

UNTERSUCHUNGEN ZUR STEUERUNG VON TROPFENGRÖßENVERTEILUNGEN

Stephanie Hermann*, René Erdt, Sebastian Maaß, Matthias Kraume

Fachgebiet Verfahrenstechnik, Technische Universität Berlin, Ackerstr. 71-76, 13355 Berlin

*stephanie.hermann.1@tu-berlin.de

1 EINLEITUNG

Eine Kontrolle, Steuerung und Regelung von Prozessen ermöglicht die Anpassung und Optimierung von Prozessgrößen, welche beispielsweise durch Störungen negativ beeinflusst werden können. Das transiente Verhalten der Systeme bestimmt dabei wie schnell sich die betrachtete Größe in Abhängigkeit eines Prozessparameters verändert und ist somit für die genannten Aufgaben von herausragender Bedeutung. Für eine effiziente Steuerung bzw. Regelung ist die Erfassung und Kenntnis des Prozesszustandes online, also in Echtzeit, notwendig.

Gerührte Flüssig/flüssig-Systeme finden in einer Vielzahl industrieller Bereiche der chemischen, pharmazeutischen oder Lebensmittelindustrie Anwendung. Dabei bestimmt die Verteilung der dispersen Phase in der kontinuierlichen Phase maßgeblich die Effizienz solcher Prozesse. Trotz zahlreicher Forschungsarbeiten ist die Vorhersage der Verteilungen in Abhängigkeit von Prozess-, Stoff- und geometrischen Parametern immer noch nicht exakt möglich. Unter anderem deshalb ist eine Kontrolle von Tropfengrößenverteilung notwendig.

Hinsichtlich der Tropfengrößenverteilungen werden unterschiedliche, teilweise gegensätzliche Zielstellungen gefordert. Bei Wärme- und Stoffübergangsprozessen sollen möglichst viele kleine Partikel und damit große Phasengrenzflächen vorliegen, während diese durch größere Koaleszenzzeiten nachteilig für Absetzvorgänge sind. Weiterhin werden (z.B. im Bereich der Lebensmittelindustrie) Qualitätsmerkmale, wie die Stabilität oder Viskosität eines dispersen Systems, durch die vorliegende Tropfengrößenverteilung bestimmt. Im Bereich der Emulsionspolymerisierung beeinflusst die Tropfengrößenverteilung maßgeblich die Qualität und Homogenität des Endproduktes. Mögliche Prozessstörungen können in allen genannten Bereichen zu negativen Veränderungen, bis hin zu irreversiblen Schädigungen der Produkte führen. Eine online Kontrolle, gezielte Steuerung oder Regelung erlaubt in diesen Fällen die Optimierung und Anpassung des Prozesses hinsichtlich der gewünschten Tropfengrößenverteilung.

Einfluss auf die Tropfengrößenverteilung kann in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen im einfachsten Falle über eine Veränderung der Rührerdrehfrequenz genommen werden. Für eine effektive Steuerung oder Regelung der Tropfengrößenverteilungen müssen dann die zeitabhängigen Zusammenhänge zwischen Eingangsgröße (Rührerdrehfrequenz) und Ausgangsgröße (die Tropfengrößenverteilung, welche durch den Sauterdurchmesser d_{32} und die Standardabweichung σ bestimmt wird) bekannt sein.

In dieser Arbeit werden zunächst die Prozesskontrolle (Erfassung des Prozesszustandes) und die Prozesssteuerung (keine kontinuierliche Rückkopplung zwischen Ein- und Ausgangsgröße) betrachtet. Bei einer Prozessregelung wird die Eingangsgröße in Abhängigkeit von der vorliegenden Ausgangsgröße verändert. Dabei setzt eine Prozessregelung voraus, dass zu jedem Zeitpunkt Daten über das System vorliegen, um gezielt und effektiv in den Prozess eingreifen zu können.

Da das langfristige Ziel dieses Forschungsprojektes eine online Prozessregelung von gerührten Systemen ist, wird nach einer Darlegung der Grundlagen zur Beschreibung von Tropfengrößenverteilungen der aktuelle Erkenntnisstand hinsichtlich möglicher Techniken zur Erfassung von Tropfengrößenverteilungen beschrieben. Unterschiedliche - den Anforderungen einer online Prozesssteuerung entsprechende - Messtechniken werden

vergleichend diskutiert. Eine bisher noch nicht im Bereich von Flüssig/flüssig-Systemen verwendete laserbasierte Messsonde (Inline Particle Probe, IPP 30 - Parsum) wird auf Anwendbarkeit geprüft. Die Ergebnisse werden mit einer bildbasierten Messtechnik verglichen. Die Auswertung der Bilddaten erfolgt dabei manuell und automatisch.

Um die notwendigen Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgangsgröße zu bestimmen, werden unterschiedliche Rührerdrehfrequenzfunktionen (sprunghafte Änderungen der Rührerdrehfrequenz und kontinuierliche, sinusförmige Änderungen) getestet. Dabei wird das transiente Verhalten des Systems durch Beeinflussung des Koaleszenzverhaltens variiert.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Tropfengrößenverteilungen in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen

In Rührbehältern werden Tropfengrößenverteilungen durch Tropfenbruch und Tropfenkoaleszenz bestimmt. Nach Beginn des Rührvorgangs stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden gegensätzlichen Phänomenen ein und die Tropfengrößenverteilung ändert sich statistisch gesehen nicht mehr. Die Vorhersage von Tropfengrößenverteilungen in Abhängigkeit von Stoff- und Prozessparametern ist mittels Populationsbilanzen [1] oder über halbempirische Korrelationen unterschiedlicher Form möglich. Eine Zusammenfassung der gängigen Korrelationen kann Angle und Hamza [2], sowie Zerfa und Brooks [3] entnommen werden. Allerdings ist, wie eingangs erwähnt, eine exakte Vorhersage in Abhängigkeit von Stoff- Prozess- und geometrischen Parametern nicht möglich. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur die wichtigsten halbempirischen Korrelationen vorgestellt und betrachtet.

Zur Beschreibung und Vorhersage von Tropfengrößenverteilungen wird die Weberzahl herangezogen. Sie stellt das Verhältnis der äußeren deformierenden Kräfte ins Verhältnis zur stabilisierenden Phasengrenzflächenenergie [4]:

$$We = \frac{\rho n^2 d^3}{\gamma} \quad (1)$$

Ein Tropfen bricht wenn seine stabilisierenden Grenzflächenkräfte den äußeren deformierenden Kräften nicht mehr standhalten können. Kraume et al. [5] fassen die mathematische Basis zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Turbulenzelementen und der Tropfengröße, welche auf die Konzepte von Hinze [6] und Shinnar [7] zurückgehen und zur Vorhersage von Tropfengrößenverteilungen herangezogen werden, folgendermaßen zusammen:

Die maximale in einer Dispersion auftretende Tropfengröße d_{\max} ist dadurch gekennzeichnet, dass ihre kinetische Energie gerade der Grenzflächenenergie entspricht und somit noch stabil ist:

$$We_{d,\max} \sim \frac{E_{\text{kin}}}{E_{\gamma}} \sim \frac{\rho w'^2 d_{\max}}{\gamma} = 1 \quad (2)$$

Unter der Annahme, dass der spezifische Leistungseintrag im Rührbehälter überall gleich ist, erhält man für d_{\max} in Abhängigkeit von der Weberzahl:

$$\frac{d_{\max}}{d} = C_1 We^{-0.6} \quad (3)$$

Wenn der maximale Durchmesser d_{\max} mit dem Sauterdurchmesser d_{32} linear verknüpft ist, erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{d_{32}}{d} = C_2 We^{-0.6} \quad (4)$$

Diese Beziehung berücksichtigt nur die Bruchphänomene. Koaleszenzvorgänge werden durch eine Erweiterung der Gleichung mittels eines Faktors der Form $C_4(1+C_3\varphi)$ berücksichtigt. C_4 hängt vom Rührertyp ab, C_3 von der Koaleszenzneigung des Stoffsystems. Schnell koaleszierende Systeme haben hohe Werte für C_3 , wobei in der Literatur Werte zwischen 3 und 20 angegeben werden.

Unter Berücksichtigung des minimalen Tropfendurchmessers wird für koaleszenzbestimmte Systeme folgende Gleichung für den Sauterdurchmesser d_{32} abgeleitet:

$$\frac{d_{32}}{d} = C_5 We^{-0,375} \quad (5)$$

Dabei wird die Adhäsionsenergie, welche die Tropfen zusammenhält, und die turbulente kinetische Energie betrachtet. Kraume et al. [5] untersuchten den Einfluss des Dispersphasenanteils auf den Exponenten in den Weberkorrelationen. Für Systeme mit einem sehr kleinen Dispersphasenanteil ($\varphi=0,05$) und damit verbundenen kleinen Koaleszenzraten fanden sie Exponenten von -0,6. Mit steigendem Dispersphasenanteil (bis $\varphi=0,5$) nahmen diese bis zu Werten von -0,35 zu. Für Systeme mit hohem pH-Wert und dadurch vorliegender Koaleszenzhemmung fanden Gäbler et al. [8] Exponenten von -0,5 unabhängig vom Dispersphasenanteil.

2.2 Messung, Steuerung und Regelung von dispersen Systemen

Auf dem Markt ist eine Vielzahl an unterschiedlichen Messtechniken zur Erfassung von Partikelgrößenverteilungen verfügbar. Dabei werden unterschiedliche physikalische Prinzipien genutzt. Für eine online Prozesskontrolle und -regelung muss eine Sonde verwendet werden, welche insitu eingesetzt werden kann und in Echtzeit Daten liefert. Eine erste Einschränkung der zu verwendenden Messtechnik kann somit über die Anwendungsmöglichkeiten erfolgen. Maaß et al. [9] unterscheiden demnach Sonden, welche insitu eingesetzt werden können und Sonden, welche eine Probennahme, gegebenenfalls Stabilisierung oder Verdünnung und externe Analyse voraussetzen [10-12]. Vor allem bei koaleszierenden oder reaktiven Systemen können externe Analysen nicht angewendet werden, da auch bei kurzen Zeiträumen zwischen Probennahme und Messung der Größenverteilung mit Änderungen gerechnet werden muss [13, 14]. Die wichtigsten insitu einsetzbaren Sonden unterteilen Maaß et al. [9] dabei in drei Gruppen:

- akustische, auf Ultraschall basierende Systeme,
- Lasersysteme,
- bildbasierte Verfahren.

Andere auf dem Markt verfügbare Techniken [15-17], werden aufgrund der untergeordneten Relevanz nicht weiter betrachtet. Akustische, auf Ultraschall basierende Systeme sind nur für sehr geringe Dispersphasenanteile ($\varphi<0,1$) [18] anwendbar und der Einsatz für Flüssig/flüssig-Systeme, deren technisch relevante Dispersphasenanteile in den meisten Fällen weit darüber liegen, ist nur beschränkt möglich. Laserbasierte Systeme zeichnen sich durch die Erfassung bzw. Messung einer sehr großen Partikelanzahl aus und stellen die Messdaten in der Regel online zur Verfügung. Sie liefern qualitativ gute Werte, müssen aber kalibriert werden, um auch quantitative Aussagen liefern zu können. Demnach sind sie für die online Prozesskontrolle und Steuerung prinzipiell einsetzbar.

Bildbasierte Messverfahren liefern vertrauenswürdige Daten und werden als Standardmessverfahren zum Vergleich bzw. Test anderer Messtechniken eingesetzt [19-21]. Häufig bedingen diese Verfahren eine manuelle Auswertung der Bilder, was sehr zeitaufwendig und fehlerbehaftet ist [22, 23]. Dies schränkt die Anwendung zur Prozesssteuerung ein.

Maaß et al. [21] testeten drei unterschiedliche laserbasierte Sonden in einem gerührten Flüssig/flüssig-System aus Toluol und Wasser, jeweils vergleichend zur Endoskopmesstechnik [24]. Diese gehört der Gruppe der bildbasierten Verfahren an und wurde als Standardmessverfahren eingesetzt. Der Dispersphasenanteil ϕ betrug jeweils 0,2. Dabei wurden die FBRM[®] [25], die 2D-ORM[®] [26], sowie der FBR-Sensor [27], welche alle in Echtzeit Informationen zur Verfügung stellen, eingesetzt. Die physikalischen Prinzipien können der genannten Publikation entnommen werden und sollen hier nicht näher erläutert werden. Tabelle 1 gibt einen Überblick über Messgrößen und Messbereich der Sonden, sowie die wichtigsten Eigenschaften bzw. Ergebnisse dieser Untersuchungen. Zusätzlich wird die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Sonde mit aufgeführt.

Tabelle 1: Übersicht über mögliche, teilweise bereits getestete [21] Messsonden

	Messbereich	Messgröße	Ergebnisse
2D-ORM [®]	1-1000 μm	TGV/SLV	<ul style="list-style-type: none"> keine Aussagen über das transiente Verhalten der Tropfengrößenverteilungen qualitativ gute Ergebnisse quantitative Ergebnisse nicht ausreichend
FBRM [®]	1-1000 μm	SLV	<ul style="list-style-type: none"> keine Aussagen über das transiente Verhalten der Tropfengrößenverteilungen qualitativ gute Ergebnisse quantitative Ergebnisse nicht ausreichend
FBR-Sensor	1-300 μm	mittlere Partikelgröße	<ul style="list-style-type: none"> keine Aussagen über Tropfengrößenverteilungen möglich
Endoskop	5-5000 μm	TGV	<ul style="list-style-type: none"> transientes Verhalten ist messbar wird als Standardmesssonde verwendet
IPP 30	10-1000 μm	SLV	<ul style="list-style-type: none"> wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht

Während mittels Endoskop Tropfengrößenverteilungen (TGV) gemessen werden, liefern die FBRM[®], die 2D-ORM[®] sowie die IPP 30 eine Sehnenlängenverteilungen (SLV). Die Auswertung von Sehnenlängenverteilungen wurde schon vielfach diskutiert und stochastische Modelle für die Umwandlung einer Sehnenlängenverteilung in eine Tropfengrößenverteilung wurden unter der Annahme von idealen sphärischen Partikeln entwickelt [28]. Allerdings sind solche Umwandlungen stark fehlerbehaftet [20, 29]. Sehnenlängenverteilungen sphärischer Partikel sind im Allgemeinen kleiner und breiter als zugehörige Partikelgrößenverteilungen. Mittels FBR-Sensor werden lediglich mittlere Partikelgrößen bestimmt, die Bestimmung von Verteilungen ist nicht möglich, weshalb er zur Prozesskontrolle und -steuerung von Tropfengrößenverteilungen nicht eingesetzt werden kann.

Der Einfluss des Energieeintrages auf die Tropfengrößenverteilungen wurde von der FBRM[®] und der 2D-ORM[®] qualitativ wiedergegeben. Allerdings konnten mit beiden Sonden weder quantitativ exakte Werte, noch das transiente Verhalten der Tropfengrößenverteilungen bestimmt werden. Für die Steuerung von Rührprozessen, bei denen gerade das zeitliche

Verhalten, z.B. nach einer Änderung der Rührerdrehfrequenz von Bedeutung ist, können diese also nicht verwendet werden. Erwartungsgemäß sind die gemessenen Werte der FBRM[®] und der 2D-ORM[®] kleiner als die mittels Endoskop bestimmten Werte.

Eine manuelle Auswertung der mittels Endoskop aufgenommenen Bilder ist, wie bereits erwähnt, sehr zeitaufwendig. Um diese Technik zur Prozesskontrolle einsetzen zu können, wird eine automatische Auswertung benötigt, welche die Daten über die Tropfengrößenverteilungen in Echtzeit zur Verfügung stellt.

Maaß et al. [23] entwickelten eine auf MATLAB[®] basierende Auswerterroutine, welche bereits sehr erfolgversprechende Ergebnisse für unterschiedliche Flüssig/flüssig-Systeme liefert. Die Dauer der Auswertung ist dabei von der Pixelanzahl der Bilder abhängig. Die Auswertung ist zwei - fünfmal schneller als eine manuelle Analyse. In Abhängigkeit der Bildqualität werden Abweichungen zwischen 1 % und 5 % erzielt. Pro Minute werden dabei zwischen 10 und 250 Tropfen erkannt. Eine Parallelisierung ermöglicht die Nutzung des Programms zur online Erfassung von Tropfengrößenverteilungen und damit zur Prozesskontrolle [23].

Auch andere Arbeitsgruppen arbeiten an automatisierten Bildauswertungen zur Charakterisierung von partikulären Systemen. Maaß et al. [23] geben hierüber einen Überblick, welcher nachfolgend zusammengefasst wird.

Scherze et al. [30] untersuchten die Tropfengrößenverteilungen in Doppemulsionen (Wasser/Öl/Wasser) mittels automatischer Bildauswertung. Die Anwendung beschränkte sich allerdings auf sehr kleine Dispersphasenanteile, so dass eine kommerzielle Software angewendet werden kann. Für eine Anwendung in Systemen mit höherem Dispersphasenanteil wird auf die Arbeiten von Alban et al. [31] und Brás et al. [32] verwiesen. Beide Gruppen arbeiten mit hochkonzentrierten gerührten Systemen und mit eigenen, auf MATLAB[®] basierenden Bildauswertungsalgorithmen. Brás et al. [32] verwenden dabei in einem Auswertungsschritt die Hough Transformation [33]. Dies resultiert in sehr langen Rechenzeiten. Auch Vega-Alvarado et al. [34] verwenden die Hough Transformation zur automatischen Auswertung und Bestimmung von Sauterdurchmessern mittels optischem Verfahren.

Neben der Möglichkeit bildbasierte Verfahren mit einer automatischen Auswertung zu kombinieren, um diese für Steuer- und Regleraufgaben einzusetzen, können weitere laserbasierte Systeme, deren Eigenschaften die Anwendung zur online Steuerung von Flüssig/flüssig-Systemen prinzipiell zulassen, getestet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierzu die Inline Particle Probe IPP 30 (Parsum) in Analogie und vergleichend zu den Versuchen von Maaß et al. [21] getestet.

Untersuchungen zur online Steuerung bzw. Regelung von Partikelgrößenverteilungen in dispersen Systemen wurden bisher hauptsächlich im Bereich der Emulsionspolymerisierung durchgeführt. Die Steuerung der Partikelgrößenverteilung wird dabei in der Regel durch eine Veränderung der Zusammensetzung (Monomer- und/oder Emulgatormenge) der Systeme realisiert [35-37]. Neben der messtechnischen Bestimmung von Partikelgrößen, können auch andere Parameter zur Erfassung des Prozesszustandes bestimmt werden und damit zur Prozesssteuerung verwendet werden. Eine umfassend Darstellung der möglichen Techniken, speziell für Polymerisationsprozesse, kann Frauendorfer et al. [38] entnommen werden. Eine Steuerung der Partikelgrößenverteilung in Emulsionspolymerisationsprozessen kann z.B. auch über kalorimetrische Messungen erfolgen [39].

Wie eingangs erwähnt, ist eine online Steuerung und Regelung von Tropfengrößenverteilungen in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen für eine effiziente Prozessführung von Bedeutung. Dennoch ist derzeit noch keine Messtechnik zur Erfassung von Tropfengrößenverteilungen in Echtzeit - insbesondere bei technisch relevanten hohen

Dispersphasenanteilen - verfügbar. Untersuchungen zur online Steuerung oder Regelung von Tropfengrößenverteilungen durch Variation der Rührerdrehfrequenz liegen nicht vor.

3 EXPERIMENTELLE VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die experimentellen Untersuchungen wurden in einem vollständig bewehrten Laborrührreaktor (DN 150 mit Klöpperboden) durchgeführt. Als Rührorgan wurde ein 6-Blatt-Scheibenrührer ($d=50$ mm, $Ne=3,8$) eingesetzt. Die durchmesserbezogenen Maße sind Abbildung 1 zu entnehmen.

Für die Untersuchungen wurde als kontinuierliche Phase Wasser eingesetzt, eine Variation des pH-Wertes - und dadurch des Koaleszenzverhaltens - wurde durch Zusatz von Kaliumhydroxid realisiert. Als disperse Phase wurde Toluol (empfohlen als Standardtestsystem für Flüssig/flüssig-Systeme [40]) mit einer Reinheit von 99,998 % eingesetzt. Die physikalischen Stoffdaten bei 20°C sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

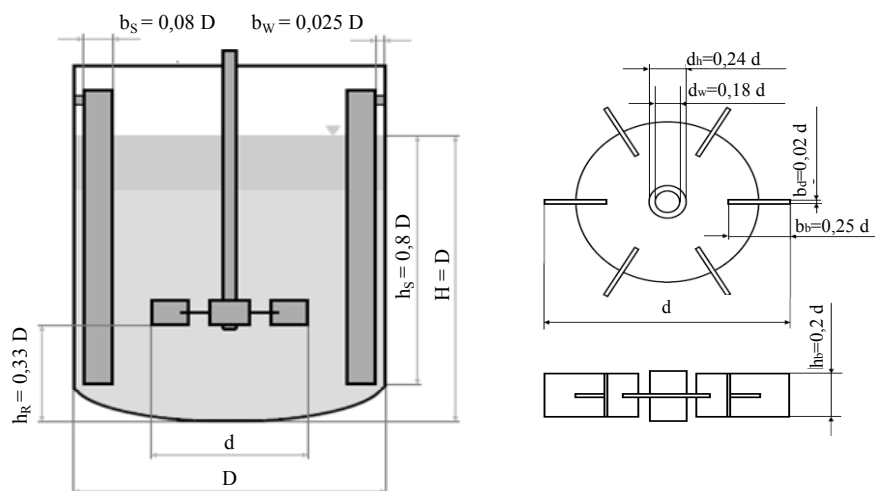


Abbildung 1: Durchmesserbezogene Maße des Rührbehälters und des Rührers

Zur Erfassung der Tropfengrößenverteilungen wurde die Endoskopmesstechnik [24] eingesetzt. Die mittels Endoskop aufgenommenen Bilder der Tropfen wurden manuell ausgewertet. Hierzu wurden mindestens 250 Tropfen markiert, um eine Tropfengrößenverteilung berechnen zu können. Zusätzlich wurde eine automatische Auswertung [23] der Bilder getestet.

Weiterhin wurde die Inline Particle Probe (IPP 30, Parsum) getestet, welche insitu (Sondendurchmesser 10 mm) eingesetzt werden kann und online Daten zur Verfügung stellt. Sie beruht auf einem erweiterten faseroptischen Ortsfrequenzfilterverfahren [41] und liefert in Echtzeit Daten über die Sehnenlängenverteilung, sowie die Geschwindigkeit von Partikeln, die das Messvolumen der Sonde durchlaufen. Das Ortsfrequenzfilterverfahren (Spatial Filtering Velocimetry – SFV) zur Bestimmung der Geschwindigkeit [42] wird hierzu mit einer faseroptischen punktuellen Abtastung (Fiber-optical Spot Scanning - FSS) gekoppelt bzw. durch sie erweitert.

Laut Herstellerangaben ist der Einsatz bis zu Dispersphasenanteilen von $\varphi=0,2$ möglich. Die Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen, der von Maaß et al. [21] getesteten Messsonden, verglichen.

Für die Untersuchungen zur Messung und Bestimmung von Tropfengrößenverteilungen wurde die Rührerdrehfrequenz über eine Stunde konstant bei 400, 550 bzw. 700 min^{-1} gehalten und das transiente Verhalten der Tropfengrößenverteilungen, sowie des Sauterdurchmessers bestimmt. Für die Untersuchungen zur Steuerung der

Tropfengrößenverteilungen wurde die Drehfrequenz sprunghaft, oder kontinuierlich (sinusförmig), zwischen 400 und 700 min^{-1} variiert.

Der Dispersphasenanteil lag bei den Untersuchungen der unterschiedlichen Messtechniken bei $\varphi=0,2$, bei Untersuchungen zur Steuerung der Tropfengrößenverteilungen bei $\varphi=0,1$. Eine automatische Auswertung der mittels Endoskop aufgenommenen Bilder wurde für Systeme mit Dispersphasenanteilen von $\varphi=0,01$ und 0,1 getestet. Die Temperatur wurde konstant bei 20°C gehalten.

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften des verwendeten Stoffsystems bei 20°C

	ρ [kg/m^3]	η [mPas]	γ [mN/m] - pH 7	γ [mN/m] - pH 13
Toluol	870	0,55	36	32
Wasser	998	1		

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Messung von Tropfengrößenverteilungen

Laserbasierte Systeme, welche in Echtzeit Daten über die Größenverteilung zur Verfügung stellen, sind prinzipiell für eine Prozessteuerung denkbar. Um die IPP 30 hinsichtlich einer solchen Anwendung in dispersen Flüssig/flüssig- Systemen zu testen, wurde das transiente Anfahrverhalten nach Beginn eines Rührvorgangs und die stationären Endwerte unter Variation der Rührerdrehfrequenz, also des Energieeintrages, untersucht. Zusätzlich zu den Ergebnissen aus den hier durchgeführten Messungen werden die Ergebnisse der in Kapitel 2.2 beschriebenen Untersuchungen von Maaß et al. [21] dargestellt und vergleichend diskutiert.

Abbildung 2 zeigt den zeitlichen Verlauf des Sauterdurchmessers nach Rührbeginn. Messungen mittels Endoskop zeigen erwartungsgemäß eine Abnahme des Sauterdurchmessers nach Beginn des Rührvorgangs bis sich der stationäre Endzustand, also das Gleichgewicht zwischen Tropfenbruch und Tropfenkoaleszenz eingestellt hat. Messungen mit der IPP 30 dagegen, zeigen zunächst eine Zunahme der Partikelgröße bis, ein stationärer Endwert erreicht wird.

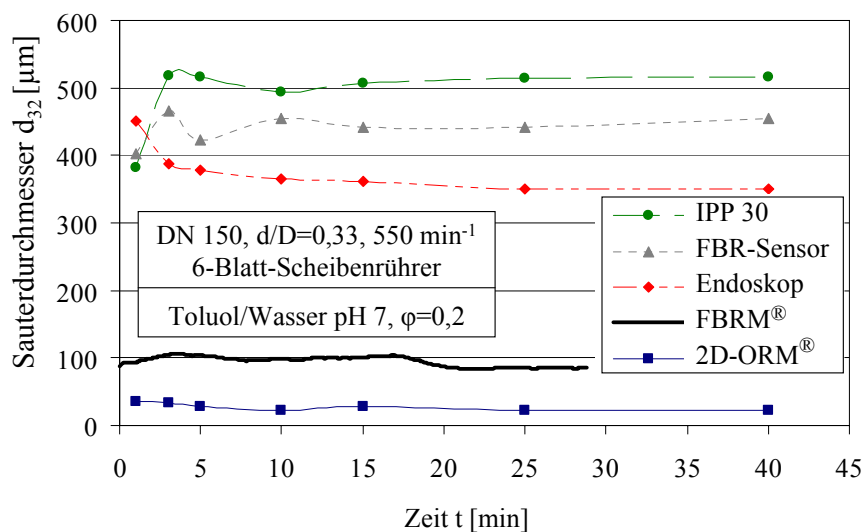


Abbildung 2: Transiente Sauterdurchmesser d_{32} für ein System aus Toluol und Wasser

Obwohl die IPP 30 Sehnenlängenverteilungen bestimmt und die Messwerte dementsprechend kleiner als die Messwerte des Endoskops sein sollten, sind die ermittelten Werte größer. Die Vergrößerung der Messwerte kann durch Koinzidenzen von mehreren Tropfen erklärt werden. Die Erkennung einzelner Tropfen scheint - bedingt durch den Dispersionsphasenanteil von $\phi=0,2$, was der Hersteller als Maximum angibt - nicht möglich zu sein. Dies würde auch den Anstieg des Sauterdurchmessers nach Rührbeginn erklären. Die disperse Phase wird dabei zu immer kleineren Tropfen zerteilt und die Anzahl der Tropfen steigt an. Werden diese nicht mehr als Einzeltropfen erkannt, steigt der gemessene Tropfendurchmesser folglich an. Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, liefern sowohl die FBRM[®] als auch die 2D-ORM[®] kleinere Sauterdurchmesser als das Endoskop, was durch die Messung von Sehnenlängenverteilungen begründet werden kann. Beide Sonden können das mittels Endoskop gemessene transiente Verhalten, ebenso wie der FBR-Sensor, nicht wiedergeben. Da der FBR-Sensor nur mittlere Größen bestimmt, wird dieser nicht weiter betrachtet. In Abbildung 3 sind die gemessenen Verteilungen in Abhängigkeit der Rührerdrehfrequenz (400 min^{-1} und 700 min^{-1}) nach Erreichen des stationären Zustandes ($t=60 \text{ min}$) dargestellt. Die breiten Linien entsprechen dabei einer Rührerdrehfrequenz von 400 min^{-1} , die dünneren Linien einer Drehfrequenz von 700 min^{-1} . Messungen mittels Endoskop zeigen bei Erhöhung des Energieeintrages erwartungsgemäß eine Verschiebung der Verteilungen hin zu kleineren Tropfengrößen.

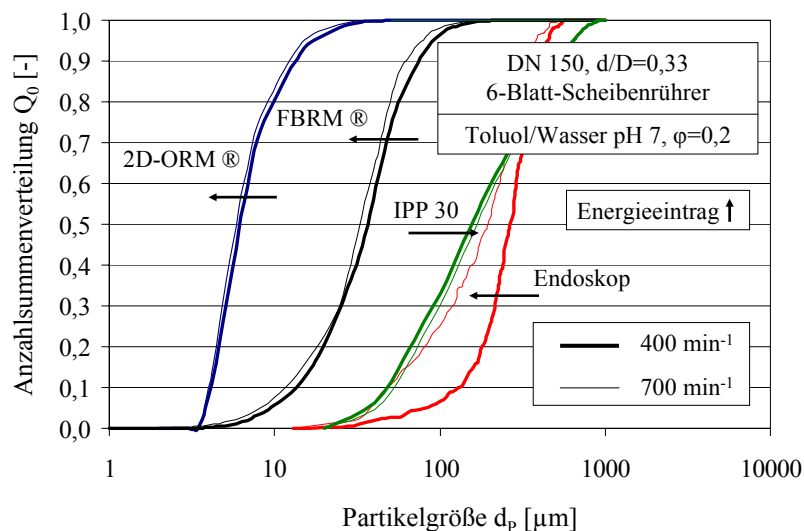


Abbildung 3: Stationäre Tropfengrößenverteilungen bei unterschiedlichen Rührerdrehfrequenzen für ein System aus Toluol/Wasser

Der Einfluss des Energieeintrages wird durch die FBRM[®] und die 2D-ORM[®] qualitativ wiedergegeben. Die IPP 30 hingegen liefert mit Erhöhung des Energieeintrages größere Sauterdurchmesser und die Verteilungen sind dementsprechend zu größeren Partikeln verschoben. Auch dieser Effekt kann durch Koinzidenzen erklärt werden. Eine Erhöhung der Rührerdrehfrequenz führt ebenfalls zu einer größeren Anzahl an kleineren Tropfen, welche das Messvolumen passieren und gegebenenfalls nicht mehr als Einzeltropfen erkannt werden. Tabelle 3 fasst die vorliegenden Sauterdurchmesser zusammen. Da keine der getesteten laserbasierten Messsonden quantitativ exakte Werte des transienten Verhaltens der Toluol/Wasser-Systeme zur Verfügung stellt, muss weiterhin die Endoskopmesstechnik zur Erfassung des zeitlichen Verhaltens verwendet werden.

Tabelle 3: Stationäre Sauterdurchmesser d_{32} für ein System aus Toluol/ Wasser bei unterschiedlichen Rührerdrehfrequenzen ($\varphi=0,2$)

	Sauterdurchmesser d_{32} [μm]	
	400 min^{-1}	700 min^{-1}
2D-ORM [®]	22,5	20
FBRM [®]	85	51,9
Endoskop	515,7	471,3
IPP 30	310	350

Maaß et al. [23] konnten durch automatische Auswertung der mittels Endoskop aufgenommenen Bilder sehr gute Ergebnisse erlangen. Für die hier untersuchten Toluol/Wasser-Systeme wurde die entwickelte Auswertesoftware ebenfalls getestet. Für einen Dispersphasenanteil von $\varphi=0,01$ stimmen die manuell bestimmten Verteilungen (Abbildung 4) und Sauterdurchmesser (Tabelle 4) sehr gut mit den automatisch bestimmten Daten des stationären Zustandes ($t=60$ min) überein. Analog zu Abbildung 3 werden in Abbildung 4 die Verteilungen, die bei einer Rührerdrehfrequenz von 400 min^{-1} ermittelt wurden, durch dicke Linien und Verteilungen, die bei 700 min^{-1} bestimmt wurden, durch dünnen Linien dargestellt.

Tabelle 4: Vergleich der manuellen und der automatischen Auswertung von stationären Sauterdurchmessern d_{32} für unterschiedliche Dispersphasenanteile und Rührerdrehfrequenzen

Dispersphasenanteil φ [-]	Rührerdrehfrequenz [min^{-1}]	Sauterdurchmesser d_{32} [μm]	
		manuelle Auswertung	autom. Auswertung
0,1	400	441,3	358,4
0,1	700	333,4	319,5
0,01	400	138,2	143,5
0,01	700	114,2	116,2

Für einen Dispersphasenanteil von $\varphi=0,1$ (Abbildung 5) liegen, vor allem für eine Drehzahl von 400 min^{-1} , Abweichungen im Bereich der größeren Tropfendurchmesser vor, was auch in größeren quantitativen Abweichungen zwischen den manuell und automatisch bestimmten Sauterdurchmessern (Tabelle 4) resultiert. Dies muss auf die unterschiedliche Bildqualität zurückgeführt werden. In beiden Abbildungen sind mit dem Endoskop aufgenommene Bilder dargestellt, die dieses Verhalten verdeutlichen.

Für kleine Dispersphasenanteile kann die automatische Auswertungssoftware somit eingesetzt werden. Maaß et al. [23] konnten für andere Dispersphasen wie Chlorbutan auch bei deutlich höheren Dispersphasenanteilen ($\varphi=0,45$) zufriedenstellende Ergebnisse erzielen. Dabei wurde das Belichtungsverfahren durch eine Erweiterung der Endoskopmesstechnik mittels Spiegelaufsatz von reinem Auflicht (wie es hier eingesetzt wurde) zu einer Kombination aus Auf- und Durchlicht verändert. Durch eine solche Änderung des Versuchsaufbaus ist auch für Toluol/Wasser-Systeme mit höheren Dispersphasenanteilen eine Verbesserung der Ergebnisse zu erwarten.

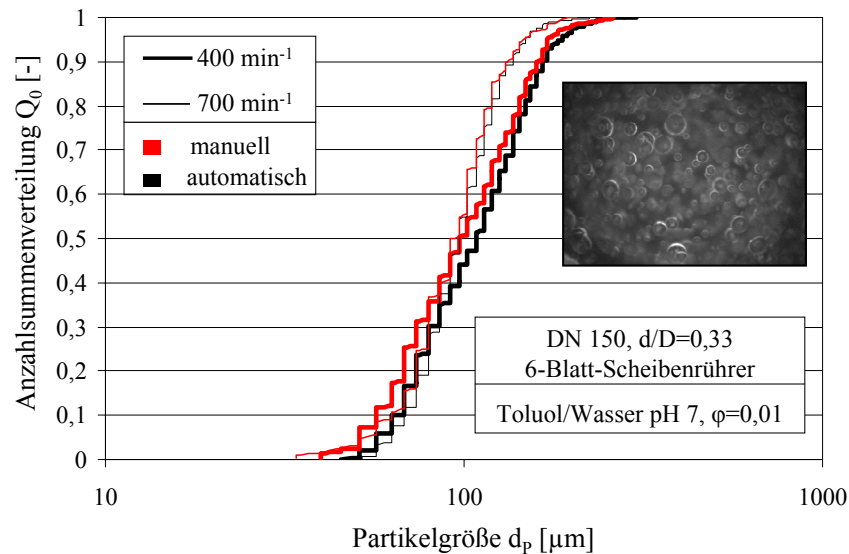


Abbildung 4: Vergleich der automatischen und manuellen Auswertung der stationären Tropfengrößenverteilungen für unterschiedliche Drehfrequenzen ($\varphi=0,01$)

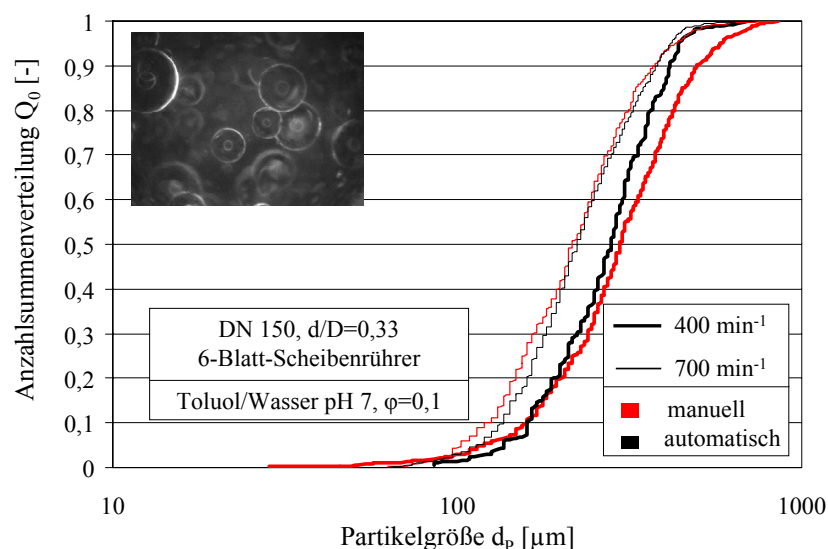


Abbildung 5: Vergleich der automatischen und manuellen Auswertung der stationären Tropfengrößenverteilungen für unterschiedliche Drehfrequenzen ($\varphi=0,1$)

Die derzeitig vorliegende bildabhängige Auswertungsdauer (Kapitel 2.2) kann durch eine Parallelisierung des Programms so weit verringert werden, dass die Endoskoptechnik in Verbindung mit der automatischen Auswertung einer Prozesssteuerung zugänglich wird [23].

4.2 Steuerung von Tropfengrößenverteilungen

Um Tropfengrößenverteilungen steuern und Regler auslegen zu können, müssen die zeitabhängigen Zusammenhänge zwischen einer Veränderung der Eingangsgröße (Rührerdrehfrequenz) und der transienten Änderung der Ausgangsgröße (Tropfengrößenverteilung) bekannt sein. Hierzu wird der Einfluss von kontinuierlichen und sprunghaften Änderungen der Rührerdrehfrequenz auf die vorliegenden Tropfengrößenverteilungen bestimmt. Vergleichend dazu werden jeweils die stationären Tropfengrößenverteilungen, welche bei einer konstanten Rührerdrehfrequenz vorliegen, betrachtet.

Für ein schnell koaleszierendes Toluol/Wasser-System ($\varphi=0,1$, pH 7) liegen alle gemessenen Sauterdurchmesser, sowohl bei einer sprunghaften (Abbildung 6), als auch bei einer kontinuierlichen (Abbildung 7) Änderung der Drehfrequenz, im Bereich der stationären Werte konstanter Drehfrequenz. Die dargestellten blauen (700 min^{-1}) bzw. grauen (400 min^{-1}) Bereiche liegen jeweils zwischen dem dabei ermittelten maximalen und minimalen Sauterdurchmesser. Da das System bei jedem Messpunkt bereits den stationären Endwert erreicht hat und das transiente Verhalten nicht aufgelöst werden kann, ist es für eine Reglerauslegung nicht geeignet.

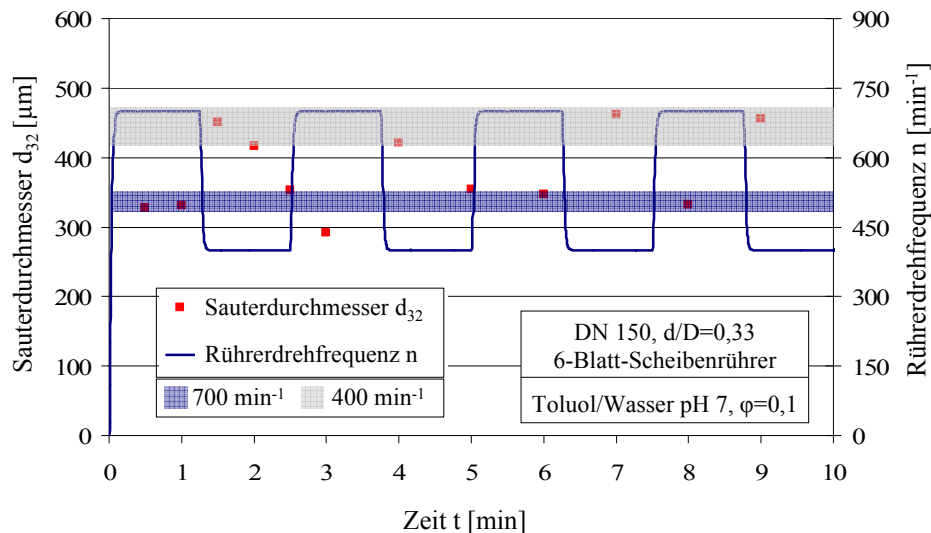


Abbildung 6: Sauterdurchmesser d_{32} bei einer sprunghaften Veränderung der Rührerdrehfrequenz (schnell koaleszierendes System - pH 7)

Für die Verteilungen liegt das Verhältnis zwischen Standardabweichung und Sauterdurchmesser bei den dargestellten Rührerdrehfrequenzfunktionen konstant in einem Bereich von $\sigma/d_{32}=0,33\pm 10\%$, was sehr gut Literaturwerten entspricht. Kraume et al. [5] fanden für koaleszierende Systeme Werte von $\sigma/d_{32}=0,32\pm 10\%$. Die Verteilungen sind demnach selbstähnlich. Verteilungen mit größeren Sauterdurchmessern sind breiter und haben größere Standardabweichungen. Unterschiedliche Rührerdrehfrequenzfunktionen beeinflussen dieses Verhalten nicht.

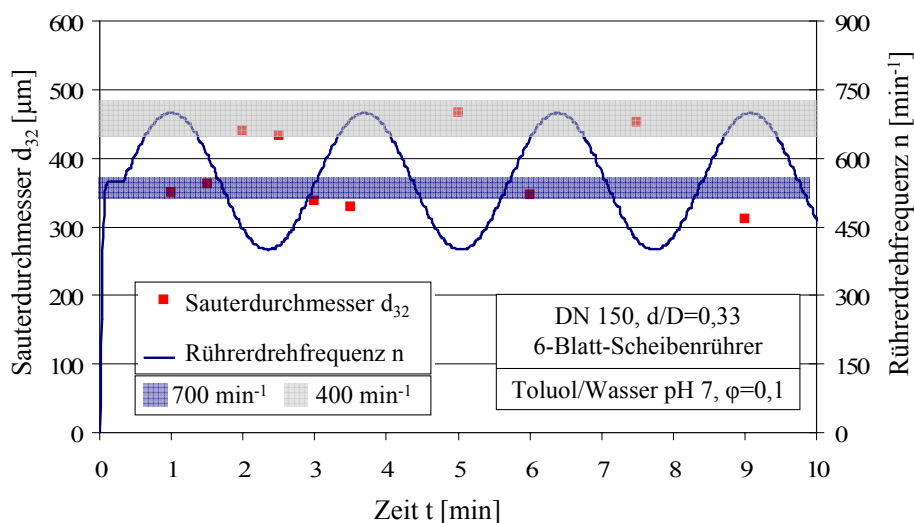


Abbildung 7: Sauterdurchmesser d_{32} bei einer kontinuierlichen Veränderung der Rührerdrehfrequenz (schnell koaleszierendes System - pH 7)

Die Vorhersage von Tropfengrößenverteilungen in Abhängigkeit vom Energieeintrag ist mit halbempirischen Korrelationen möglich (Kapitel 2.1). In Abbildung 8 sind die Sauterdurchmesser über den jeweiligen drehzahlabhängigen Weberzahlen aufgetragen. Der Exponent ergibt sich zu $-0,27$ und ist somit niedriger als die von Gäbler et al. [8] und Kraume et al. [5] für koaleszierende Systeme angegebenen Werte von $-0,35$. Während in den hier durchgeführten Versuchen ein pH-Wert von 7 vorlag, lag dieser in genannten Publikationen bei 3. Daraus resultierende unterschiedliche Ionenkonzentrationen und -arten können Einfluss auf Tropfengrößenverteilungen haben [5, 8], was dieses Verhalten erklären könnte. Die Beschreibung der mittels Endoskopmesstechnik erfassbaren Tropfengrößenverteilungen ist bei Verwendung dieses Exponenten möglich.

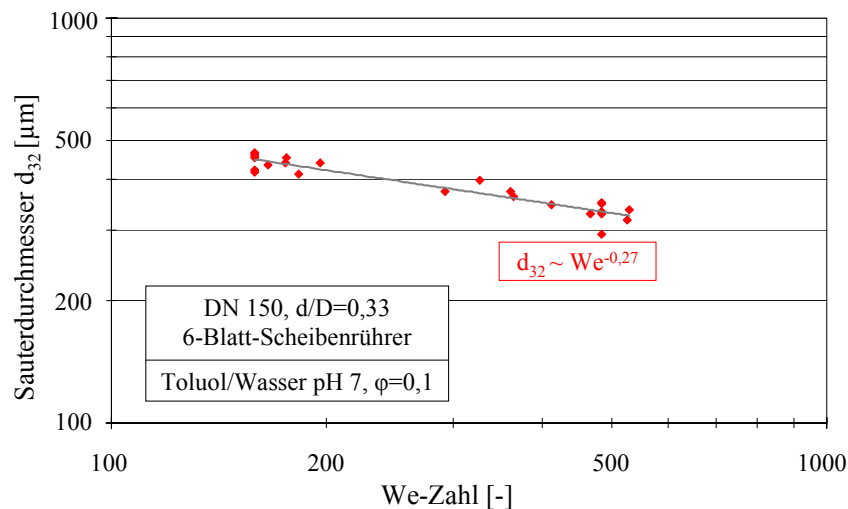


Abbildung 8: Sauterdurchmesser d_{32} über der Weberzahl für die untersuchten Rührerdrehfrequenzfunktionen (schnell koaleszierendes System - pH 7)

Eine Veränderung der Grenzfläche durch Zusatz von Additiven kann zur Hemmung der Koaleszenz führen [43]. So kann z.B. der pH-Wert erheblichen Einfluss auf die Koaleszenzeigenschaften und daraus resultierend auf die Tropfengrößenverteilungen haben. Unterschiedliche Forschergruppen stellten für Flüssig/flüssig-Dispersionen eine Abnahme der Tropfengröße bei Erhöhung des pH-Wertes fest [8, 44], was auf eine Koaleszenzhemmung zurückgeführt wird. Dies resultiert weiterhin in einer längeren Zeit bis das Gleichgewicht zwischen Bruch und Koaleszenz eintritt. Abbildung 9 zeigt die gemessenen Sauterdurchmesser für ein koaleszenzgehemmtes System wenn eine kontinuierliche, sinusförmige Veränderung der Drehfrequenz vorliegt. Diese Messwerte liegen nicht im Bereich zwischen dem Maximum und dem Minimum der von Gäbler [43] bei konstanten Drehfrequenzen ermittelten stationären Endwerte. Erwartungsgemäß wird der stationäre Endwert nicht erreicht. Da für eine Reglerauslegung Kenntnisse über das transiente Verhalten vorliegen müssen, kann mit solchen Systemen ein Regler ausgelegt und validiert werden. Auch beim koaleszenzgehemmten System ist die Selbstähnlichkeit gegeben. Das Verhältnis aus Standardabweichung zu Sauterdurchmesser ist hier konstant kleiner als beim koaleszierenden System und beträgt $\sigma/d_{32}=0,27\pm 10\%$. Kraume et al. [5] fanden für koaleszenzgehemmte Systeme ebenfalls schmalere Verteilungen und daraus resultierend, kleinere Werte als für koaleszierende Systeme.

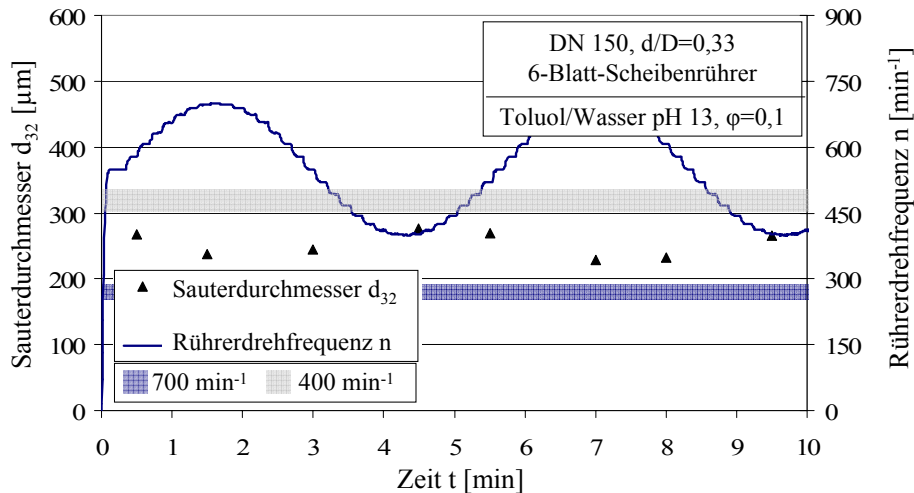


Abbildung 9: Sauterdurchmesser d_{32} bei einer kontinuierlichen Veränderung der Rührerdrehfrequenz (koaleszenzgehemmtes System - pH 13)

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Kontrolle und Steuerung bzw. Regelung von gerührten Flüssig/flüssig-Systemen ermöglicht die Anpassung und Optimierung der Tropfengrößenverteilungen, welche beispielsweise durch Prozessstörungen negativ verändert werden können. Für eine effiziente Prozessregelung ist die Erfassung des Prozesszustandes in Echtzeit notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche auf dem Markt verfügbare Messtechniken hinsichtlich der Anwendungsmöglichkeiten zur Prozessregelung betrachtet. Lediglich bildbasierte Verfahren lieferten quantitativ exakte Daten über das transiente Verhalten der Systeme. Die Auswertung der mittels Endoskop aufgenommenen Bilder erfolgte allerdings bisher manuell, was einen hohen Zeitaufwand mit sich brachte und die Anwendung innerhalb einer Prozessregelung beschränkte. Mit einer von Maaß et al. [23] entwickelten automatischen Auswertungsroutine konnten für Toluol/Wasser-Systeme mit kleinem Dispersphasenanteil sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Eine automatische Auswertung, welche in Echtzeit Daten über die vorliegende Tropfengrößenverteilung liefern kann, macht den Einsatz der Endoskopmesstechnik für die Prozessregelung möglich. Maaß et al. [23] konnten hochkonzentrierte Dispersionen, durch Erweiterung der verwendeten Endoskopmesstechnik um einen Spiegelaufsatz, zufrieden stellend automatisch auswerten.

Unterschiedliche Rührerdrehfrequenzfunktionen (sprunghafte und kontinuierliche Änderungen der Rührerdrehfrequenz) wurden untersucht, um die zeitabhängigen Zusammenhänge zwischen der zu steuernden Größe - der Tropfengrößenverteilung - und der Rührerdrehfrequenz zu bestimmen. Das Koaleszenzverhalten - und damit auch das transiente Verhalten - wurde durch Änderung des pH-Wertes variiert.

Für koaleszierende Systeme konnte mittels Endoskopmesstechnik kein transientes Verhalten bestimmt werden. Der stationäre Endzustand war zu jedem Messzeitpunkt erreicht. Die gemessenen Verteilungen konnten in diesem Fall mit gängigen halbempirischen Korrelationen vorhergesagt werden. Der Exponent der Weberkorrelationen war dabei kleiner als Werte für koaleszierende Systeme aus der Literatur [5, 8]. Für koaleszenzgehemmte Systeme ist dies nicht möglich, da die Einstellung des stationären Endzustandes länger dauert und bei den jeweiligen Messpunkten nicht erreicht ist. Solche Systeme können allerdings für eine Reglerauslegung und vor allem -validierung verwendet werden. In allen Fällen hatte die

Rührerdrehfrequenzfunktion keinen Einfluss auf die Selbstähnlichkeit der Verteilungen. Diese war für alle Systeme gegeben.

DANKSAGUNG

Die Autoren danken der deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes “Modelling, Simulation, and Control of Drop Size Distributions in Stirred Liquid/liquid Systems“.

Symbolverzeichnis

b_b	Blattbreite [m]
b_d	Blattdicke [m]
b_s	Breite Stromstörer [m]
b_w	Abstand Stromstörer - Behälterwand [m]
C_i	Konstante [-]
D	Durchmesser des Rührbehälters [m]
E_{kin}	Kinetische Energie [J]
E_γ	Grenzflächenenergie [J]
d	Durchmesser des Rührers [m]
d_h	Durchmesser Rührerhülse [m]
d_w	Durchmesser Rührerwelle [m]
d_p	Partikeldurchmesser [m]
d_{max}	maximaler stabiler Tropfendurchmesser [m]
d_{32}	Sauterdurchmesser [m]
H	Behälterfüllhöhe [m]
h_b	Blatthöhe [m]
h_r	Abstand Rührer - Behälterboden [m]
h_s	Eingetauchte Höhe der Stromstörer [m]
n	Rührerdrehfrequenz [min^{-1}]
Q_0	Anzahlsummenverteilung [-]
w	Geschwindigkeit [m/s]
$We_{d,max}$	Kritische Weberzahl [-]

Griechische Buchstaben

γ	Grenzflächenspannung [N/m]
η	dynamische Viskosität [Pa s]
ρ	Dichte [kg/m^3]
σ	Standardabweichung [m]
φ	Dispersphasenanteil [-]

Abkürzungen

DN 150	Nenn Durchmesser 150 mm
FBR	Forward Backward Ratio
FBRM	Focus Beam Reflectance Measurement
FSS	Fiber-optical Spot Scanning
IPP	Inline Particle Probe
ORM	Optical Reflectance Measurement
SFV	Spatial Filtering Velocimetry
SLV	Sehnenlängenverteilung
TGV	Tropfengrößenverteilung

Dimensionslose Kennzahlen

Ne	Newtonzahl [-]
Re	Reynoldszahl [-]
We	Weberzahl [-]

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Gerstlauer, *Dissertation Universität Stuttgart* (1999).
- [2] C. W. Angle, H. A. Hamza, *Chemical Engineering Science* **61** (2006) 7325-7335.
- [3] M. Zerfa, B. W. Brooks, *Chemical Engineering Science* **51** (1996) 3223-3233.
- [4] M. Kraume, *Wiley VCH* (2003), ISBN 3-527-30709-5.
- [5] M. Kraume, A. Gäbler, K. Schulze, *Chemical Engineering & Technology* **27** (2004) 330-334.
- [6] J. O. Hinze, *AIChE Journal* **1** (1955) 289-295.
- [7] R. Shinnar, *Journal of Fluid Mechanics* **10** (1961) 259-275.
- [8] A. Gäbler, M. Wegener, A. R. Paschedag, M. Kraume, *Chemical Engineering Science* **61** (2006) 3018-3024.
- [9] S. Maaß, J. Grünig, M. Kraume, *Chemical & Process Engineering* **30** (2009) 635-651.
- [10] J. H. Bae, L. L. Tavlarides, *AIChE Journal* **35** (1989) 1073-1084.
- [11] C. Desnoyer, O. Masbernat, C. Gourdon, *Chemical Engineering Science* **58** (2003) 1353-1363.
- [12] A. Bürkholz, R. Polke, *Particle Characterization* **1** (1984) 153-160.
- [13] C. Martinez-Bazan, J. L. Montanes, J. C. Lasheras, *Journal of Fluid Mechanics* **401** (1999) 157-182.
- [14] A. W. Pacek, I. P. T. Moore, A. W. Nienow, R. V. Calabrese, *AIChE Journal* **40** (1994) 1940-1949.
- [15] P. S. Denkova, S. Tcholakova, N. D. Denkov, K. D. Danov, B. Campbell, C. Shawl, D. Kim, *Langmuir* **20** (2004) 11402-11413.
- [16] A. Dukhin, P. Goetz, *Colloids & Surfaces a-Physicochemical & Engineering Aspects* **253** (2005) 51-64.
- [17] K. G. Hollingsworth, A. J. Sederman, C. Buckley, L. F. Gladden, M. L. Johns, *Journal of Colloid & Interface Science* **274** (2004) 244-250.
- [18] U. Riebel, F. Löffler, *Particle & Particle Systems Characterization* **6** (1989) 135-143.
- [19] C. Andrès, P. Réginault, M. H. Rochat, B. Chaillot, Y. Pourcelot, *International Journal of Pharmaceutics* **144** (1996) 141-146.
- [20] D. Greaves, J. Boxall, J. Mulligan, A. Montesi, J. Creek, E. D. Sloan, C. A. Koh, *Chemical Engineering Science* **63** (2008) 5410-5419.
- [21] S. Maaß, S. Wollny, A. Voigt, M. Kraume, *Experiments in Fluids* **11** (2011) 259-269.
- [22] J. E. Gwyn, E. J. Crosby, W. R. Marshall, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **4** (1965) 204-208.
- [23] S. Maaß, J. Rohjan, R. Hänsch, M. Kraume, *Computer & Chemical Engineering in preparation* (2011).

- S. Hermann et al. (2011) – Untersuchungen zur Steuerung von Tropfengrößenverteilungen, 13. Köthener Rührerkolloquium, 17. Juni 2010
- [24] J. Ritter, M. Kraume, *Chemical Engineering & Technology* **23** (2000) 579-582.
- [25] A. Ruf, J. Worlitschek, M. Mazzotti, *Particle & Particle Systems Characterization* **17** (2000) 167-179.
- [26] J. Lovick, A. A. Mouza, S. V. Paras, G. J. Lye, P. Angeli, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **80** (2005) 545-552.
- [27] B. Sachweh, C. Heffels, R. Polke, M. Rädle, *7th European Symposium on Particle Characterization, PARTEC 1998, Nürnberg*.
- [28] B. Hu, P. Angeli, O. K. Matar, C. J. Lawrence, G. F. Hewitt, *AIChE Journal* **52** (2006) 931-939.
- [29] A. Tadayyon, S. Rohani, *Particle & Particle Systems Characterization* **15** (1998) 127-135.
- [30] I. Scherze, R. Knofel, G. Muschiolik, *Food Hydrocolloids* **19** (2005) 617-624.
- [31] F. B. Alban, S. Sajjadi, M. Yianneskis, *Chemical Engineering Research & Design* **82** (2004) 1054-1060.
- [32] L. M. R. Brás, E. F. Gomes, M. M. M. Ribeiro, M. M. L. Guimarães, *International Journal of Chemical Engineering* (2009).
- [33] M. Cohen, G. T. Toussaint, *Pattern Recognition* **9** (1977) 95-98.
- [34] L. Vega-Alvarado, M. S. Cordova, B. Taboada, E. Galindo, G. Corkidi, *Image Analysis & Recognition, Pt 2, Proceedings* **3212** (2004) 834-840.
- [35] D. Edouard, N. Sheibat-Othman, H. Hammouri, *AIChE Journal* **51** (2005) 3167-3185.
- [36] C. D. Immanuel, F. J. I. Doyle, *Chemical Engineering Science*. **57** (2002) 4415-4427.
- [37] J. Zeaiter, J. A. Romagnoli, V. G. Gomes, *AIChE Journal* **52** (2006) 1770-1779.
- [38] E. Frauendorfer, A. Wolf, W.-D. Hergeth, *Chemical Engineering & Technology* **33** (2010) 1767-1778.
- [39] M. Vincente, S. BenAmor, L. M. Gugliotta, J. R. Leiza, M. J. Asua, *Industrial & Engineering Chemical Research*. **40** (2001) 218-227.
- [40] T. Misek, R. Berger, J. Schröter, *EFCE Publications, Series 43 (2nd edition)* (1985).
- [41] D. Petrak, *Particle & Particle Systems Characterization* **19** (2002) 391-400.
- [42] Y. Aizu, T. Asakura, *Applied Physics B-Photophysics & Laser Chemistry* **43** (1987) 209-224.
- [43] A. Gäbler, *Technische Universität Berlin, Dissertation* (2007).
- [44] T. Tobin, D. Ramkrishna, *AIChE Journal* **38** (1992) 1199-1205.