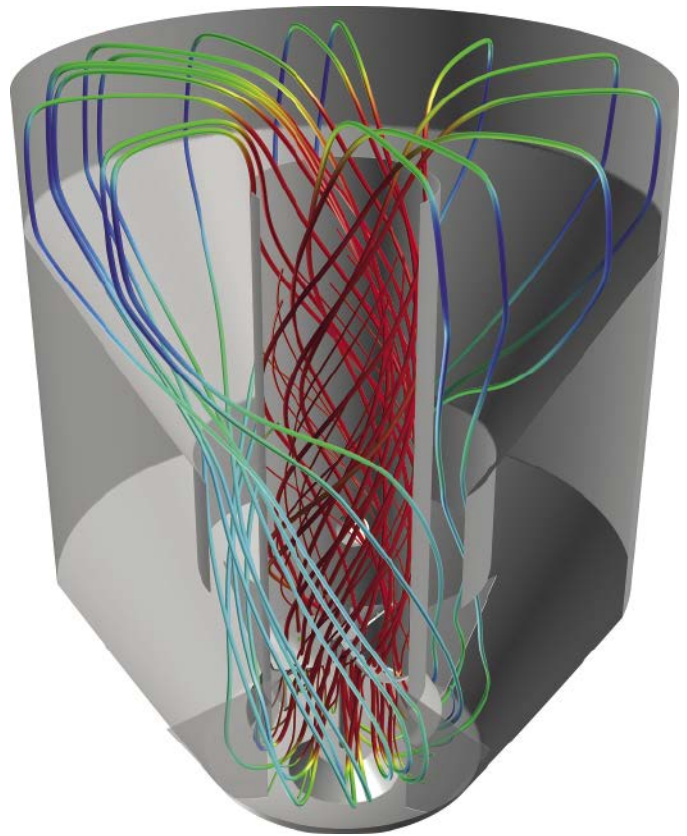


Abb. 6: DTB Kristaller mit Torusjet: CFD-Strömungssimulation zur Visualisierung der Hauptströmung



Apparat, das Feinkorn wird separat abgetrennt und wieder aufgelöst dem Prozess zugeführt.

Die Auslegung des benötigten hydraulischen Leistungseintrages $P_{\text{hydraulisch}}$ von Leitrohrapparaten für reine Flüssigkeiten erfolgt analog einer Auslegung von Pumpen, d.h. mit Hilfe des gesamten Druckverlustes Δp_{gesamt} im System und der erforderlichen Umpumpmenge \dot{q} .

$$P_{\text{hydraulisch}} = \Delta p_{\text{gesamt}} \cdot \dot{q} = \Delta p_{\text{Flüssigkeit}} \cdot \dot{q}$$

Im Gegensatz zu den offenen Systemen kann der Feststoff in Leitrohrapparaten dem durch das Rührorgan eingebrachten Strömungsfeld nicht ausweichen, also über die gesamte Leitrohrlänge nach oben gefördert werden. Somit ist es auch einfach zu erklären, dass für die Suspendierauslegung für Leitrohrapparate die Leitrohrlänge ein zusätzlich zu berücksichtigender Parameter ist. Dieser wird in einem zusätzlichen Druckverlustterm $\Delta p_{\text{Feststoff}}$ in der Leistungsberechnung berücksichtigt.

$$\Delta p_{\text{gesamt}} = \Delta p_{\text{Flüssigkeit}} + \Delta p_{\text{Feststoff}}$$

Dieser Sachverhalt konnte durch Versuche im Ekato-Technologiezentrum nachgewiesen und näher beschrieben werden. Abbildung 5 zeigt exemplarisch, wie sich der benötigte Leistungseintrag zum Erreichen einer axialen Strömungsgeschwindigkeit oder Umpumpmenge mit der Feststoffkonzentration erhöht. Bereits ein Feststoffgehalt von 5 Gew.-% erfordert für den in diesem Fall untersuchten Feststoff eine Leistungserhöhung von mehr als 50 %.

Aus der zuvor beschriebenen benötigten hydraulischen Leistung kann man mit Hilfe des Wirkungsgrades η des Rührsystems bzw. des verwendeten Rührorganes die benötigte Rührleistung $P_{\text{Rührorgan}}$ ermitteln.

$$P_{\text{Rührorgan}} = \frac{P_{\text{hydraulisch}}}{\eta}$$

Wie in vielen anderen Bereichen der Technik ist man auch hier bestrebt, ein System mit einem maximalen Wirkungsgrad einzusetzen. Der Wirkungsgrad kann ebenfalls versuchs-technisch ermittelt werden. Eine zusätzliche Methode, um Wirkungsgrade zu ermitteln und vor allem zu optimieren bietet die Strömungssimulation oder CFD (Computational Fluid Dynamics, Abb. 6). Ergebnis einer solchen Optimierung ist z.B. der Ekato Torusjet, welcher seine Effizienz schon in zahlreichen Leitrohranlagen mit Motorgrößen bis zu 500 kW unter Beweis stellen konnte.

Zusammenfassung

Die rührtechnischen Lösungen für Kristallisationsprozesse sind aufgrund verschiedenster Stoffsysteme und -eigenschaften in Kombination mit unterschiedlichen Zielgrößen sehr vielfältig. Die Expertise des Rührwerksspezialisten Ekato wird ergänzt durch experimentelle Ermittlung der Haupteinflussparameter auf die Zielgrößen für das jeweilige Stoffsystem im eigenen Labor. Als nächster Schritt der Verfahrensentwicklung für absatzweise und besonders für kontinuierliche Prozesse dient eine Pilotierung.

Diese liefert gleichzeitig wertvolle Informationen zur weiteren Konsolidierung des Verfahrenskonzeptes. Die so generierten Daten sind in der Folge ein wichtiger Baustein zur Maßstabsvergrößerung in den Produktionsmaßstab. Ergänzend bieten CFD-Simulationen eine weitere Optimierung der Strömung und damit auch Optimierung der Partikelsuspendierung und des Wärmeübergangs.

alle Bilder © Ekato

Die Autoren

Wolfgang Keller, Leiter Anwendungstechnik, Forschung & Entwicklung, Ekato

Steffen Knapp, Projektleiter, Forschung & Entwicklung, Ekato

Bernd Nienhaus, Produktmanager Kristallisation, Vertrieb, Ekato

Diesen Beitrag können Sie auch in der Wiley Online Library als pdf lesen und abspeichern:

<https://dx.doi.org/10.1002/citp.202101010>

Kontakt

EKATO Holding GmbH, Freiburg

Tel.: +49 7622 29 0

info@ekato.com

www.ekato.com