

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Das BRACE-Mikrokugelverfahren.....	1
3 Grundlagen des BRACE-Verfahrens.....	2
3.1 Abtropfen von Flüssigkeiten.....	2
4 Zertropfen eines Flüssigkeitsstrahls.....	3
5 Erzeugung monodisperser Tropfen.....	4
6 Das BRACE-Verfahren.....	5

1 Einleitung

Die meisten technischen Produkte werden in Form von Schuppen, Blöcken, Granulaten oder Pulvern hergestellt. Durch diese Darreichungsform ergeben sich verschiedene Nachteile: Schuppen lassen sich oft schlecht dosieren, Blöcke müssen vor der Anwendung aufgeschmolzen werden, Granulate und Pulver sind selten staubfrei und es besteht die Gefahr der Staubexplosion.

Insbesondere die Herstellung von Granulaten und Pulvern wird oft mit Sprühtrocknern durchgeführt, die erhebliche Mengen an Energie benötigen und nur sehr breit verteilte Korngrößen produzieren. Viele Materialien sind für die Anwendung in Sprühtrocknern nicht geeignet und müssen anderweitig verarbeitet werden.

2 Das BRACE-Mikrokugelverfahren

Als Alternative dazu kann das BRACE-Verfahren angewendet werden. Dabei können die unterschiedlichsten Materialien verarbeitet werden, z.B. Schmelzen, Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen etc.. Es werden als Produkt Mikrokugeln im Durchmesserbereich von 50 - 4000 µm hergestellt. Die Kugeln besitzen eine monomodale Kornverteilung mit maximalen Abweichungen je nach Prozessparametern von unter 5 bzw. 10%. Dabei ist keine besondere chemische Umformung des Materials nötig, es werden somit die chemischen Eigenschaften nicht geändert.

3 Grundlagen des BRACE-Verfahrens

Das BRACE-Mikrokugelverfahren beruht auf einem laminaren Strahlzerfall.

3.1 Abtropfen von Flüssigkeiten

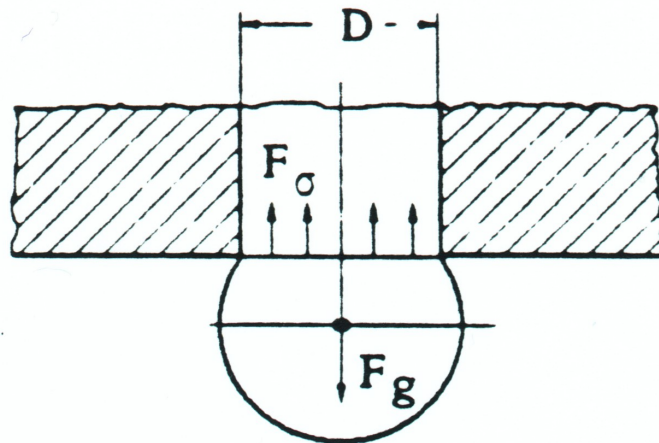


Abbildung 1: Kräfte am hängenden Tropfen (Aus: Schmidt et al, 1991, Zerstören von Flüssigkeiten)

Wenn man durch eine Düse eine Flüssigkeit mit Hilfe der Schwerkraft hindurchfließen lässt, so entstehen Tropfen, deren Durchmesser von Dichte, Schwerkraft und Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmt werden (Abb. 1). Das Abtropfen von einer ebenen Fläche und vollkommener Benetzung erzeugt Tropfen der Größe:

$$x_t = 3,3 \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} = f(D)$$

Der maximal mögliche statische Druck im hängenden Halbkugeltropfen ergibt sich zu

$$p_{stat} = \frac{4 \pi D \sigma}{D^2 \pi} = 4 \frac{\sigma}{D}$$

und der dynamische Druck infolge der Fließgeschwindigkeit v :

$$p_{dyn} = \frac{\rho v^2}{2}$$

Das Abtropfen geht also in eine Strahlbildung über (Abb. Fehler: Referenz nicht gefunden), wenn der dynamische Druck größer als der statische Druck wird, also wenn $p_{dyn} > p_{stat}$.

Herstellung von Mikrokugeln in einer Vertropfungsanlage

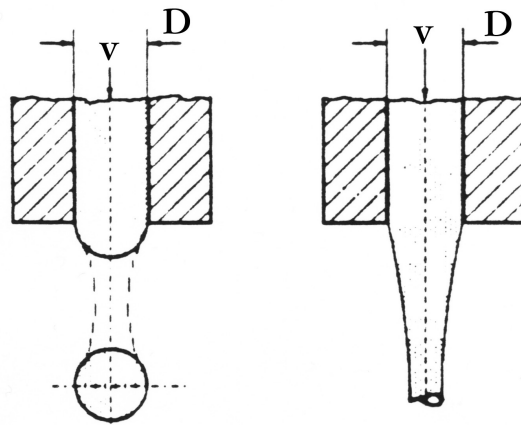
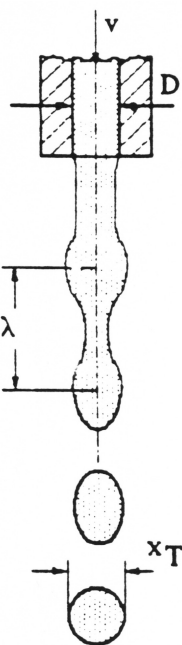


Abbildung 2: bergang vom Abtropfen zur Strahlbildung (Aus: Schmidt et al, 1991, Zerst uben von Fl ssigkeiten)

Die kritische Str mungsgeschwindigkeit v_{krit} , die berschritten werden mu folgt somit als

$$v_{krit} = \sqrt{\frac{8\sigma}{D\rho}}$$

4 Zertropfen eines Fl ssigkeitsstrahls



berschreitet ein Fl ssigkeitsstrahl die kritische Geschwindigkeit v_{krit} , das Abtropfen geht also in die Strahlbildung ber, so will die Oberfl chenspannung den Fl ssigkeitsfaden zusammenziehen. Die Folge ist eine Instabilit t mit der minimalen Wellenl nge $\lambda_{min} = \pi D$ ($\lambda_{real} = 4,5 D$).

Diese Instabilit t f hrt zum Zerreißen des Fl ssigkeitsstrahls und Fadenzylinder, die sich wiederum durch die Oberfl chenspannung in Tropfen umformen. Setzt man eine Volumengleichheit von Fadenzylinder und Tropfen voraus, so erh lt man einen Tropfendurchmesser von

$$x_T = \sqrt[3]{1,5 D^2 \lambda} = 1,89 D$$

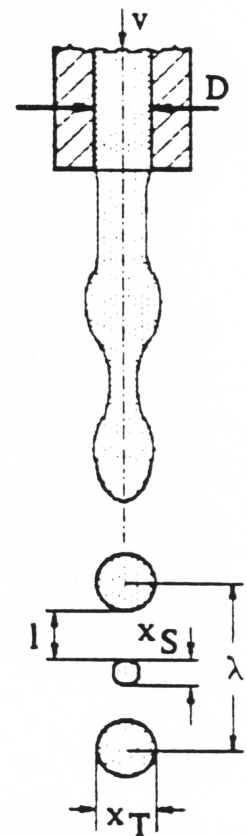
Die Tropfenbildungsfrequenz folgt aus der Wellengleichung zu

$$f = \frac{v}{\lambda} = \frac{v}{4,5 D}$$

Voraussetzung hierf r ist, da die Str mung laminar ist und im Zertropfungsbereich im Ohnsorge-Reynoldsdigramm liegen.

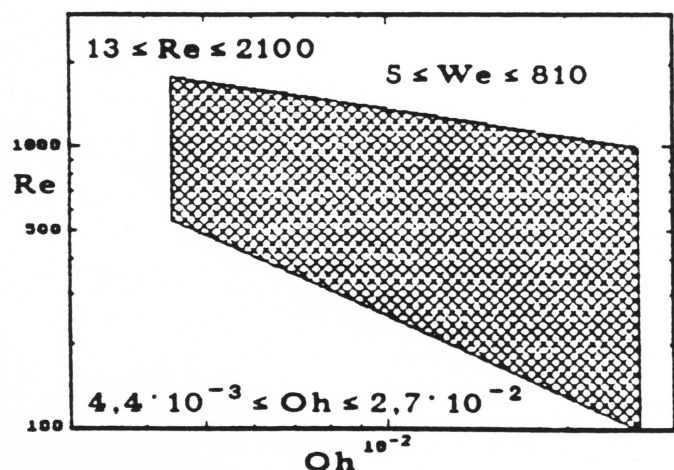
Herstellung von Mikrokugeln in einer Vertropfungsanlage

Bei der Strahleinschnürung entstehen häufig Satellittropfen, deren Durchmesser etwa $x_S \geq 0,1 x_T$ ist. Der Mengenanteil ist mit 0,1-1% gering, die Oberfläche des Gesamtsprahls erhöht sich aber dadurch. Die verschiedenen Tropfen der unterschiedlichen Größen bedingen im Schwerfeld andere Fallgeschwindigkeiten, so daß die Tropfenabstände nicht mehr konstant sind und es zu Tropfkoaleszenz kommt (große und kleine Tropfen fließen ineinander, es kommt zu Nasenbildung). Die Bildung wird maßgeblich durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmt. Die Viskosität spielt theoretisch nur eine geringe Rolle (da $\lambda_{real} = \pi D \sqrt{2+6Oh}$, $Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \rho} D}$), in der Praxis kann die Viskosität jedoch zwischen 10^{-3} und 10^4 liegen, womit Oh über sieben Größenordnungen laufen kann. Der Einfluß der Viskosität auf die Zerfallsgeschwindigkeit ist folgerichtig sehr hoch – viskosere Stoffe erzeugen eine längere Wellenlänge und somit größere Tropfen; diese bedingen, da die Tropfengröße eines hochviskosen Stoffes größer wird bei gleichem D und Durchmesser. Die maximale Viskosität ergibt sich aus der Tatsache, daß es sich beim Zertropfen um eine laminare Strömung handelt. In der Praxis haben sich Obergrenzen (die keineswegs Absolutgrenzen darstellen) von 200 mPas (2 P) bewährt.



5 Erzeugung monodisperser Tropfen

Insbesondere die Probleme bei langer Wellenlänge der induzierten Schwingung und die Satellitenausbildung lassen sich durch eine von außen eingebrachte Störung beheben. Es handelt sich bei dieser Störung um eine Schwingungsanregung der Düse in Flußrichtung des Flüssigkeitstrahls. Durch diese Anregung wird der Strahlzerfall begünstigt und insbesondere das Problem der Satellittropfen läßt sich dadurch fast vollständig eliminieren. Die Amplitude der Schwingung muß dabei nicht sonderlich groß sein, 2-10 mm sind in den meisten Fällen ausreichend.



dabei nicht sonderlich groß sein, 2-10 mm sind in den meisten Fällen ausreichend.

Herstellung von Mikrokugeln in einer Vertropfungsanlage

Die prinzipielle Machbarkeit einen laminaren Flüssigkeitsstrahl durch Schwingungsanregung zu monodispersen Tropfen zu zerteilen geht aus dem Ohnsorge-Diagramm hervor. Die Grenzparameter für die Flüssigkeit sind dabei

$$3 \text{ Oh}^{-0,96} < \text{Re}_{\text{akt}} < 300 \text{ Oh}^{-0,33}$$

mit $\text{Re} = \frac{v \cdot D \cdot \rho}{\eta}$, $\text{Oh} = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \rho} D}$ und $v = \frac{\eta}{\rho}$ (kinematische Zähigkeit). Es ergeben sich damit die minimale und maximale Frequenz

$$\frac{f_{\text{min}} \cdot D}{v} = 0,11 \cdot \text{Re}^{-0,07} \cdot \text{We}^{0,17}$$

$$\frac{f_{\text{max}} \cdot D}{v} = 0,11 \cdot \text{Re}^{0,031} \cdot \text{We}^{0,12}$$

Die entstehende Tropfengröße entspricht

$$x_T = \sqrt[3]{\frac{3D^{2v}}{2f}}$$

Durch geeignete Variation von v und f kann man die Tropfengröße einstellen. Das Zertropfen funktioniert nur im Definitionsbereich. Ab einer Reynoldszahl von 2300 geht der laminare Strom in einen turbulenten über, womit wieder ein Zersprühen entsteht.

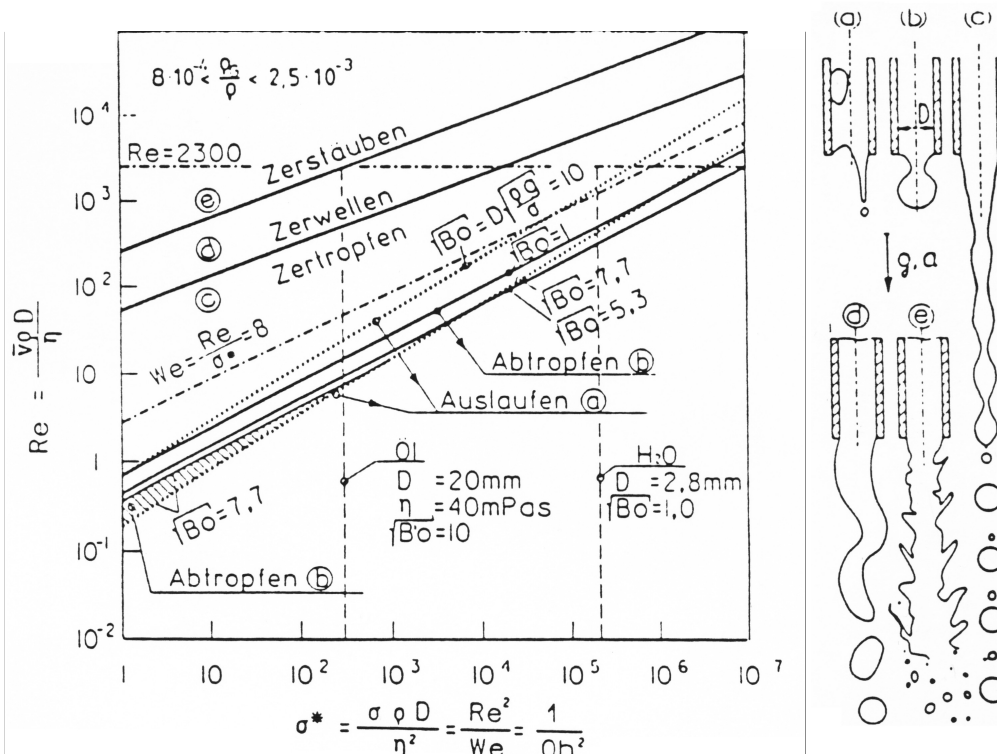


Abbildung 3: Strömungszustände in Rohrförmigen Düsen. (Aus: Schmidt et al, 1991, Zerstüben von Flüssigkeiten)

6 Das BRACE-Verfahren

Das patentierte BRACE-Mikrokugelverfahren verwendet das Prinzip des laminaren Strahlzerfalls zur Herstellung von sphärischen Granulaten mit enger, monomodaler Kornverteilung. Das Kernstück einer BRACE-Anlage besteht aus der Vertropfungseinheit (Abbildung Fehler: Referenz nicht gefunden). Diese ist aufgebaut aus einer optionalen Heizkammer 6 zur Temperierung (notwendig für schmelzbare Substanzen), einem Feedbehälter 3, einer Druckregleinheit 4 und einem Vibrator 2 nebst dazugehörigem Düsenkopf 5. Zur Überwachung ist eine Stroboskoplampe 7 bzw. eine Kamera 8 vorgesehen. Die erzeugten Tropfen werden in 9 gehärtet. Dies kann durch z.B. Kühlung, chemische Reaktion oder Trocknung geschehen. Die Gesamtanlage wird mit einem Steuerschrank 1 gesteuert.

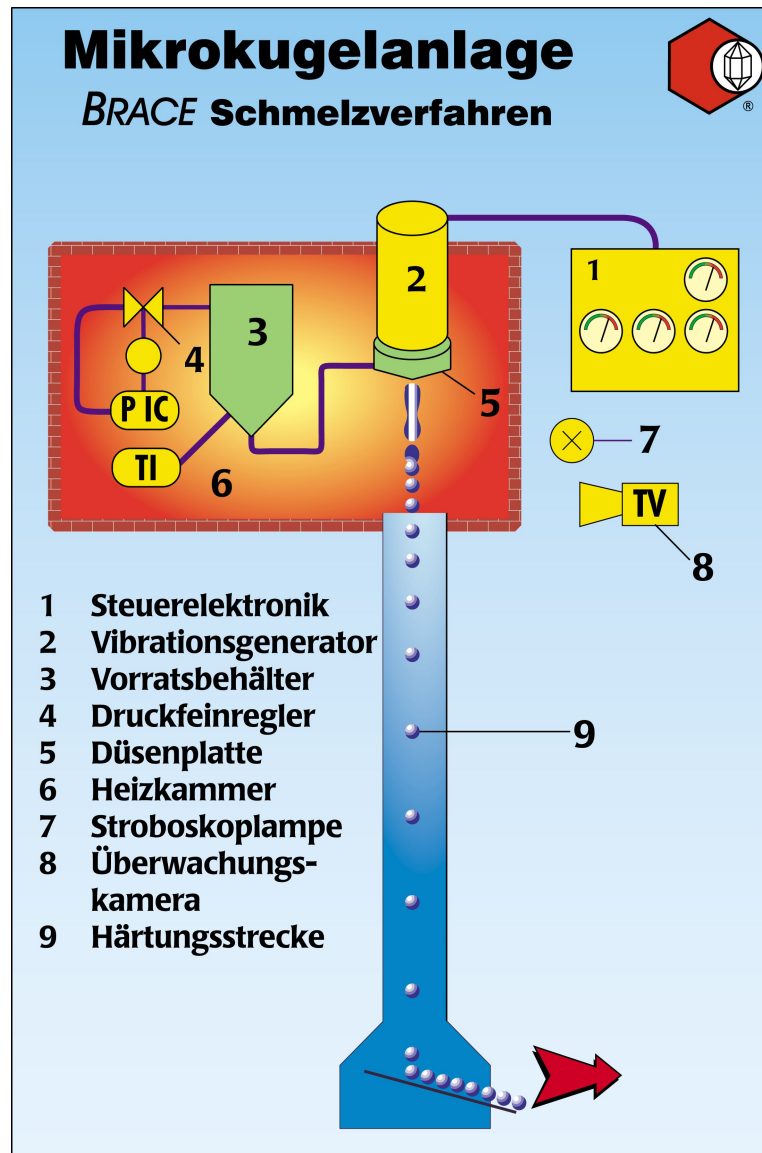


Abbildung 4: Schematische Darstellung des BRACE-Mikrokugelverfahrens an Hand des Schmelzverfahrens.
© BRACE GmbH 2000, all rights reserved

Die Vorbereitung des Feed kann entweder von Hand erfolgen, wobei die Anlage nur batchweise gefahren werden kann. Es kann sich dabei sowohl um kleine Feedmengen handeln als auch um große Feedmengen. Der Feedbehälter 3 besitzt zwar im letzteren Falle auch nur 5-20 l Volumen, wird aber über eine Pumpe mit großen Feedtanks verbunden. So kann eine kontinuierliche Fahrweise (im Kombination mit einem Produktaustrag) realisiert werden. Grundsätzlich muß der Feed für das BRACE-Verfahren über einen Zeitraum von mehreren Stunden hinweg stabil sein bzw. für die Dauer der Vertropfung stabil sein (z.B. darf es sich nicht um eine Mischung handeln, die nur unter Rühren stabil ist sondern um eine echte Suspension).

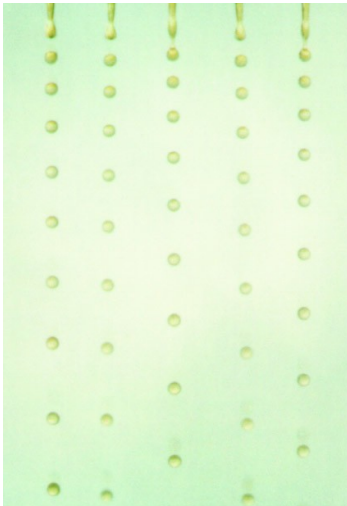


Abbildung 5 Tropfenbildung beim BRACE-Verfahren

Die Feedflüssigkeit wird durch Druckluft/Inertgas dem Dosierkopf zugeführt. Dieser überträgt eine Vibration auf die Flüssigkeit, die sich dadurch in gleich große Zylinder zerteilt, die sich durch die Oberflächenspannung zu Kugeln verformen. Die Kugeln müssen in ihrer sphärischen Gestalt verfestigt werden, da ansonsten durch den Luftwiderstand Tropfen entstehen. Die Verfestigung wird durch eine Härtestrecke realisiert.

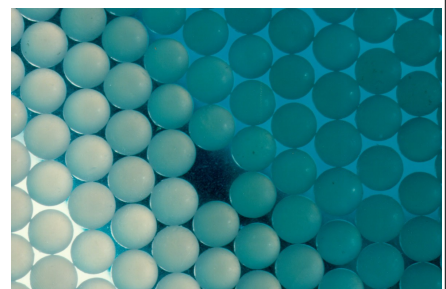
Die Härtestrecke θ kann im Falle einer Schmelze als Kühlturm realisiert werden. Dabei ist Härte und Auslegung abhängig vom Durchmesser des Produktgranulates und von der Wärmekapazität. Die Produkte sollten einen möglichst engen Schmelzpunkt haben, kleine Schmelzbereiche lassen sich tolerieren, solange keine Entmischung in dem Bereich stattfindet. Es lassen sich unterschiedliche Kühltürme realisieren wie z.B. über ein Kühlaggregat oder einen Flüssigstickstoffverdampfer.

Handelt es sich bei der zu vertropfenden Lösung nicht um eine Schmelze, sondern um eine Flüssigkeit, die durch chemische Reaktion gehärtet werden kann, so gibt es abhängig von der chemischen Natur verschiedene Möglichkeiten der Verfestigung. Ein Sol (z.B. Aluminium-, Titan-, Hafnium-, Zirkonium-, Siliziumhydroxysalze) kann zum Beispiel durch Begasung mit Ammoniak vorgehärtet werden und in einem Ammoniumhydroxidbad durchgehärtet werden. Handelt es sich um eine Dispersion/Suspension, so kann man dieser einen temporären Binder hinzufügen. Dies kann z.B. Alginat, PVA, Chitosan, Sulfoxyethylcellulose o.ä. sein, welche in z.B. Calciumchloridlösungen verfestigt wird.

Der Austrag aus dem Kühlturm oder der Härtestrecke kann durch Vibrationsaustragsrinnen oder mit einem Pumpsystem erfolgen. Je nach Art der Anlage (Batch/kontinuierlich) kann direkt ein Waschbandtrockner angeschlossen werden, der die Kugeln sofort wäscht und trocknet.

7 Anwendungsgebiete

Das BRACE-Verfahren kann mit einer Vielzahl von Substanzen angewendet werden. So lassen sich praktisch von allen Metallen, die ein schwerlösliches Hydroxid bilden, Oxidmikrokugeln herstellen, wie z.B. Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , UO_2 . Die Metalloxide lassen sich allerdings auch direkt verwenden wenn sie als Pulver vorliegen. So lassen sich von Pulvern Suspensionen herstellen, die mit einem temporären Bindern gehärtet werden können. Beim Calcinieren wird der temporäre Binder herausgebrannt. Es lassen sich also neben einer Vielzahl von Katalysatorträgern auch direkt Katalysatoren herstellen, die mit der



Herstellung von Mikrokugeln in einer Vertropfanlage

aktiven Komponenten bereits in der Feedsuspension angereichert wurden. Die Porosität der resultierenden Mikrokugeln ist abhängig von den Ausgangsmaterialien, von dem verwendeten Porenbildner und dem Calciner/Sinterprogramm.

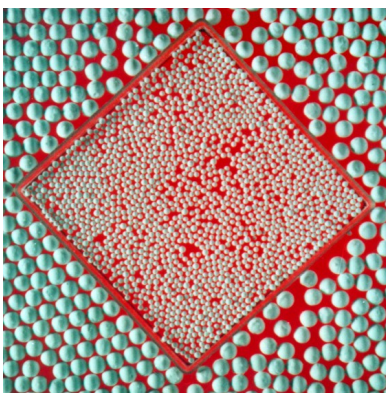
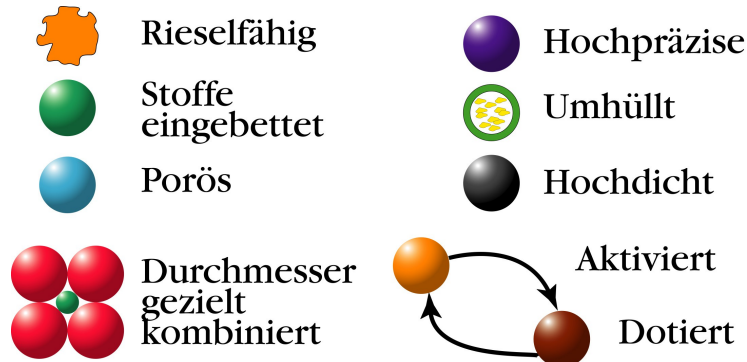


Abbildung 6: Al_2O_3
Katalysatorträger hochporös.

Die Anwendungsbereiche der porösen Mikrokugeln liegen zum Beispiel bei den Katalysatorträgern. Als Filtermaterialien für Luftfilter in Kraftfahrzeugen oder in Industriefiltern als Abgasfilter können oxidische Trägermaterialien wie z.B. Al_2O_3 mit Aktivkohle eingesetzt werden.

Kalzinierte Oxidkeramiken können als sinteraktives Pressfeed für high-tech-Keramik dienen.

Oxidische Mikrokugeln aus z.B. SiO_2 lassen sich aber auch bei Wasch-, Reinigungs-/Hygienemitteln anwenden, für z.B. Zahnpasta. In die oxidischen Träger lassen sich hohe Anteile an Aromastoffen (10-40%) einbringen. Auch sind suspendierbare Farbstoffe problemlos anwendbar.

Metalle lassen sich aus der Schmelze zu Mikrokugeln verformen. Metallegierungen werden zum Beispiel für Ball-Grid Arrays zu Mikrokugeln verformt. Für die Herstellung von Siliciumwafern für Solarzellen wird reines Silicium zu Kugeln verformt. Bei diesen Anwendungen werden oft die Kugeln noch nachsortiert um extrem runde und gleichmäßige Kugeln zu erhalten.

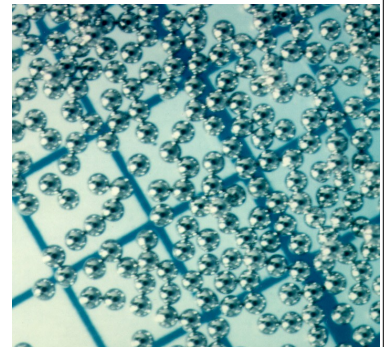
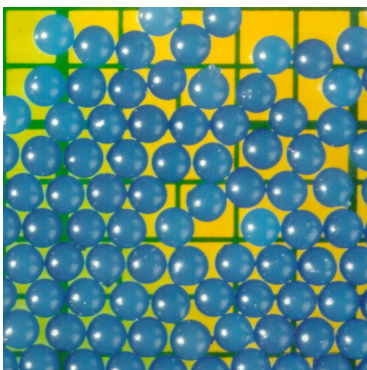


Abbildung 7: Metallotkugeln für die Elektronik.



Auch in der Pharmazie können BRACE-Mikrokugeln eingesetzt werden, mit oder ohne Wirkstoff. Da die Kugelgröße den größten Effekt auf die Desorption des Wirkstoffes hat, bietet das BRACE-Mikrokugelverfahren die Möglichkeit, exakte Freisetzungsprofile zu definieren, die den Bedürfnissen der Patienten entsprechen.

In der Lebensmittelindustrie werden Aromen verkapselt, um das Aroma länger haltbar zu machen und bestimmte Freisetzungseigenschaften zu unterstützen.

In der Genussmittelindustrie werden z.B. Tabakwaren mit verkapselten Aromen mit BRACE-Mikrokugeln eingesetzt, um das Aroma des Tabaks länger zu konservieren und beim Rauchen des Tabaks ein größerer Genuss entsteht.

8 Literatur

1. Abb. Teilweise aus: Schmidt, P. und Richter, Th., Universität GH-Essen, Zerstüben von Flüssigkeiten, Seminarvortrag 1991
2. EP 0556222
3. EP 0585264
4. EP 0687246
5. DE 4125133C2
6. EP 0597911
7. EP 0735940
8. EP 067221