

„Produktformulierung mittels Sprühtrocknung mit überlagerter Absorption und Reaktion“

Dipl.-Ing. A. Ibach, Prof. Dr.-Ing. M. Kind

Zielsetzung des Forschungsvorhabens

Ziel der Untersuchungen ist die Prozessintegration von zwei Unit-Operations mit Hilfe der Reaktivsprühtrocknung, nämlich das Trocknen einer Suspension aus gefällter Kieselsäure und die Funktionalisierung der Partikeln. Bei der Reaktivsprühtrocknung wird eine Lösung oder Suspension in einen Sprühturm eingedüst und zusätzlich zur Trocknungsluft ein reaktives Gas beigefügt. Das Gas wird während des Trocknungsprozesses von der Flüssigkeit absorbiert und reagiert mit dem gelösten oder suspendierten zu trocknenden Produkt. Dies hat unter bestimmten Voraussetzungen eine Modifikation der Partikeloberfläche und somit der Partikeleigenschaften zur Folge. Die Reaktivsprühtrocknung ist demnach ein Verfahren, welches im Sinne einer Prozessintensivierung die Verfahrensschritte Trocknung und das Modifizieren der Oberfläche von Partikeln kombiniert.

Die Reaktivsprühtrocknung wird am Beispiel der Sprühtrocknung von einer kolloidalen SiO_2 -Suspension in einer dichlordimethylsilangashaltigen Atmosphäre erforscht. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass das Dichlordimethylsilan in den Flüssigkeitstropfen absorbiert, dort unter Abspaltung von HCl hydrolysiert und die gebildeten Hydroxylgruppen mit den Silanolgruppen auf der Oberfläche des Silikates reagiert. Die Methylgruppen des Silans bilden dann die äußeren Gruppen der Partikeloberfläche, welche den trockenen Silikatpartikeln hydrophobe Eigenschaften verleihen.

Bei den Untersuchungen wird die Absorption eines Gases und dessen Reaktion mit dem zu trocknenden Stoff in Abhängigkeit der Betriebsparameter und deren Einfluss auf die Produktqualität untersucht. Als Betriebsparameter wurden die relative Luftfeuchte sowie der Anteil an Dichlordimethylsilan in der Gasphase variiert. Zielgrößen für die Produktqualität ist die Hydrophobie des Trockenpulvers sowie die anreagierte Menge an Silan.

Experimenteller Teil

a) Versuchsdurchführung

Es wurden bei den Versuchen wässrige Suspensionen mit einem Feststoffanteil von 10 % an gefällter Kieselsäure (Sipernat 22, Fa. Degussa) verwendet. Die Suspensionen werden in einen Sprühtrockner zerstäubt, in welchem die zerstäubten Tropfen trocknen. In die Trocknungsluft wird Dichlordimethylsilan über ein Metallnetz zugegeben, welches in der heißen Prozessgaszuführung eingelassen ist und an welchem es vollständig verdampft.

Bei den Trocknungsversuchen wurden die zugeführte Silanmenge sowie mittels der Gastemperatur die Trocknungsgeschwindigkeit variiert. Daraus ergeben sich zwei normierte Größen:

λ bezeichnet das Verhältnis zwischen der in den Reaktionsraum (Trockner) zugeführten Silanmenge und der Anzahl der Hydroxylgruppen auf den Partikeloberflächen.

$$\lambda = \frac{\dot{N}_{\text{Silan}}}{\dot{N}_{\text{OH, Oberfl.}}}$$

φ bezeichnet die relative Luftfeuchte, die im Trocknungsraum herrscht und so die Trocknungsgeschwindigkeit bestimmt.

$$\varphi = \frac{P_w}{P_{\text{Sat}(T)}} = \frac{\text{Partialdruck Wasser}}{\text{Sattdampfdruck}}$$

Bei den Versuchen wird λ zwischen 0,5 bis 6 und φ zwischen 0,05 bis 0,4 variiert.

Die in den Versuchen hergestellten Partikeln werden gesammelt und anschließend entnommen und aufbereitet. Bei der Aufbereitung wird das Pulver zunächst für 20 Minuten in Cyclohexan gerührt. Danach wird die Probe filtriert und so lange mit einer Aceton-VE-Wasser-Lösung gespült, bis die Waschflüssigkeit einen Leitfähigkeitswert von 20 μS unterschreitet. Mit Hilfe dieser Aufbereitungsschritte soll das evtl. adsorbierte Silan von der Partikeloberfläche abgewaschen werden, damit in den weiteren Untersuchungen nur die tatsächlich anreagierte Menge an Silan analysiert wird. Die Partikeln werden dann mit Hilfe eines Immersionstests auf ihre Hydrophobie und mittels einer $^1\text{H-NMR-MAS}$ -Spektroskopie auf deren Methylgruppengehalt untersucht.

b) Charakterisierung der Partikel mittels Immersionstest

Beim Immersionstest handelt es sich um ein Testverfahren zur qualitativen Bestimmung der Benetzungsfähigkeit von Partikeln in einer Pulverschüttung bzw. des Dispergierverhaltens der Partikeln in eine Flüssigkeit [HOGEKAMP und POHL, 2004]. Handelt es sich bei der Flüssigkeit um ein polares Lösungsmittel, so wird ein Pulver umso schlechter in die Flüssigkeit einsinken, je hydrophober das Pulver ist.

Zur Messung des Dispergierverhaltens wurde ein Plexiglasbehälter verwendet, welcher mit einer 35 Vol.-% Methanol-Wasser-Mischung gefüllt ist. Ein Teflonschieber trennt zunächst die zu vermessende Pulverprobe von der Flüssigkeit, wobei die Anfangshöhe h_0 der Schüttung mit einem Laserabstandssensor bestimmt wird. Nach dem Entfernen des Schiebers dispergiert das Pulver in die Flüssigkeit, und man kann mit Hilfe des Abstandssensors das Absinken der Schüttung über die Zeit aufnehmen. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau des Messsystems:

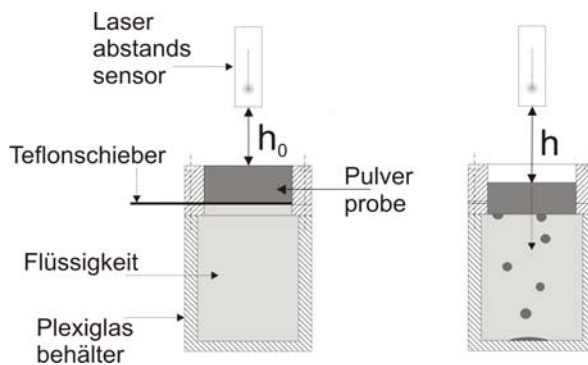


Abb. 1: Versuchsanordnung Immersionstest

c) Analyse der Partikel mittels ^1H -NMR-MAS-Spektroskopie

Mit Hilfe einer NMR-Spektroskopie wird eine chemische Analyse der hergestellten Proben durchgeführt. Dabei wird die Menge der auf die Partikeloberfläche reagierten Silanmoleküle bzw. Methylgruppen quantifiziert.

Ergebnisse:

a) Immersionstest

Abbildung 2 zeigt beispielhaft aufgenommene Messkurven des Immersionstests für gewaschene Proben, welche bei einer Silanmenge von $\lambda = 3$ und relativen Luftfeuchten von $\varphi = 0,05 - 0,4$ hergestellt wurden.

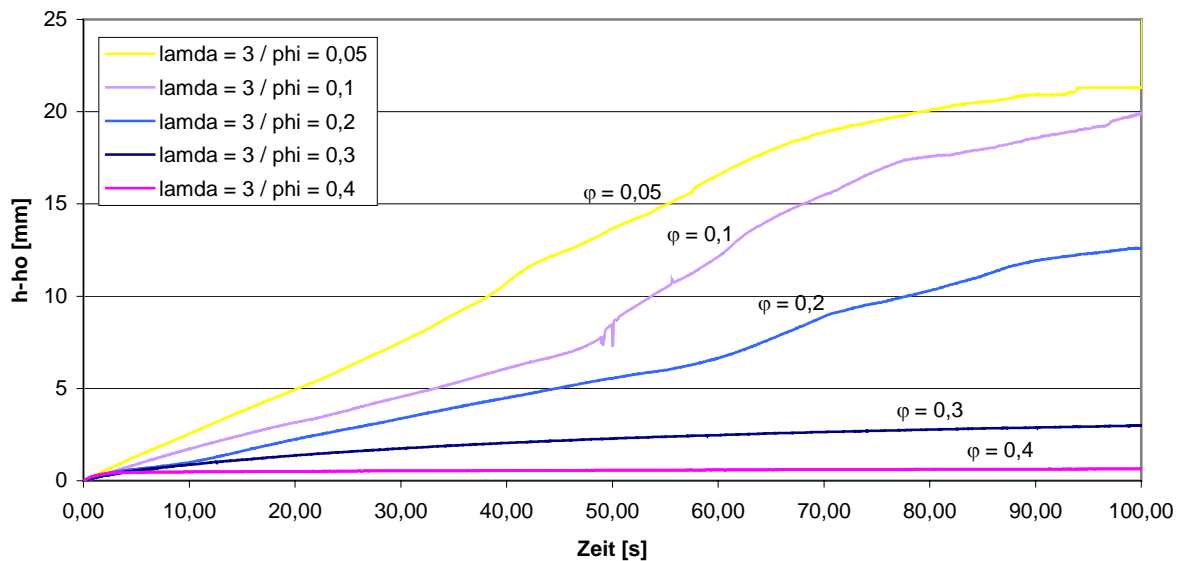


Abb. 2: Messkurven aus dem Immersionstest

Wie man aus dem Absinken der Schüttung ($h-h_0$) erkennen kann, ist die bei $\varphi = 0,05$ getrocknete Probe am besten dispergierbar und somit am wenigsten hydrophob. Je höher φ , desto hydrophober sind die Proben. Dies ist folgendermaßen zu erklären: Je länger die Trocknungszeit von den zerstäubten Tropfen während der Reaktivsprühtrocknung ist, umso mehr hat das Silan Zeit, in diese zu absorbieren. Somit kann mehr Silan mit den Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche reagieren. Dies verleiht wiederum den Partikeln hydrophobere Eigenschaften. Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse aller untersuchten Proben, welche bei verschiedenen Betriebsbedingungen hergestellt worden sind. Aufgetragen sind die Flächenintegrale von 0 – 100 s der Messkurven in Abhängigkeit von λ und φ .

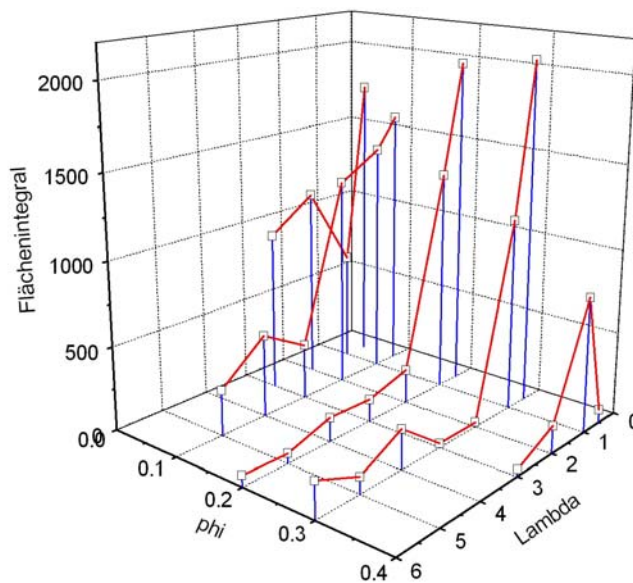


Abb. 3: Flächenintegrale der Immersionstest- Messkurven aller untersuchten Produkte

Wie aus Abbildung 3 zu erkennen ist, sind die Partikeln um so hydrophober, desto mehr Silan der Trocknungsluft zugegeben worden ist. Auch zeigt sich, dass die Hydrophobie der Partikeln mit zunehmender relativer Luftfeuchte zunimmt. Dies ist wie schon erwähnt damit zu erklären, dass die Trocknungszeit eines Tropfens mit der relativen Luftfeuchte zunimmt und somit das Silan länger Zeit hat, in den trocknenden Tropfen zu absorbieren.

b) ^1H -NMR-MAS-Spektroskopie

Bei der Auswertung der ^1H -NMR-MAS-Spektroskopie wird die Resonanzantwort der Protonen (die Signalintensität über der Zeit) nach einer pulsartigen magnetischen Anregung aufgezeichnet. Dabei ergeben sich für unterschiedlich gebundene Protonen unterschiedliche spezifische Antwortfrequenzen, wodurch man die Protonen von unterschiedlichen spezifischen Gruppen unterscheiden kann. Beispiele für aufgenommene Spektren zeigt Abbildung 4 für Proben, welche bei einer relativen Silanmenge von $\lambda = 5$ und $\lambda = 0$ sowie einer relativen Luftfeuchte von $\varphi = 0,3$ reaktivsprühgetrocknet worden sind.

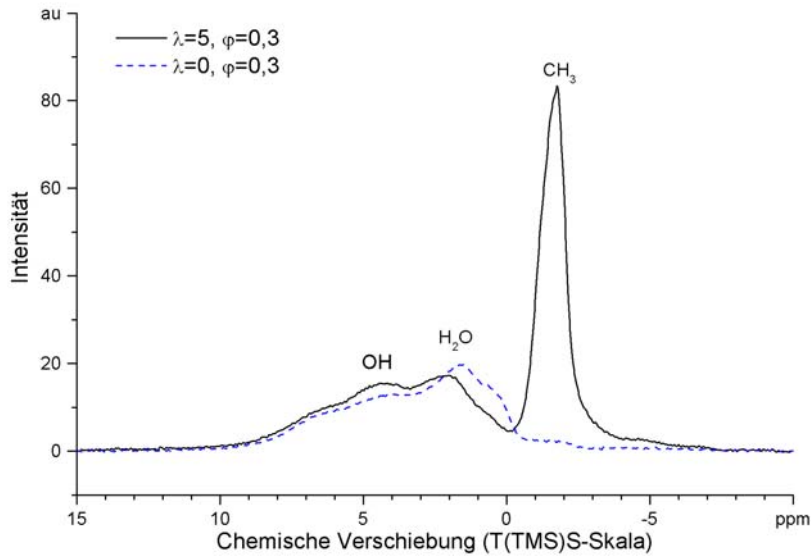


Abb. 4: $^1\text{H-NMR-MAS-Spektroskopie}$ einer sprühgetrockneten und einer reaktivsprühgetrockneten Probe.

Die Fläche unter dem Methylgruppen-Peak ist somit proportional zu der Anzahl der Methylgruppen auf den Kieselsäurepartikeln. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass das Dichlordimethylsilan mit den versprühten Partikeln an die Partikeloberfläche reagiert und den Partikeln somit funktionalisierte bzw. hydrophobe Eigenschaften verleiht. Abbildung 5 zeigt zusammenfassend die Flächenintegrale der Intensitätspeaks für verschiedenen Pulverproben.

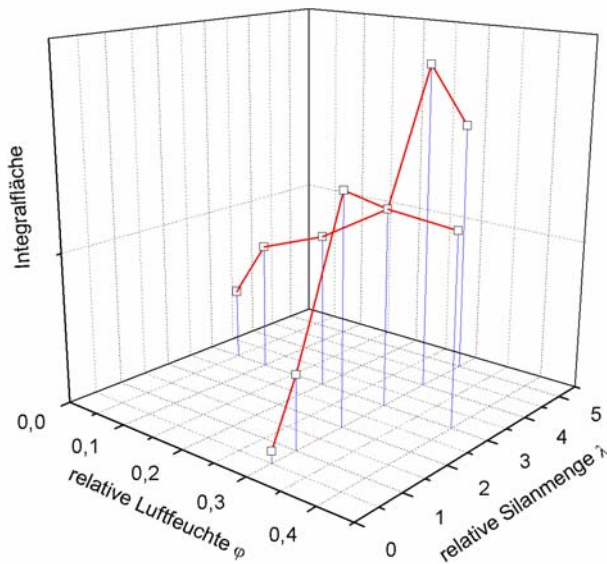


Abb. 5: Flächenintegrale der NMR-Messkurven verschiedener Proben

Wie man erkennen kann, bestätigen die Ergebnisse der $^1\text{H-NMR-MAS-Spektroskopie}$ die des Immersionstests. Für steigende λ - und ϕ -Werte nimmt die Anzahl der Methylgruppen tendenziell auf den Silikatproben zu, wodurch die Hydrophobie der Partikeln zunimmt.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass das Funktionalisieren von Partikeln aus gefällter Kieselsäure mittels der Reaktivsprühtrocknung möglich ist. Die Methylgruppen des Silans bilden nach der Trocknung die äußeren funktionellen Gruppen auf der Oberfläche und geben so den Partikeln hydrophobe Eigenschaften. Die beiden Analysenmethoden ergaben, dass die an die Partikeloberfläche reagierte Menge an Silan sowie die Hydrophobie der Partikeln, mit Verringerung der Trocknungsgeschwindigkeit zunimmt. Je langsamer die Trocknung, desto länger hat das Reaktivgas Zeit, in die Flüssigkeit zu absorbieren und dort mit der Partikeloberfläche zu reagieren. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Methylgruppenanzahl auf den Partikeln mit steigender Zufuhr an Silan zunimmt und dass ab einer bestimmten Menge sich die Partikeln als hydrophob erweisen.

Eine Prozessintegration aus Trocknung und Funktionalisierung von gefällter Kieselsäure konnte demnach durch das Verfahren der Reaktivsprühtrocknung realisiert werden. Des Weiteren wurde ein erforderlicher und günstiger Betriebsparameterbereich ausgemacht.

Literatur:

HOGKAMP, S. and POHL, M.
Methoden zur Beurteilung des Befeuchtungs- und Dispergierverhaltens von Pulvern.
Chemie Ingenieur Technik, Vol. 76, No. 4, pp. 385 – 390 (2004)