

**Die akustische Levitation als analytische
Methode zur Untersuchung
von Mehrkomponenten-Tropfen**

*Acoustic Levitation as an analytical method for the
investigation of multicomponent droplets*

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften an der Fakultät
für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie

Universität Hamburg

vorgelegt von

Thomas Hellwig

Hamburg

2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2014 bis August 2017 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. HANS-ULRICH-MORITZ angefertigt.

Disputationstermin: 06. Juli 2018

Vorsitzender der Prüfungskommission: Herr Prof. Dr. H.-U. MORITZ

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. H.-U. MORITZ

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. G. A. LUINSTR

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H.-U. MORITZ danke ich für die Möglichkeit der Bearbeitung des interessanten Themas, für die Unterstützung zur Realisierung der Arbeit und die gewährte Freiheit bei der Anfertigung der Arbeit sowie für die Unterstützung bei Tagungen und Kongressen.

Herrn Prof. Dr. G. A. LUINSTRA danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die fachliche Unterstützung während unserer gemeinsamen Arbeit danke ich Dr. JAN-HENDRIK REDMANN und Dr. ANDREA SCHÜTZE von der Shell Global Solutions (Deutschland) GmbH.

Herrn Dr. W. PAUER gilt mein besonderer Dank für die unentwegte Hilfsbereitschaft und für die zahlreichen, wertvollen Ideen und Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

MATTHIAS GRIESING, ROBERT SEDELMAYER, MALTE JUNK und DORIS WONG danke ich herzlich für die zahlreichen Stunden an Diskussionen über diese Arbeit, die Levitation und den unzähligen anderen Themen. ROBERT, vielen Dank für das Überlassen deines Babys, ohne das diese Arbeit niemals möglich gewesen wäre.

Bei meine studentischen Hilfskräften FRITZ und MAIKE bedanke ich mich für ihren ausdauernden Einsatz am Levitator.

Allen Korrektoren dieser Arbeit gilt mein persönlicher Dank für die Anregungen, Vorschläge und zahlreichen Stunden, die in diese Arbeit investiert wurden.

Ein besonderer Dank gilt dem gesamten AK Moritz, insbesondere ADRIAN, DORIS, FRANZI, KATHARINA, KRISTINA, MARCO, MARIO, MATTHIAS, MICHI, PETER, PHILIP, ROBERT und SUSANNE, für gelungene Abende, gedächtniswürdige gemeinsame Reisen und die Hilfsbereitschaft.

Und nun zu euch Brudis: BALDUR, MALTE, PADDY und SVEN ihr habt diese Promotion für mich zu etwas Besonderem gemacht. Ein Klatschi auf euch!

Meiner Familie und besonders meinen Eltern danke ich von ganzem Herzen für die unentwegte Unterstützung, ohne die ich diesen langen Weg nicht hätte meistern können.

Dem wohl größten Dank gilt CATHARINA MEYER für die immerwährende Unterstützung und dem Talent mir in jeder Situation ein Lächeln auf das Gesicht zaubern zu können.

Meiner Familie.

Man merkt nie, was schon getan wurde, man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt.

Marie Curie (1867 – 1934)

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung.....	1
2 Summary	6
3 Einleitung und Problemstellung	10
4 Theoretische Grundlagen	13
4.1 Das Prinzip der akustischen Levitation	13
4.1.1 Erzeugung der stehenden Ultraschallwelle	13
4.1.2 Wechselwirkung des Ultraschallfelds mit dem levitierten Körper	14
4.2 Stoff und Wärmetransport an einem Tropfen	16
4.2.1 Stoffübergang.....	17
4.2.2 Stofftransport.....	17
4.2.3 Zweifilmtheorie.....	19
5 Stand des Wissens	22
5.1 Raman-Spektroskopie an akustisch levitierten Tropfen	22
5.2 Neuartige Ansätze zur Beschreibung der Trocknungskinetik von Einzeltropfen	24
5.3 Auswirkungen des Trocknungsprozesses auf die Polymorphie des Mannitolpartikels.....	25
5.4 Verdunstungskinetik als ein Qualitätsmerkmal für Schmieröle.....	27
5.5 <i>Blowing agents</i> als ein Konzept zukünftiger <i>high performance</i> Kraftstoffe.....	28
6 Experimenteller Teil	30
6.1 Versuchsaufbau und Vorstellung des apparativen Konzepts.....	30
6.1.1 Weiterentwicklung des modularen Aufbaus zur Untersuchung levitierter Proben	32
6.1.2 Konzepte zur Probeneinbringung und Probenentnahme	34
6.1.3 Temperaturmessungen an Einzeltropfen	35
6.2 Einfluss des Thermoelements und des Gasvolumenstroms auf die Verdunstungscharakteristik	39
6.3 Raman-spektroskopische Untersuchungen im backscattering Verfahren	44

6.4 Bildgebende Verfahren zur Untersuchung levitierter Proben	47
6.4.1 Bestimmung der Verdunstungskinetik im Shadowgraphieverfahren	47
6.4.2 Farb- und Strukturuntersuchungen im Auflichtverfahren.....	50
7 Ergebnisse und Diskussion	51
7.1 Trocknung wässrige Mannitollösung.....	52
7.1.1 Verdunstungskinetik wässriger Mannitoltropfen bei erhöhten Luftfeuchten	54
7.1.2 Entstehung und Untersuchung von überkritische Mannitollösung in Einzeltröpfen	66
7.1.3 Untersuchung der Polymorphie des Mannitols während der Kristallisation eines Protopartikels	75
7.2 Analyse levitierter Dieseltropfen.....	80
7.2.1 Einfluss einer Biokomponente auf die Verdunstung von Dieselmotoren	81
7.2.2 Wirkungsweise von 1,1'-(Azodicarbonyl)dipiperidin unter dem Blickpunkt der Verbesserung der Cetanzahl von Dieselmotoren	85
7.2.3 Aufklärung des Zerfallsmechanismus des 1,1'-(Azodicarbonyl)dipiperidin	87
7.2.4 Auswirkung von <i>blowing agents</i> auf die Verdunstungseigenschaften von Einzeltröpfen	90
7.2.5 Einfluss von AZDP auf die Verdunstung unterschiedlicher Dieselmotoren.....	94
7.2.6 Ableitung relevanter funktioneller Gruppen auf Basis der Wirkungsweise von 1,1'-(Azodicarbonyl)dipiperidin für neuartige <i>blowing agents</i>	101
7.2.7 Ergebnisse des systematischen Testverfahrens zur Identifizierung neuartiger <i>blowing agents</i>	104
7.3 Verdunstungseigenschaften von Schmierstofftröpfen	112
7.3.1 Ermittlung der Verdunstungskinetik von Basisölen für Schmierstoffe.....	112
7.3.2 Untersuchung der Oxidation von Basisölen unter Verwendung des Auflichtverfahrens	114
8 Ausblick	116
9 Literaturverzeichnis	118
10 Anhang	126

10.1 Chemikalienverzeichnis	126
10.2 Abbildungsverzeichnis.....	129
10.3 Tabellenverzeichnis.....	136
10.4 Abkürzungsverzeichnis	138
10.5 Symbolverzeichnis.....	140
10.6 Kenndaten der statistischen Versuchspläne.....	142
10.6.1 Charakterisierung der Auswirkung des Thermoelements auf die Verdunstungskinetik von Wassertropfen	142
10.6.2 Trocknung wässriger Mannitollösung bei erhöhten Luftfeuchten.....	149
11 Veröffentlichungen	164

1 Zusammenfassung

Moderne Verbrennungsmotoren, löslicher Kaffee, Superabsorber der neusten Generation und Trockenpulverinhalatoren haben eine, auf den ersten Blick nicht offensichtliche, Gemeinsamkeit: Die Generierung von Tröpfchen, die ein Spray bilden und aus denen eine volatile Komponente verdunstet. Diese Verdunstung kann je nach Verfahren bzw. Anwendung zu einer Partikelbildung führen. Das Verständnis der Sprayerzeugung ist in den vergangenen Jahren durch bspw. öffentlich geförderte Forschungsprojekte^[1] gestiegen und gilt als gut verstanden. Gleiches gilt für die Verdunstung und Partikelbildung aus Tropfen, die aus binären Stoffgemischen bestehen. Ein anderes Bild ergibt sich bei der Betrachtung der Verdunstungscharakteristik von Tropfen, die sich aus realitätsnahen bzw. anwendungsnahen Multikomponentengemischen zusammensetzen und aus denen Komponenten verdunsten.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen daher intensive Untersuchungen der Verdunstung bzw. Trocknungskinetik und Partikelbildung aus Einzeltropfen, die aus Multikomponentengemischen bestehen. Diese Untersuchungen wurden an verschiedenen Stoffsystemen mit steigender Komplexität durchgeführt. Die Analyse wässriger Mannitoltropfen als ein Zweistoffsystem bildet die Grundlage für die spätere Untersuchung von komplexeren Mehrkomponenten-Tropfen und stellt somit das Modellsystem dieser Arbeit dar. Aufbauend hierauf wurden Tropfen des komplexen Gemisches Diesel untersucht, wobei der Fokus auf der Beeinflussung der Verdunstungskinetik durch Additivierung lag. Im Anschluss wurde die Verdunstungskinetik verschiedener Grundöle, welche ebenfalls als komplexe Gemische angesehen werden können, eingehend untersucht. Hierbei standen oxidative Prozesse während der Verdunstung im Mittelpunkt.

Für tiefergehende Untersuchungen von Tropfen und Partikel, verschiedenster Zusammensetzung, Größe und bei variablen Umgebungsbedingungen stellt die akustische Levitation eine zu favorisierende analytische Methode dar. Diese Technik ermöglicht eine ortsfeste und berührungslose Positionierung der Probe bei unterschiedlichsten Temperaturen und Luftfeuchten. Ist ein Tropfen bzw. Partikel in Schwebelage gebracht, lassen sich unterschiedlichste analytische Verfahren *online* und *offline* anwenden. Bereits in vorherigen Arbeiten wurden Verfahren wie die Shadowgraphie oder Raman-Spektroskopie erfolgreich verwendet, um levitierte Körper eingehend zu studieren.^[2-6] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diese gängigen Methoden weiterentwickelt, neue Auswertungsverfahren angewendet und die akustische Levitation erstmals bei sehr hohen Temperaturen (>260 °C) und Luftfeuchten (15 % r.H. bei 120 °C) durchgeführt. Zusätzlich wurde die Technik zur Levitation weiterentwickelt, um Untersuchungen bei den genannten Versuchsbedingungen zu ermöglichen. Bei Parameterstudien, die bspw. die Auswirkung der Temperatur und Luftfeuchte auf die Verdunstungsgeschwindigkeit zum Inhalt hatten,

wurde die statistische Versuchsplanung herangezogen, um signifikante Parameter zu identifizieren und zu quantifizieren.

Zunächst wurde die Trocknungskinetik levitierter wässriger Mannitoltropfen, welche ein Zweikomponentensystem darstellen, untersucht. Wasser diente hierbei als Lösungsmittel und war zugleich die verdunstende Komponente. Mannitol wiederum ist ein in Wasser löslicher Feststoff. Basis dieser Untersuchungen waren gemeinsame Studien mit GROSSHANS *et al.*^[7,8] und GRIESING *et al.*^[4,9], bei denen die Verdunstungskinetik wässriger Mannitoltropfen bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 1 % und einem Temperaturbereich von 80 bis 120 °C (Trocknungstemperatur) theoretisch und experimentell untersucht sowie entsprechende Modelle entwickelt wurden. Bei ersten Versuchen zeigte sich, dass die Luftfeuchte einen signifikanten Einfluss auf die Verdunstungskinetik hat, den es zu quantifizieren galt. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass Tropfen einer konzentrierten Mannitollösung bei relativen Luftfeuchten über 10 % nicht mehr kristallisierten, weshalb auf diesem Gebiet weitere Untersuchung des Phänomens unternommen wurden.

Mithilfe eines statistischen Versuchsplans (*response surface plan*) war es möglich, den Einfluss der Luftfeuchtigkeit in Kombination mit der Temperatur auf diverse Parameter der Trocknungskinetik zu quantifizieren. Die hierbei erzielten Ergebnisse waren, unter vernachlässigen des Faktors Luftfeuchtigkeit, deckungsgleich mit Resultaten vorheriger Studien.^[4,7-9] Bezogen auf die Verdunstungsrate des Wassers aus den Mannitoltropfen konnte in einem Temperaturbereich von 80 bis 120 °C ein linearer Zusammenhang mit der relativen Luftfeuchte (5 bis 15 %) ermittelt werden, wobei eine hohe Temperatur und eine niedrige Luftfeuchte eine hohe Verdunstungsrate zur Folge hatte. Bei der Analyse des Hüllbildungszeitpunktes (der Zeitpunkt, an dem aus dem Tropfen ein Partikel hervorgeht) zeigte sich erneut die Einflussgröße der Luftfeuchte im Hinblick auf die Trocknungskinetik. So führte pauschalisiert eine höhere Luftfeuchtigkeit zu einer späteren Hüllbildung. Darüber hinaus resultieren höhere Luftfeuchten in kleineren Partikel zum Zeitpunkt der Hüllbildung. Dieser Effekt war jedoch von untergeordneter Natur (maximal 10 % Unterschied in der Partikelgröße zwischen minimaler und maximaler Luftfeuchtigkeit). Mit resultierenden Unterschieden von bis zu 30% war der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Größe des getrockneten Partikels bzw. der finalen Partikelgröße deutlich größer. Hierbei stach hervor, dass bei relativen Luftfeuchten oberhalb von 14 % und unabhängig von der Temperatur sowie im Rahmen des Messfehlers (± 4 % bezogen auf die Schattenbilder) eine einheitliche relative Partikelgröße resultierte. Diese limitierende Auswirkung der relativen Luftfeuchte war oberhalb von 10 % ausgeprägt und entsprechend unterhalb schwach bis nicht messbar vorhanden. Zusätzlich kristallisierten Tropfen bei relativen Luftfeuchten oberhalb von 15 % bei 120 °C nicht.

Um die Kristallisation von wässrigen Mannitoltropfen grundsätzlich zu verstehen, wurden auf Basis des bereits genannten statistischen Versuchsplans zusätzliche Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie an levitierten Tropfen/Partikel durchgeführt. Zunächst konnte bezogen auf den Fall der nicht kristallisierenden Mannitollösungen gezeigt werden, dass es sich nicht um geschmolzenes Mannitol, sondern um übersättigte wässrige Mannitollösungen mit max. 5 % Wassergehalt handelte. Literaturbekannt ist, dass Mannitol in verschiedenen Polymorphen mit unterschiedlichen thermodynamischen Stabilitäten kristallisieren kann.^[10] In der vorliegenden Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass die verschiedenen Polymorphe auch bei höheren Temperaturen (>80 °C) darstellbar sind und wie die Kristallisation hinsichtlich der Polymorphie des Mannitols bei einer Trocknung verläuft. So konnte das α Polymorph lediglich übergangsweise nachgewiesen werden. Bezogen auf die thermodynamisch stabileren Modifikationen β und γ D-Mannitol konnte zudem ein komplexes und statistisch signifikantes Modell erstellt werden, welches in Abhängigkeit von der Temperatur, der Luftfeuchtigkeit und des initialen Mannitolgehalts das Polymorph des späteren Partikels vorhersagt. Vereinfacht zusammengefasst ist bei niedrigen Luftfeuchten und niedrigen initialen Mannitolgehalten oder bei hohen Luftfeuchten und hohen initialen Mannitolgehalten die Bildung des β Polymorphs zu erwarten, wobei eine höhere Temperatur (120 °C im Vergleich zu 80 °C) die Ausbildung des β D-Mannitols ebenfalls begünstigt.

Als erstes komplexeres Gemisch wurde die Verdunstungskinetik von Dieselkraftstoffen untersucht. In einem ersten Schritt wurde grundlegend untersucht, inwieweit die Verdunstungskinetik von Dieseltropfen bei Gastemperaturen von bis zu 250 °C unter dem Gesichtspunkt der Reproduzierbarkeit analysierbar ist. Hierzu wurde reiner Dieselkraftstoff mit Fettsäuremethylester (FAME) additiviertem Diesel und reinem FAME verglichen. Es zeigte sich, dass Diesel und FAME bei 250 °C unterschiedliche Verdunstungsverhalten aufwiesen. So verdunstete FAME langsamer und nicht vollständig im Gegensatz zum konventionellen Kraftstoff. In Anlehnung an gesetzliche Regelungen wurde im Anschluss Diesel mit 7 % FAME additiviert. Der FAME-Zusatz bewirkte eine langsamere initiale Verdunstung des Tropfens (zu Beginn der Verdunstung lag der Unterschied in der Verdunstungsgeschwindigkeit im Mittel bei 3000 $\mu\text{m}^2/\text{s}$) und führte zu Ende der Versuche zu größeren finalen Tropfengrößen (relative und normierte Tropfenoberflächen betragen 0.0124 für reinen Diesel gegenüber 0.021 für additivierten Diesel). Diese Unterschiede konnten ebenfalls mit Temperaturmessungen der Tropfen bestätigt werden.

In einem weiteren Schritt wurde versucht mit einem neuartigen Zündverbesserer, dem s. g. *blowing agent* 1,1'-(Azodicarbonyl)dipiperidin (AZDP), die Verdunstungskinetik von Diesel zu beschleunigen. Die Zersetzungsreaktion des AZDPs geht mit einer Molzahlvergrößerung einher und erzeugt gasförmige Produkte im Tropfen, die für eine schnellere Verdunstung der flüssigen Komponenten durch eine Oberflächenvergrößerung sorgen. So

wurde der Reaktionsmechanismus des Zerfalls des *blowing agents* mittels thermogravimetrischer Analysen (TGA) in Verbindung mit Infrarot-Spektroskopie (IR) aufgeklärt.

Inwieweit eine Zersetzung des AZDP in einem flüssigen Tropfen zur Erzeugung von Gas im Tropfen führen kann, wurde anhand eines Modellsystems bei einer Temperatur von 250 °C untersucht. Da sich bei dieser Temperatur das AZDP bereits zersetzt, wurde entsprechend der Anwendung ein Modellsystem aus einer Mischung, bestehend aus 50 % Wasser und 50 % einer ionischen Flüssigkeit, gewählt. Hierbei wurde die ionische Flüssigkeit als flüssige und nicht verdunstende Komponente verwendet und das Wasser, bedingt durch seine spezifische Wärmekapazität und Verdampfungsenthalpie, bei der Verdunstung verwendet, um die Zersetzung des AZDP zu verzögern. Mit einer 1 %igen Lösung des AZDPs im Modellsystem konnte erfolgreich eine Gasproduktion im Tropfen beobachtet und verfolgt werden, die letztlich zum Zerbersten des Tropfens führte.

Da die postulierte Wirkung des AZDPs im vorgestellten Modellsystem bestätigt werden konnte, wurde überprüft, welche Auswirkung das AZDP auf die Verdunstung von reinem und mit 7 % FAME additiviertem Diesel hat. Es wurden hierbei Versuche bei Gastemperaturen von 230 und 250 °C und mit einem AZDP-Gehalt von 1000 bzw. 5000 ppm durchgeführt. Für eine Additivierung mit 1000 ppm AZDP konnte lediglich ein Einfluss auf die finale Tropfengröße bei Ende der Tropfenbeobachtung festgestellt werden. So war die Tropfenoberfläche der additivierten Tropfen im Mittel um 30 % kleiner gegen Ende des Versuchszeitraums bei einer Trocknungstemperatur von 230 °C. Deutlich stärker war die AZDP-Auswirkung bei einer Additivierung mit 5000 ppm. So zeigten sich bei höheren *blowing agent* Anteilen höhere Verdunstungsraten während des gesamten Untersuchungszeitraumes. Ein entsprechend additivierter Tropfen benötigt eine um ein Drittel kürzere Verdunstungszeit für den Verlust von 95 % seiner anfänglichen Oberfläche. Gleiche bzw. analoge Beobachtungen wurden bei einer Temperatur von 250 °C gemacht.

Beruhend auf den Erkenntnissen und Ergebnissen der detaillierten Untersuchung zur Verwendung des AZDPs als *blowing agent* konnten zerfallsgeneigte chemische Struktur abgeleitet werden. Hierauf basierend wurden 17 potenzielle und neue *blowing agents* identifiziert und einem eigens entwickelten Testverfahren unterzogen. Mithilfe dieses Testverfahrens konnten aus diesen ursprünglich 17 Substanzen vier neue *blowing agents* identifiziert werden, welche die Dieselveerdunstung effektiver beeinflussen als das AZDP.

Als letzte Gruppe der Multikomponentensysteme wurden Basisöle verschiedener Güte (der Gruppen II und III) für Schmierstoffe hinsichtlich ihrer Verdunstungseigenschaften bei 250 °C untersucht und charakterisiert. Aus der Gruppe II wurden die Basisöle Agip SN 90 und Motiva Star 4 untersucht. Die Basisöle Yubase 4 und GTL 4 wurden als Vertreter der Gruppe III analysiert. Bezogen auf die Verdunstungskinetik konnte gezeigt werden, dass die Basisöle der Gruppe II deutlich schneller (90 % der initialen Tropfenoberfläche nach im Mittel 49.8 s/mm² abgebaut) als die Vertreter der Gruppe III verdunsteten (90 %

der initialen Tropfenoberfläche nach im Schnitt 104 s/mm^2 abgebaut). Das GTL 4 zeigte von allen untersuchten Ölen die beste Verdunstungscharakteristik im Hinblick auf die Verwendung in Schmierstoff für bspw. Motoren.

Während der Untersuchungen der verschiedenen Basisöle konnte mit zunehmender Versuchsdauer eine Schwarzfärbung der anfänglich klaren Öle beobachtet werden, die auf oxidative Prozesse während der Verdunstung bei 250 °C zurückzuführen sind. Da die Shadowgraphie nicht geeignet ist, Änderung der Tropfenfarbe zu ermitteln, wurden Farbtuntersuchungen im Auflichtverfahren durchgeführt. Mit Hilfe der Farbaufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Farbänderung während der Verdunstung mit der Gruppe der Basisöle korreliert. Je schwächer die Farbänderung war, desto höherwertig war das entsprechende Grundöl. Das GTL 4 zeigte bei diesen Untersuchungen die geringste Farbänderung und war am Ende des Beobachtungszeitraums lediglich bernsteinfarben.

2 Summary

Modern combustion engines, soluble coffee, the latest generation of superabsorbent polymers and dry powder inhalers have a not obvious similarity: the generation of droplets during the production process, which form a spray. A volatile component evaporates during and after the generation of the spray. This evaporation can be followed by the formation of particles as well as powders in dependence of the process. Thanks to different publicly funded research projects the knowledge about spray generation increased in recent years. Therefore, the generation of a spray is well understood. This is different for the evaporation kinetics of multicomponent droplets, which are related to real systems or are application oriented.

The intensive investigation of the evaporation kinetic and particle formation of single multicomponent droplets is essential to this work. Those investigations were carried out using different fluid systems with increasing complexity. The comprehensive analysis of aqueous (aq.) mannitol droplets as a two-component system was necessary for the examination of more complex multicomponent droplets and is the model system of this work. Diesel fuel droplets were investigated as first multicomponent system in regards of the evaporation kinetics and how this kinetic can be influenced using different additive technologies. In addition, the evaporation characteristic of different base oils for lubricants were analyzed with respect to oxidative processes.

Acoustic levitation is perfectly suitable to study different sized droplets or particles with different compositions at different environmental condition. This technique enables the contactless positioning of a sample at different gas temperatures and humidity at a fixed position. Such a levitated sample can be analyzed by using different on- and offline techniques. In previous studies methods like shadowgraphy and Raman spectroscopy were successfully used to analyze levitated samples.^[2-6] During this work, those methods were further developed, new methods were applied and the levitation at high temperatures (>260 °C) and humidity's (15 % r.H. at 120 °C) was realized for the first time. Design of experiment (DoE) was used to identify and quantify significant parameters as well as to carry out parametric studies (e.g. impact of the temperature and humidity on the evaporation rate).

The drying kinetic of levitated aq. mannitol droplets was initially investigated. Those droplets represent a two-component system, which was used as a model for this work. Water served as a solvent and as an evaporating component. Mannitol is a water-soluble sugar alcohol, which doesn't evaporate. The investigations of this system are based on joint studies (GROSSHANS et al.^[7,8] und GRIESING et al.^[4,9]), which provide an experimental and theoretical characterization of the evaporation kinetics of aq. mannitol droplets at low humidity (<1 % r.H.) and temperatures between 80 and 120 °C. Single experiments of these studies showed a significant impact of the humidity on the evaporation of water. In

addition, it was shown, that single aq. mannitol droplets didn't crystalize at a relative humidity above 10 %. Both observations suggest that there are still pending issues about the evaporation of aq. mannitol droplets.

It was possible to characterize the impact of the humidity in combination with the temperature on the evaporation kinetic of aq. mannitol droplets by using DoE (response surface plan). A linear relation of the evaporation rate of water was found within a temperature range from 80 to 120 °C and a rel. humidity range from 5 to 15 %. In this case, a high temperature and a low humidity resulted in a high evaporation rate and vice versa. The humidity showed again a retarding effect on the evaporation kinetic during the investigation of the point of solid layer formation. Generalized, a high relative humidity lead to a later solid layer formation. Furthermore, a higher humidity caused smaller proto particles (transition between a fluid and solid shell), whereby this effect was circumstantial (maximal 10 % difference in proto particle size for the lowest and highest humidity). Way more interesting is the impact of the humidity on the final particle size. Here, a higher relative humidity resulted into smaller particles (30 % difference in size between highest and lowest humidity). Surprisingly, there was no significant impact above a relative humidity of 14 % on the final particle size. This phenomenon is independent from temperature and can be observed within the measurement error of the shadowgraphy (maximal 4 % difference in size). This limiting effect can be described strongly above 10 % r.H. and weakly or not measurable below this humidity. In addition, the aq. mannitol droplet didn't crystalize anymore at 120 °C and 15 % r.H.

Raman spectroscopy was used during experiments of the DoE to generate a fundamental understanding of the crystallization of aq. mannitol droplets. It was shown, that the none crystalizing mannitol droplet didn't consist of molten mannitol based on the study of Raman spectra, but rather of a supersaturated mannitol solution (max. 5 % water content). It is well known in literature, that mannitol can crystalize in three different polymorphs with different thermodynamic stabilities. It was shown for the first time, that these three polymorphs can occur at higher temperature (>80 °C) and how an aq. mannitol droplet crystalizes during a drying process with respect to these modifications. In this study, the α polymorph was only detected transitionally. A model has been developed which describes the polymorph of the final particle in dependence of temperature, initial mannitol content and humidity with regards to the thermodynamic more stable β and γ D-mannitol. In a nutshell, a low humidity and a low initial mannitol content or a high humidity and a high initial mannitol resulted in the occurrence of β polymorph, whereby a higher temperature (120 °C compared to 80 °C) supported the formation of β mannitol.

Diesel fuel was the first complex mixture, which was analyzed with regards to evaporation kinetics. As a first step, it was investigated whether the drying kinetics of diesel droplets can be determined significantly and reproducibly at temperatures up to 250 °C. Therefore,

the evaporation behavior of pure diesel fuel, fatty acid methyl ester (FAME) and diesel, which was additivated with FAME was investigated. It was shown, that pure diesel and FAME have a different evaporation behavior at 250 °C. In this case, FAME evaporated slower and not completely. According to legal regulations, a mixture of 7 % FAME and 93 % diesel was investigated afterwards. The addition of FAME to diesel resulted in a slower initial evaporation of the droplet (average 3000 $\mu\text{m}^2/\text{s}$ at the beginning of the evaporation) and in bigger droplet sizes at the end of the experiment (relative droplet surface was 0.0124 for diesel and 0.021 for diesel with 7 % FAME). These differences were also confirmed during experiments where temperature measurements were conducted.

As a next step, an attempt was made to accelerate the evaporation of diesel using a new kind of an ignition improver; the blowing agent 1,1'-(azodicarbonyl)dipiperidine (AZDP). The idea behind this study is that AZDP is going through a decomposition reaction during the evaporation and forms gas inside the droplet. This gas formation should then result in a higher specific surface of the droplet and therefore to a faster droplet evaporation. Further experiments were conducted to get fundamental understanding of how the AZDP can affect this kind of acceleration. Using thermogravimetric analyses (TGA) in combination with infrared spectroscopy (IR) the decomposition mechanism of AZDP was clarified. A model system at a temperature of 250 °C was used to investigate the gas formation in a droplet which is formed by the decomposition of AZDP. Due to the instantaneously decomposition of AZDP at such a temperature, the model system was designed as 50 % water and 50 % of an ionic fluid. The idea behind these mixtures was that the evaporation of water lead to a cooling and therefore to a retardation of the decomposition of the AZDP and the ionic fluid didn't evaporate. Using a concentration of 1 % of AZDP in this mixture resulted in a monitorable gas formation inside a droplet. In single experiments the produced gas also resulted in bursting droplets.

In a next step, experiments were conducted with different types of diesel to clarify whether AZDP shows similar effects for those complex mixtures, since the postulated effect of AZDP was successfully proven for the model system. The first type of diesel fuel was pure diesel without any additives and the second type was a mixture of 93 % pure diesel and 7 % FAME. This study was conducted at 230 and 250 °C and with an AZDP content of 1000 and 5000 ppm. The use of 1000 ppm AZDP yielded in smaller droplets at the end of the experiment. In average, a droplet with AZDP inside was 30 % smaller in comparison to fuel droplet without a blowing agent inside at the end of the droplet lifetime. The use of an AZDP content of 5000 ppm resulted in a stronger influence of the evaporation kinetic of fuel droplets. Here, 5000 ppm AZDP yielded to higher evaporation rates during the whole experiments. A droplet with AZDP needed around a third time less compared to a fuel droplet without a blowing agent inside to lose 95 % of its initial droplet surface. This observation was made at 230 and 250 °C gas temperature.

Based on the insights and results of the detailed study of AZDP, 17 new blowing agents have been identified based on the molecular structure of AZDP. All new compounds were analyzed using a custom build test system. Four out of the 17 new compounds were identified to affect the diesel evaporation better than AZDP.

The last class of multi component systems, base oils with different grades for lubricants were analyzed. Again, the evaporation kinetics at 250 °C of these oils were the focus of this study. Agip SN 90 and Motiva Star were analyzed as examples for group II base oils and Yubase 4 and GTL as examples for group III oils. It was shown that group II oils evaporated way faster than group III oils (loss of 90 % of the initial droplet surface after 49.8 s/mm² compared to 104 s/mm²). GTL 4 showed the best evaporation kinetic of all analyzed base oils for lubrication purpose.

A severe discoloration (partly black coloration) was observed during the investigation of the evaporation of the different base oils. This discoloration was connected to oxidative processes inside the droplet. It was found that shadowgraphy cannot be used to monitor the discoloration of a droplet. For this purpose, a color camera was used to monitor the droplet color based on reflected light techniques. Using this technique, it was shown that the change of color of a droplet during the evaporation correlated with the base oil group. The less the change in color was, the higher was the quality of the base oil. GTL 4 showed again the best performance of the four analyzed base oils with a slightly amber color at the end of the evaporation.

3 Einleitung und Problemstellung

Tropfen sind an vielen Prozessen beteiligt, die maßgeblich den Alltag beeinflussen: Sei es bei der Fortbewegung mit modernen Dieselmotoren oder der Verwendung pulverförmiger Produkte oder Pharmazeutika, welche u. a. mittels Sprühtrocknungsprozessen produziert werden. Bei der Bildung von Aerosolen und partikulären Systemen aus einem Fluid oder bei Verbrennungsvorgängen, sind Verdunstungsprozesse volatiler Komponenten aus Tropfen maßgeblich für die entsprechenden Anwendungen. Die Untersuchungen dieser verschiedenen Verdunstungsprozesse stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit.

Das Ziel einer Sprühtrocknung besteht darin, in einem kontinuierlichen Prozess ein flüssiges Mehrkomponentengemisch (Lösung, Suspension oder Dispersion) konvektiv und schonend zu trocknen und in ein Pulver zu überführen. Der Sprühprozess bzw. die Sprühtrocknung umfasst eine Vielzahl von Schritten, wie die Homogenisierung des zu trocknenden Gemisches, das Versprühen des Gemisches bzw. die Erzeugung eines gleichmäßigen Sprays, die Regelung von Luftfeuchte und -temperatur innerhalb der Sprühanlage usw. Die Produkteigenschaften der dabei erhaltenen Pulver werden maßgeblich durch Prozesse innerhalb der Tropfen wie z. B. Stoff- und Wärmeübergang, bestimmt. Durch Variation der Sprühparameter, wie Temperatur und Luftfeuchte, oder der Betriebsweise der Sprühapparatur lassen sich diese tropfenbezogenen Prozesse und somit die späteren Partikeleigenschaften beeinflussen. Im Bereich der pulverförmigen Pharmazeutika ist der Zuckeralkohol Mannitol ein idealer Ausgangsstoff für Trägerpartikel für den Einsatz in Trockenpulverinhalatoren zur Behandlung von Asthma oder chronischen obstruktiven Lungenerkrankungen (COPD). Hierbei dient das Mannitol als Substanz für das Trägersystem auf dem entsprechend kleinere Wirkstoffpartikel (bspw. aus Salbutamolsulfat) aufgebracht werden. Entscheidend für den Einsatz im Trockenpulverinhalator ist die Partikelgestalt der Mannitolpartikel.

Daher sollen im Rahmen dieser Arbeit mittels detaillierter Studien die Trocknungskinetiken wässriger Mannitoltropfen bei verschiedenen Mannitolkonzentrationen, Temperaturen und Luftfeuchten charakterisiert werden. Als analytische Methode kann hierzu die akustische Levitation in Verbindung mit der Shadowgraphie genutzt werden um die Trocknungskinetik der Tropfen zu untersuchen. Neben dieser Kinetik der Tropfen kann es bezogen auf die Resorption des Mannitols in den Atemwegen von entscheidender Bedeutung sein, in welcher Kristallmodifikation das Mannitol kristallisiert. Zur Bestimmung dieser Modifikationen stellt die Raman-Spektroskopie eine probate analytische Methode dar.^[11] Daher sollen die levitierten Einzeltropfen mithilfe dieser Methode genauer analysiert werden, und die Kristallmodifikation des erhaltenden Partikels in Abhängigkeit von den Trocknungsparametern beschrieben werden.

Bezogen auf einen Verbrennungsprozess, bspw. in einem Dieselmotor mit Direkteinspritzung, ist es von Nöten, innerhalb eines äußerst kurzen Zeitraums (zwei- bis dreistelliger

Millisekundenbereich) ein Kraftstoffspray zu erzeugen und die Verdunstung der Dieseltropfen zu realisieren, bevor das Kraftstoff-Luft-Gemisch gezündet wird. Im Gegensatz zu anderen Verbrennungsmotoren verbrauchen Dieselmotoren weniger Kraftstoff und erreichen reale Wirkungsgrade von bis zu 55 %.^[12] Allerdings fordern immer kleiner werdende Grenzwerte für den Ausstoß von Schadstoffen durch Kraftfahrzeuge neue technologische Fortschritte im Bereich der Motor- und Fahrzeugtechnik sowie in der Abgasnutzung und -behandlung. So sind bedingt durch Abgasnormen wie die Euro 5 oder 6 in Europa bspw. Technologien wie der Partikelfilter oder die AdBlue-Technologie im Kraftfahrzeugbereich zum Einsatz gekommen, oder der Zusatz von FAME mittlerweile gesetzlich geregelt.^[13-15] Damit einher geht ebenfalls eine erhöhte Anforderung an den verwendeten Kraftstoff. So führt bspw. eine Erhöhung der Cetanzahl des verwendeten Kraftstoffs zu einem ruhiger laufenden Motor und zu geringeren NO_x-Emissionen.^[12,16] Aus diesem Grund fordert der Europäische Automobilherstellerverband eine generelle Erhöhung der Cetanzahl von Diesel von aktuell 51 auf 58.^[17] Additive, die die Cetanzahl erhöhen, werden Zündverbesserer genannt. Basierend auf einem Patent von Charles L. Levesque, das der Rohm & Haas Company 1959 zugeteilt wurde, meldete die Shell Oil Company ein Patent auf eine neue Art von Zündverbesserern an.^[18,19] Hierbei handelt es sich um AZDP. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll dieser Zündverbesserer auf seine Wirkung und Wirkweise in akustisch levitierten Dieseltropfen untersucht werden. Hierzu soll der experimentelle Aufbau für die Realisierung von Temperaturen am Ort der Tropfenlevitation von bis zu 260 °C modifiziert werden. Im Anschluss soll unter Variation von Parametern wie Temperatur, Dieselsorte und Additivgehalt die Beeinflussung der Verdunstungskinetik des Kraftstoffs durch AZDP analysiert und quantifiziert werden. Im Rahmen dieser Untersuchung soll zudem der Einfluss der FAME-Additivierung auf die Verdunstungscharakteristik von Dieselmotorkraftstoff untersucht werden.

In Anlehnung an die Untersuchung der Verdunstung von Kraftstoff sollen Basisöle als eine weitere für Verbrennungsmotoren wichtige Komponente mithilfe der akustischen Levitation untersucht werden. Hauptaufgabe des Motoröls ist es, bei unterschiedlichsten Bedingungen, Reibstellen im Motor vor Verschleiß und Korrosion zu schützen. Dabei haben die folgenden Eigenschaften die größte Auswirkung auf die Qualität und die Eignung als Motorenöl: Fließverhalten bei hohen und niedrigen Temperaturen und bei Schergefälle, das Vermögen feste Fremdstoffe zu dispergieren, die Reaktivität mit metallischen Oberflächen, Neutralisationsvermögen von sauren Produkten sowie das Abdichten und Kühlen. Neben der hierfür notwendigen Additivierung des Schmiermittels ist die Wahl des Basisöls für das spätere Motorenöl maßgeblich für die Leistungsfähigkeit des Schmierstoffes. Das ideale Basisöl sollte hierbei nicht verdunsten und gegen oxidative Prozesse unempfindlich sein. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit in Anlehnung an den s. g. NOACK-Test ein Verfahren entwickelt werden, das auf Basis von levitierten Einzeltropfen eine Aus-

sage über die Güte und Qualität des Basisöls ermöglicht. Neben der Ermittlung der Verdunstungseigenschaften der Basisöle sollen Versuche im Auflichtverfahren durchgeführt werden, um eine zeitliche Verfolgung der Farbveränderung zu erproben.

4 Theoretische Grundlagen

Im Mittelpunkt dieser experimentell orientierten Arbeit steht die Untersuchung von Einzeltropfen, bestehend aus mindestens zwei Komponenten, unter Zuhilfenahme eines akustischen Levitators. Grundlagen zum Themenfeld der akustischen sind im Abschnitt 4.1 beschrieben. Die qualitative Beschreibung der Trocknung eines Mehrkomponenten-Tropfens gibt der Abschnitt 4.2. Eine Übersicht zu Modellen zur Beschreibung des Stoff- und Wärmeübergangs eines Tropfens verschiedener Zusammensetzung gibt Abschnitt 4.2.1.

4.1 Das Prinzip der akustischen Levitation

Kernstück der experimentellen Untersuchungen im Rahmen der vorlegten Arbeit ist ein akustischer Levitator. Die Akustik ist hierbei die Lehre vom Schall und die Levitation, abgeleitet vom lateinischen Wort *levitas* (Leichtigkeit), das freie Schweben von Objekten. Bei dem Verfahren der akustischen Levitation wird somit ein Objekt unter Zuhilfenahme von Ultraschall zum Schweben gebracht. Es lassen sich mittels eines akustischen Levitators Tropfen/Partikel mit einer Größe zwischen 50 μm und einigen Millimetern (2-3 mm) levitieren. Entdeckt wurde das Phänomen der akustischen Levitation von BÜCKS und MÜLLER und konnte später von KING erstmals theoretisch beschrieben werden.^[20,21] Neben anderen Verfahren zur Levitation (bspw. optische^[22], elektrostatische^[23], diamagnetische^[24] oder aerodynamische^[25]) muss die Probe keine speziellen physikalischen Eigenschaften aufweisen damit sie akustisch levitiert werden kann. Der kommerzielle Erfolg akustischer Levitatoren in den letzten Jahren ist ein weiteres Indiz für die einfache Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit dieses Verfahrens.^[26]

4.1.1 Erzeugung der stehenden Ultraschallwelle

Im Allgemeinen besteht ein akustischer Levitator aus einem Ultraschallgenerator bzw. -wandler (Sonotrode) und einem gegenüberliegenden Reflektor, der eine planare oder konkave Geometrie aufweisen kann.^[27] Der Ultraschallgenerator erzeugt, durch den inversen piezoelektrischen Effekt, Ultraschallwellen, die infolge an das umgebende Medium übertragen werden. Bei Ultraschallwellen handelt es sich um elastische Longitudinalwellen, die sich entsprechend den elastischen Eigenschaften des Mediums in diesem ausbreiten.^[28] Für die stabile Positionierung einer Probe im Levitator muss für die harmonische Ultraschallwelle zwischen Sonotrode und Reflektor der Resonanzfall gelten (Gl. 1), also der Abstand h zwischen Sonotrode und Reflektor einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge λ des Ultraschalls entsprechen.^[20]

$$h = n \cdot \frac{\lambda}{2} \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \setminus \{0\} \quad \text{Gl. 1}$$

Das Ultraschallfeld kann durch verschiedene Schallfeldgrößen charakterisiert werden. Entscheidend für die akustische Levitation sind hierbei die Größen des Schalldrucks und der Schallschnelle. Aus diesen Größen lassen sich neben der Druckverteilung ebenso die axialen und radialen Positionierungskräfte berechnen. Eine Übersicht zur Berechnung dieser Größen beschreiben LAACKMANN und SEDELMAYER.^[2,3,29,30] Eine detaillierte Beschreibung und Anwendungen der akustischen Levitation gibt LIERKE.^[31] In Abb. 4.1 ist das Prinzip der akustischen Levitation unter Beachtung der Positionierung eines Körpers, des Verlaufs des Schalldrucks, der Schallschnelle und die axial wirkende Positionierungskraft zusammenfassend dargestellt.

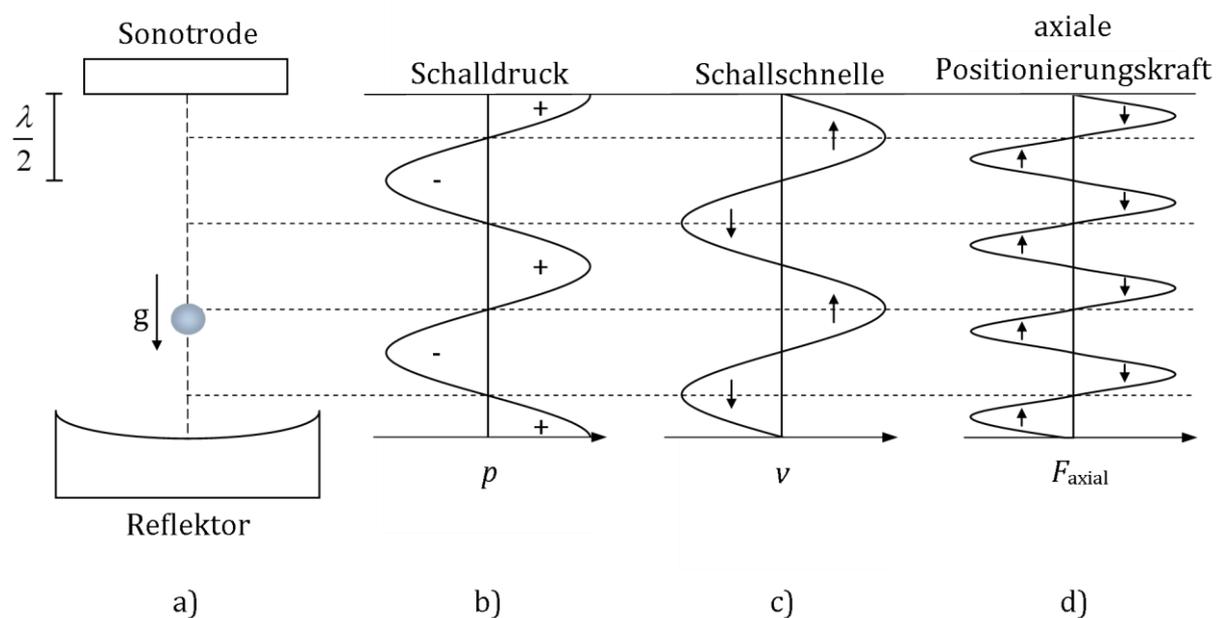


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Prinzips der akustischen Levitation. a) Die levitierte Probe im Ultraschall befindet sich zwischen Sonotrode und Reflektor, die einen Abstand von einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge des Ultraschalls voneinander haben, in einem Druckknoten, wobei die Druckverteilung in b) dargestellt ist. Zudem zeigt c) die Schallschnelle und d) die axial wirkenden Kräfte.

4.1.2 Wechselwirkung des Ultraschallfelds mit dem levitierten Körper

Die Einbringung eines Körpers in das Ultraschallfeld zur kontaktlosen Positionierung mittels akustischer Levitation führt zwangsläufig zur Beeinflussung des Ultraschallfeldes. Eine Auswirkung hierbei ist das Auftreten von akustischer Konvektion. Diese Art der Konvektion beruht auf der Streuung der Schallwelle am Reflektor sowie an der levitierten Probe. Infolge dessen kommt es zu einem erhöhten Wärme- und Stofftransport zwischen der Probe und dem umgebenden Gas.^[32] Zudem kann die Streuung der Schallwelle an der Tropfenoberfläche konvektive Ströme innerhalb einer flüssigen Probe induzieren.^[33] Den experimentellen Nachweis einer solchen Konvektion fand erstmals YARIN *et al.* im Rahmen einer Studie zu den Druckverhältnisse, die einen akustisch levitierten Tropfen umgeben und fand hierbei eine Strömung des umgebenden Fluids um den Tropfen, die er als innere und äußere akustische Strömung beschrieb (Abb. 4.2).^[34]

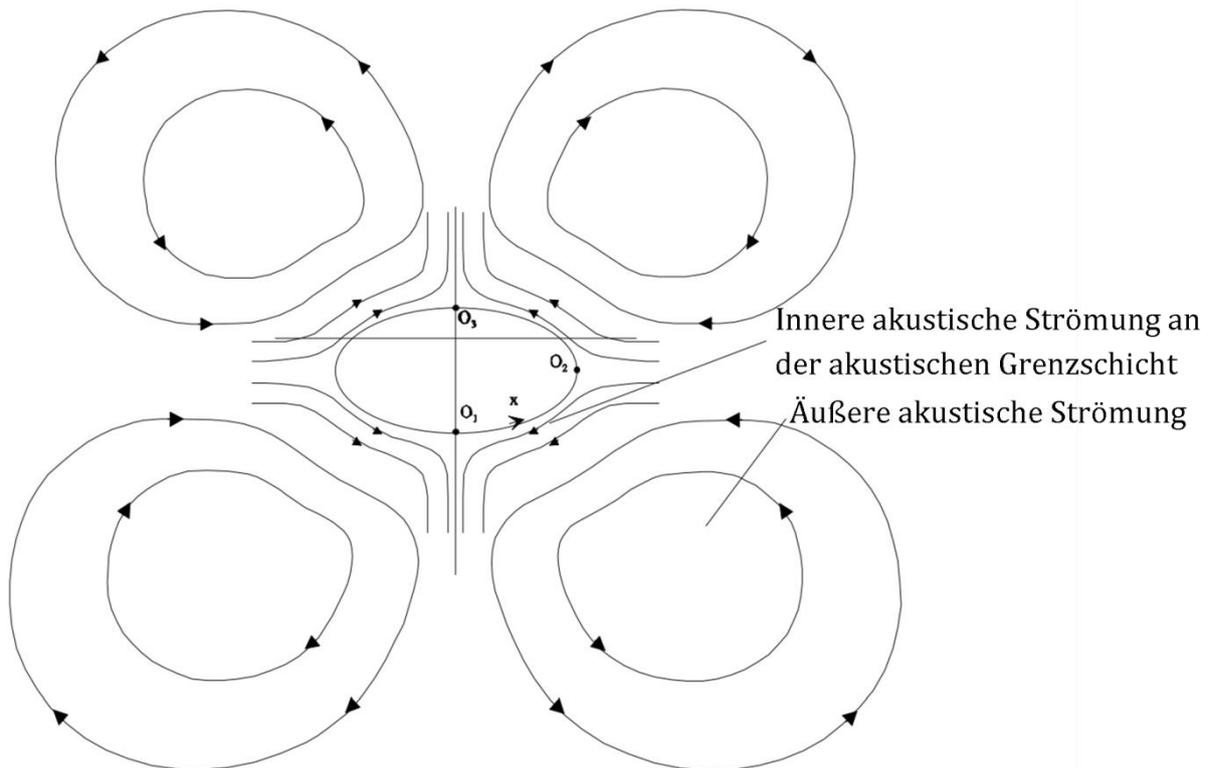


Abb. 4.2: Visualisierung der akustischen Strömung in der Nähe eines levitierten Tropfens.^[35]

Eine Beschreibung der Grenzschichtdicke δ der inneren akustischen Strömung nach Gl. 9 offenbart eine Abhängigkeit von der kinematischen Viskosität ν des umströmenden Fluids und der Kreisfrequenz ω des verwendeten Ultraschalls.

$$\delta = \sqrt{\frac{2\nu}{\omega}} \quad \text{Gl. 4.1}$$

In Näherung für kleine sphärische Körper kann mittels der SHERWOOD Sh ein Zusammenhang zwischen der äußeren und inneren akustischen Strömung bzw. zwischen Schallschnelle und dem Stofftransport mittels Gl. 10 hergestellt werden.

$$Sh = \left(\frac{45}{4\pi}\right)^{0.5} \frac{v_{\max}}{(\omega D)^{0.5}} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Dabei beschreibt D den binären Diffusionskoeffizienten des Dampfes in der Gasphase.

Allgemein beschreibt die SHERWOOD-Zahl das Verhältnis von effektivem zu diffusionsbedingtem Stoffübergang. Auf das Entstehen von akustischen Strömungen, aufgrund eines räumlich begrenzten Levitators, soll an dieser Stelle lediglich verwiesen werden. Grundlegende Arbeiten hierzu wurden von TRINH und ROBEY durchgeführt.^[36]

4.2 Stoff und Wärmetransport an einem Tropfen

Die Verdunstung einer volatilen Flüssigkeit aus einem Tropfen in das umgebende Trocknungsgas findet über die Tropfenoberfläche statt. Wie schnell diese Verdunstung abläuft, ist maßgeblich von der Tropfen- und Gastemperatur als auch von den Partialdrücken der verdunstenden Flüssigkeit an der Tropfenoberfläche und in dem umgebenden Trocknungsgas abhängig.

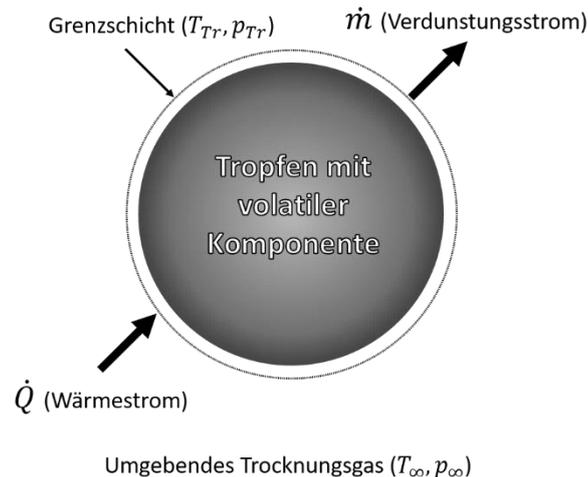


Abb. 4.3: Vereinfachte Darstellung des Stoff- und Wärmetransport an einem sphärischen Tropfen nach MEZHERICHER. Über den Wärmestrom \dot{Q} wird Wärme in den Tropfen und dem Massen- bzw. Verdunstungsstrom \dot{m} Masse aus dem Tropfen transportiert.^[37]

Abb. 4.3 gibt hierbei eine schematische Übersicht der stattfindenden Prozesse während einer Verdunstung wieder. Damit eine Verdunstung erfolgen kann, muss mindestens eine volatile Komponente im Tropfen vorhanden sein. Der Prozess der Verdunstung gestaltet sich hierbei wie folgt. Die Verdunstung dieser Komponente kann ausschließlich über die Tropfenoberfläche also an der Grenzfläche zwischen flüssigem Tropfen und umgebenden Gasmedium stattfinden. Daneben darf das umgebende Gasmedium nicht mit der zu verdunstenden Flüssigkeit gesättigt sein, da sonst keine Differenz in den Partialdrücken an der Tropfenoberfläche und dem umgebenden Gasraum herrscht, welche für den Verdunstungsprozess notwendig ist. Für die Phasenumwandlung der Flüssigkeit muss die Verdampfungsenthalpie aufgebracht werden. Diese Enthalpie wird dem Tropfen zunächst in Form von Wärmeenergie entzogen. Unterschreitet die Temperatur des Tropfens die Umgebungstemperatur, kommt es zu einem Wärmestrom aus dem umgebenden Gas in den Tropfen. Es stellt sich somit folgendes Gleichgewicht ein: Die in den Tropfen transportierte Wärmemenge entspricht der Verdampfungsenthalpie des Verdunstungsstroms. Mit diesem Gleichgewicht direkt verknüpft ist eine Temperaturdifferenz zwischen dem Tropfen und dem umgebenden Gas. Die Temperatur des Tropfens, auch Kühlgrenztemperatur (KGT) genannt, ist somit abhängig von der Temperatur des Gases, dem Partialdruck der volatilen Komponente, der Wärmekapazität des Tropfens und der Verdunstungsenthalpie.

4.2.1 Stoffübergang

Der Begriff Stoffdurchgang bezeichnet den Stofftransport einer Komponente einer fluiden Phase durch eine Phasengrenzfläche in eine zweite fluide Phase.^[38] Unterteilt werden kann der Stoffdurchgang hierbei prinzipiell in drei Schritte. Zunächst kommt es zum Stoffübergang der betrachteten Komponenten aus der Phase 1 an die Phasengrenzfläche. Im zweiten Schritt kommt es zum Phasentransfer der Komponente in der Phasengrenzfläche. Abschließend findet der Stofftransport der Komponente von der Phasengrenzfläche in die Phase 2 statt.

Im Folgenden soll eine kurze Übersicht über die Stofftransportphänomene Diffusion und Konvektion gegeben werden und darauf aufbauend die Zweifilmtheorie nach WHITMAN und LEWIS zur Beschreibung des Stoffdurchgangs erörtert werden und mit dem d^2 -Gesetz in Verbindung gesetzt werden.

4.2.2 Stofftransport

Bei dem Stofftransport handelt es sich um einen typischen Ausgleichsvorgang, bei dem sich eine Komponente in einem Stoffgemisch statistisch gesehen häufiger von einem Ort hoher Konzentration zu einem Ort niedrigerer Konzentration der Komponente bewegt. Entsprechend ist die zu Grunde liegende Triebkraft des Stofftransports ein Konzentrationsgefälle. Physikalisch lässt sich der Stofftransport in zwei Fälle, die Diffusion und die Konvektion, unterscheiden.

Bei der Diffusion handelt es sich um die Bewegung eines Stoffes in einem ruhenden Medium. Angetrieben werden die diffundierenden Teilchen durch ihre thermische Bewegung. Aus einer statistischen Betrachtung der Bewegung der Teilchen beim Vorhandensein eines Konzentrationsgefälles bewegen sich mehr Teilchen in Richtung niedrigerer Konzentration als umgekehrt, wodurch es zu einem Konzentrationsausgleich kommt.

Grundlegende Arbeiten zur Beschreibung der Diffusion wurden in der Mitte des 19. Jahrhunderts von FICK durchgeführt.^[39] Nach dem ersten FICKSchen Gesetz ist der Stofftransport \dot{n} durch Diffusion proportional zum treibenden Konzentrationsgefälle dx/dC , zur Querschnittsfläche A des Körpers und dem binären Diffusionskoeffizienten D . Formal gilt das erste FICKSche Gesetz nur für stationäre Betrachtungen und ist für den eindimensionalen Fall durch Gl. 15 beschreibbar:

$$\dot{n} = \frac{dn}{dt} = -D A \frac{dC}{dx}. \quad \text{Gl. 4.3}$$

Zur Beschreibung eines instationären Stofftransports durch Diffusion dient das zweite FICKSche Gesetz.

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 4.4}$$

Für die Betrachtung eines unendlich langen Körpers kann das zweite FICKSche Gesetz unter der Annahme, dass an einem Ende des Körpers eine plötzliche und dauerhafte Konzentrationsänderung $C_{0,t>0}$ auftritt und unter Beachtung der Integrationskonstante K , analytisch zu Gl. 17 gelöst werden,

$$C(x, t) = C_{0,t>0} + \frac{K}{t^{0.5}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D t}\right). \quad \text{Gl. 4.5}$$

Für einen eindimensionalen Körper ist in Abb. 4.4 schematisch die beschriebene analytische Lösung des zweiten FICKSchen Gesetz zeit- und ortsabhängig dargestellt.

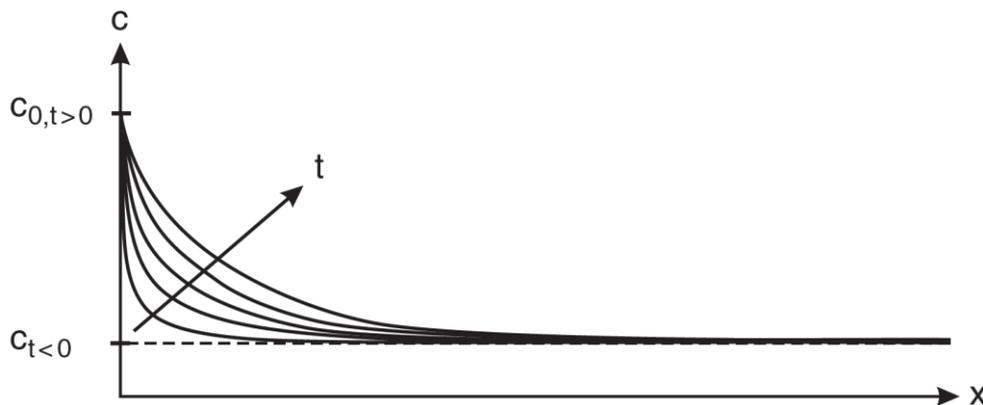


Abb. 4.4: Orts- und zeitabhängige Entwicklung der Konzentration einer Komponente nach der analytischen Lösung des zweiten FICKSchen Gesetz.^[38]

Die Diffusion gilt allgemein nur für die Bewegung einer Komponente in einem ruhenden Medium. Kommt es jedoch zu einer starken Verwirbelung innerhalb des Mediums, also zur Bildung von kleinen turbulenten Kompartimenten unterschiedlicher Zusammensetzung, gleichen sich Konzentrationsunterschiede sehr schnell aus. Diese Art des Stofftransports wird Konvektion genannt.

Bei der Konvektion erfolgt der Konzentrationsausgleich auf mikroskopischer Ebene. Dieser Ausgleich findet aufgrund der Diffusion in Verbindung mit kurzen Diffusionswegen zwischen den gleichmäßig verteilten turbulenten Kompartimenten statt. Folglich führt eine Turbulenz zu einem konvektiven Stofftransport.

Wird die Konvektion durch äußere Einflüsse, bspw. durch Rühren eines Gemischs, hervorgerufen, wird von erzwungener Konvektion gesprochen. Findet die Konvektion aufgrund innerer Kräfte, bspw. Dichteunterschiede innerhalb eines Gemischs statt, handelt es sich um freie Konvektion.

Modelle, die versuchen, den Stoffübergang zu beschreiben, berücksichtigen stets den diffusiven und konvektiven Stofftransport. Das einfachste Modell zur Beschreibung eines Stoffübergangs ist die Zweifilmtheorie, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden soll.

4.2.3 Zweifilmtheorie

Das von WHITMAN und LEWIS in den 1930er Jahren entwickelte Zweifilmmodell beschreibt einen Stoffübergang.^[40] Das Modell geht von dünnen Grenzschichten an der Phasengrenzfläche aus, in denen der Stofftransport einer Komponente nur durch Diffusion geschieht. Die, für die betrachteten Phasen, unterschiedlich großen Grenzschichten (gas- und flüssigkeitsseitig) beruhen hierbei auf einem Gedankenmodell zur Beschreibung des Stoffübergangs. Bei der Zweifilmtheorie werden folgende Vereinfachungen angewendet: Es wird angenommen, dass der Widerstand an Phasengrenzen bezüglich des Stofftransfers im Vergleich zu den diffusiven Widerständen vernachlässigbar klein ist. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass an der Phasengrenze ein stoffliches Gleichgewicht zwischen den betrachteten Phasen vorliegt.

Handelt es sich bei der Phase 1 um ein flüssiges Medium, kann der Stofftransport aus der Phase an die Grenzfläche beschrieben werden durch Gl. 18.

$$\dot{n} = -\beta_1 A (C_P - C_{M,1}) \quad \text{Gl. 4.6}$$

Hierbei ist \dot{n} der Stoffstrom, β_1 der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient, A die Phasengrenzfläche, $C_{P,1}$ die Konzentration an der Phasengrenzfläche in der Phase 1 und $C_{M,1}$ die Konzentration im Kern der Phase 1.

Befindet sich die Phase 1 in einem flüssigen und die Phase 2 in einem gasförmigen Aggregatzustand, kann das Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche über das HENRY-Gesetz (Gl. 19) bestimmt werden,

$$p_P = K_{HC} C_P. \quad \text{Gl. 4.7}$$

Dabei beschreibt p_P den Partialdruck der Komponenten auf der gaseitigen Phasengrenzfläche und K_{HC} den HENRY-Koeffizienten bzgl. einer Stoffkonzentration.

Der Stofftransport der Komponenten von der Phasengrenzfläche in die Gasphase kann analog zu Gl. 4.6 in Abhängigkeit von der Temperatur T , der allgemeinen Gaskonstante R , dem gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten β_g und des Partialdrucks $p_{M,2}$ der Komponente in der Gasphase durch Gl. 20 beschrieben werden,

$$\dot{n} = -\frac{\beta_g}{RT} A (p_P - p_{M,2}). \quad \text{Gl. 4.8}$$

Der Stoffdurchgang kann unter Beachtung der Gleichungen Gl. 4.6 bis Gl. 4.8 und den KIRCHHOFFSchen Regeln für die Betrachtung der Widerstände für den Stoffdurchgang beschrieben werden als:

$$\dot{n} = \frac{A}{\frac{1}{\beta_1} + \frac{RT}{K_{HC}} \frac{1}{\beta_g}} \left(\frac{p_{M,2}}{K_{HC}} - c_{M,1} \right) \quad \text{Gl. 4.9}$$

Eine Übersicht, über den Konzentrationsverlauf nach der Zweifilmtheorie einer Komponente für den Stoffdurchgang durch eine Phasengrenzfläche von der Phase 1 in die Phase 2, ist in Abb. 4.5 dargestellt.

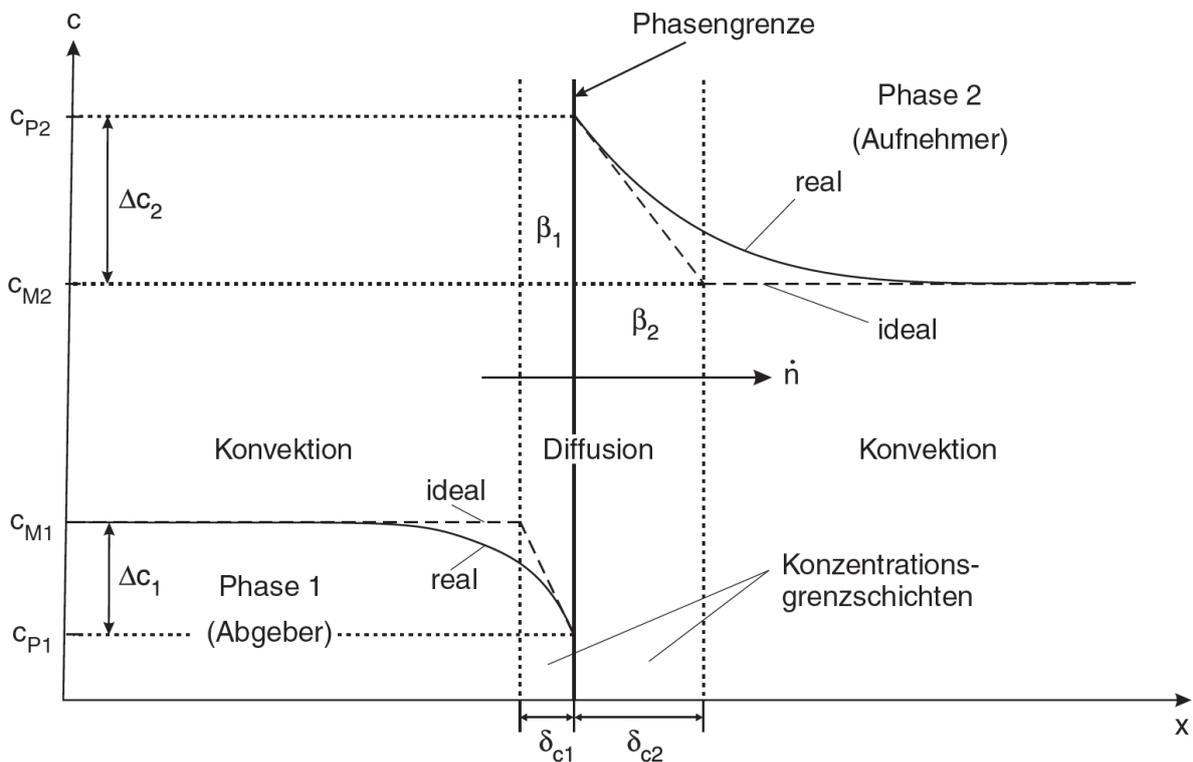


Abb. 4.5: Verlauf der Konzentration beim Stoffdurchgang durch die Phasengrenzfläche zwischen zwei Phasen entsprechend der Zweifilmtheorie.^[38]

Aufbauend auf der Zweifilmtheorie kann das s.g. d^2 -Gesetz hergeleitet werden, dass die Beschreibung der Verdunstung einer Komponente aus einem Tropfen erlaubt. Der Name des Gesetzes begründet sich mit der linearen Abnahme des Quadrates des Durchmessers eines Tropfens über die Zeit, in Folge der Verdunstung einer volatilen Komponente. Auf die Herleitung des d^2 -Gesetz sei an dieser Stelle auf LAACKMANN verwiesen.^[2]

Das d^2 -Gesetz (Gl. 22) beschreibt die zeitliche Entwicklung des dimensionslosen Durchmessers $(d/d_0)^2$ in Abhängigkeit von der Stoffübergangskoeffizienten β_v , und des Diffusionskoeffizienten D ,

$$\left(\frac{d}{d_0} \right)^2 = 1 - \beta_v \frac{Dt}{d_0^2} \quad \text{mit } \beta = 12 \frac{\rho_g}{\rho_l} \ln(1+B) \quad \text{und } B = \frac{w_{v,l} - w_{v,g}}{1 - w_{v,g}}. \quad \text{Gl. 4.10}$$

Der dimensionslose Durchmesser setzt sich hierbei aus dem momentanen Durchmesser d des Tropfens und dem anfänglichen Durchmesser d_0 zusammen. Die Verdunstungsrate

β_v wiederum ist abhängig von der Dichte ρ_l des Tropfens, von ρ_g der Dichte der umgebenden Gasphase und der Massentransportzahl B . Dabei beinhaltet die Massentransportzahl B den Massenanteil der volatilen Komponente an der Tropfenoberfläche $w_{v,l}$ und in der Gasphase $w_{v,g}$.

5 Stand des Wissens

Die akustische Levitation als Technik zur kontaktlosen Positionierung von kleinen Proben geht auf die Entdeckung 1933 durch BÜCKS und MÜLLER zurück und wurde durch die Weltraumorganisationen ESA und NASA in 1970er Jahren zur technischen Applikation weiterentwickelt.^[20,27,31] In den letzten Jahren wurde auf Basis der theoretischen Grundlagen der akustischen Levitation an Levitatoren gearbeitet, die es ermöglichen eine oder mehrere Probe im Raum frei zu positionieren und zu bewegen.^[41-44] Daneben wurde an der Applikation verschiedenster Analysemethoden an levitierten Einzeltropfen geforscht.^[45-50] Einen aktuellen Überblick zu dieser Thematik gibt GRIESING. Weshalb an dieser Stelle auf ihn verwiesen wird.^[4] Inwiefern die Raman-Spektroskopie an levitierten Einzeltropfen eingesetzt wurde, ist in Kapitel 5.1 zusammengefasst.

Bedingt durch den erfolgreichen Einsatz von Analysemethoden an levitierten Tropfen ist eine immer dichter werdende Stoffdatengrundlage und wachsende Rechenkapazitäten von Computern und Rechenclustern in der Vergangenheit zu beobachten, die zu einer stetigen Evolution von Modellen zur Beschreibung der Trocknungskinetik von Einzeltropfen geführt hat. Diese (Weiter-)Entwicklung ist zusammenfassend in Kapitel 5.2 aufgearbeitet.

Bei dem ersten untersuchten Stoffsystem handelt es sich um wässrige Mannitollösung. Dieser Zucker kann in verschiedenen Modifikationen (Polymorphen) vorliegen. Wie sich diese Polymorphie auf die Kristallisationsverhalten und die Löslichkeit des Mannitols auswirkt, ist in Kapitel 5.3 zusammengefasst. Als erstes Multikomponentensystem wurden verschiedene Basisöle auf ihre Verdunstungseigenschaften untersucht. Wie das Verdunstungsverhalten als Qualitätsmerkmal für Basisöle für Schmierstoffe verwendet werden kann, ist in Kapitel 5.4 erörtert. Als innovative Möglichkeit zur Weiterentwicklung von Dieselmotoren wurden im Rahmen dieser Arbeit s. g. *blowing agents* untersucht. Die Wirkungsweise dieser Additive ist in Kapitel 5.5 beschrieben. Auf den Stand des Wissen bezüglich der Polymerisation von wässriger (teil)neutralisierter Acrylsäure in einem Tropfen und in einem Sprühprozess soll an dieser Stelle auf HALFAR lediglich verwiesen werden.^[51]

5.1 Raman-Spektroskopie an akustisch levitierten Tropfen

Der große Erfolg der akustischen Levitation als Technik zur Untersuchung von Einzeltropfen ist nicht nur darin begründet, dass eine Vielzahl von Stoffsystemen levitiert werden können. Vielmehr ist dieser auch der Tatsache geschuldet, dass verschiedenste analytische Methoden Anwendung finden können. Bei der akustischen Levitation ist das zu untersuchende Probenvolumen sehr klein und beträgt in der Regel nur wenige μL . Die Applikation einer oder mehrerer analytischer Methoden wurde bereits mehrfach erfolgreich realisiert. Durch die stetige Weiterentwicklung von Lasern kam es in den letzten Jahren

vermehrt zum erfolgreichen Einsatz der Raman-Spektroskopie an akustisch levitierten Einzeltropfen. Die Meilensteine dieser Entwicklung und die Vorzüge der Raman-Spektroskopie gegen über anderen spektroskopischen Verfahren sind im Folgenden zusammengefasst.

Spektroskopische Methoden, wie z.B. die Nahinfrarot (NIR)-, Fluoreszenz-, Röntgen- oder Raman-Spektroskopie, können zur Bestimmung der Zusammensetzung levitierter Tropfen genutzt werden, wodurch u.a. die *online* Verfolgung chemischer Reaktionen möglich wird. Die Raman-Spektroskopie, als nichtinvasive Methode, ist hierbei besonders hervorzuheben, da diese die gleichzeitige Untersuchung einer Vielzahl von Prozessen erlaubt. Bei der Raman-Streuung kommt es zur Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Hierbei kommt es zu keiner Absorption, sondern nur zur Streuung einer verschwindend geringen Anzahl der eingestrahnten Anregungsphotonen (eines von ca. $2.8 \cdot 10^8$ Anregungsphotonen wird gestreut). Eine Absorption ist nur zu erwarten, wenn Absorptionsbanden der Probe im Anregungswellenlängenbereich des Lasers liegen. Durch den Anregungslaserstrahl wird somit bei reinen Streuprozessen eine vernachlässigbar kleine Energiemenge in den levitierten Tropfen eingebracht. So beschäftigen sich erste ramanspektroskopische Untersuchungen von BISWAS *et al.* an akustisch levitierten Glycerintropfen^[52] mit den Auswirkungen der Temperatur und des Aggregatzustandes auf die Intensität der Raman-Streuung.^[53] ESEN *et al.* beschrieben an einem analogen Aufbau zu BISWAS *et al.* eine höhere Signalintensität mit stärkerer Tropfendeformation.^[54,55]

Unter Detektion rückgestreuter Raman-Signale wurden u.a. Verdunstungen^[5,56,57], Kristallisationen^[47,56,58] sowie chemische Reaktionen^[5,56,57,59] verfolgt, als auch erste biotechnologische Anwendungen entwickelt.^[60] SANTESSON *et al.* setzten die Raman-Spektroskopie erstmalig im Rückstreuverfahren an akustisch levitierten Tropfen ein, um die Kristallisation von Benzamid und Indometacin aus ethanolischen Lösungen zu untersuchen. Arbeiten von BIEDASEK *et al.* konnten erstmals zeigen, dass mittels eines Rückstreaufbaus Acrylsäurepolymerisationen an akustisch levitierten Tropfen verfolgbar sind.^[5] Dass die akustische Levitation in Verbindung mit der Raman-Spektroskopie im Rückstreuverfahren auch im medizinischen Bereich ein hohes Potential aufweist, konnten PUSKAR *et al.* erstmals zeigen, indem Malaria zuverlässig anhand von Raman-Spektren einer akustisch levitierten Suspension von roten Blutkörperchen nachgewiesen werden konnte.^[60] SCHENK *et al.* untersuchten bspw. die Synthese von Silbernanopartikel und deren Aggregation unter dem Aspekt des *containerless processing*.^[59] Von REHDER *et al.* wurde u.a. eine Fallstudie über die *online*-Verfolgung der Phasenumwandlungen von Feststoffen in akustisch levitierten Partikel mittels der Raman-Spektroskopie anhand von amorphem Ibuprofen durchgeführt.^[47]

Die meisten Raman-Verfahren erfassen bei den bisher in der Literatur veröffentlichten Arbeiten lediglich die über das gesamte Tropfenvolumen gemittelten Messinformationen.

TUCKERMANN *et al.* gelang es durch Abrastern, mit Hilfe der konfokalen Mikro-Raman-Spektroskopie, ein Konzentrationsprofil eines levitierten Tropfens zu erstellen.^[56] Das Verfahren ist jedoch zeitaufwendig und auf langsame Prozesse beschränkt. QUIÑO *et al.* gelang es erstmalig Zusammensetzungsprofile von levitierten mehrkomponentigen Einzeltropfen örtlich und zeitlich aufgelöst zu untersuchen und zu quantifizieren. Möglich wurde dies unter Zuhilfenahme der Raman-*Line-Imaging*-Messtechnik mit der laterale Zusammensetzungsprofile (Abb. 5.1) für Tropfen verschiedener Aceton-Wasser-Mischungen mit unterschiedlicher Acetongehälter erstellt werden konnten.^[61]

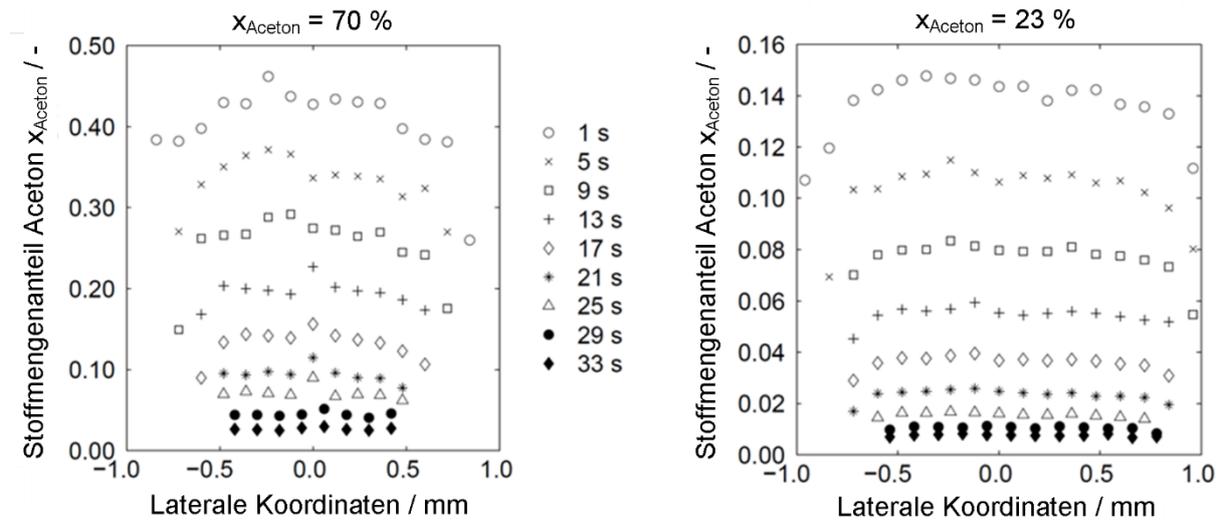


Abb. 5.1: Radiale Zusammensetzungsprofile für zwei Tropfen mit anfänglichem Stoffmengenanteil des Acetons von 23 % (rechts) und 70 % (links) zu verschiedenen Zeitpunkten nach Einbringung.^[61]

5.2 Neuartige Ansätze zur Beschreibung der Trocknungskinetik von Einzeltropfen

Die Entwicklung von theoretischen Modellen zur Beschreibung der Trocknungskinetik von Einzeltropfen blickt auf eine nunmehr 60-jährige Historie zurück. Seit den grundlegenden Arbeiten von RANZ und MARSHALL in den 1960er Jahren hat sich das phänomenologische und quantitative Verständnis der Trocknung von Tropfen stets weiterentwickelt.^[62] Die entwickelten Modelle lassen sich in drei Kategorien einteilen. Bei dem ersten Ansatz handelt es sich um einen semi-empirischen Ansatz der auf charakteristische Trocknungskurven (engl. *characteristic drying curve*, CDC) beruht und Prozesse im Tropfen deterministische auf Basis der Kontinuitätsgleichung für Masse, Energie und Impuls behandelt. Daneben wurden in den letzten Jahren verstärkt Modelle entwickelt, die eine Verteilung der festen Komponenten im Tropfen auf Basis einer Populationsbilanz aufstellen. Der dritte Ansatz basiert hingegen auf dem Reaktionstechnik-Ansatz (engl. *reaction engineering approach*, REA). Da im Rahmen dieser Arbeit wässrige Lösungen oder Öle (Schmieröle und Diesel) betrachtet wurden, beschränkt sich die folgende Zusammenfassung auf Modelle für Einzeltropfen, die gelöste Feststoffe enthalten.

Ein erstes CDC-Modell geht auf CHARLESWORTH und MARSHALL aus dem Jahr 1960 zurück.^[63] Im Rahmen ihrer Studie erforschten sie wässrige Lösung verschiedener Salze, organischer Feststoffe und Polymere. Das hieraus entwickelte Modell hat die Vereinfachungen, dass von einem diffusionskontrollierten Massenstrom im Tropfen, der auf die Abwesenheit von internen Strömungen beruht, einer konstanten Tropfengröße und einem sphärischen Tropfen ausgegangen wird. Diese Vereinfachung erlauben eine analytische Lösung der Differenzialgleichungen und die Berechnung von zeitabhängigen Konzentrationsprofilen bis zum Zeitpunkt der Hüllbildung. KUTS *et al.* stellten 1996 mit einem semi-empirischen Modell eine Weiterentwicklung vor, die ebenfalls die Tropfentemperatur im Laufe der Trocknung mit berücksichtigt.^[64] Es bleibt jedoch festzuhalten, dass nach 36 Jahren seit dem ersten Modell von CHARLESWORTH und MARSHALL, dass Modell von KUTS *et al.* noch immer eine Abweichung zwischen Experiment und Theorie von etwa 15 % zeigte. Erstmalig gelang es BRENN *et al.* mit einem eindimensionalen Modell mit der Annahme eines Massentransport auf Basis der FICKSchen Diffusion Partikelmorphologien voraus zusagen.^[65] Dieses Modell macht sich Annahmen und Vereinfachungen von ABRAMZON und SIRIGNANO^[66] zunutze und wurde in den folgenden Jahren stetig weiterentwickelt.^[67-69] In den letzten fünf Jahren wurden mehrere semi-empirische Modelle entwickelt, die als stoffspezifische anzusehen sehen sind. So wurde von GOPIREDDY und GUTHEIL ein Modell zur Beschreibung von wässriger PVP-Lösung in einem Tropfen beschrieben.^[70] SÄCKEL und NIEKEN lieferten mit ihrem Modell eine Möglichkeit ein Sprühpolymerisation erfolgreich zu simulieren.^[71] Beide letztgenannten Modelle haben jedoch den Nachteil, dass sie experimentell nicht validiert werden konnten. Aufbauend auf den Arbeiten von GOPIREDDY und GUTHEIL gelang es Grosshans *et al.* für wässrigen Mannitollösung das entwickelte theoretische Modell mit experimentellen Arbeiten erfolgreich zu validieren.^[7,72]

Arbeiten die auf einem REA-Ansatz beruhen sind bei der Betrachtung von wässrigen Lösungen nur wenige zu finden. CHEN und LIN stellten ein REA-Modell für die Trocknung von Milchtropfen vor.^[73] Dieses Modell und dessen Weiterentwicklungen wurden erfolgreich von CHEN und LIN sowie weiteren Arbeitsgruppen erfolgreich auf andere naturstoffbasierte Systeme übertragen.^[37,74-77]

5.3 Auswirkungen des Trocknungsprozesses auf die Polymorphie des Mannitolpartikels

Als nichtreaktives Zweistoffsystem System wurde im Rahmen dieser Arbeit die Trocknung wässriger Mannitoltropfen untersucht. Mannitol ist der Zuckeralkohol der Mannose und kann in partikularer Form als Trägersystem für Trockenpulverinhalatoren verwendet werden. Diese Mannitolpartikel werden im Rahmen eines Sprühprozesses aus einer wässrigen Lösung hergestellt. Da es sich hierbei um die Verdunstung aus einem Tropfen inkl. der späteren Kristallisation des Mannitols handelt, ist dieses Stoffsystem sehr gut für die

Untersuchung in einem akustischen Levitator geeignet. Bei dem Prozess der Kristallisation zeigt Mannitol allerdings eine Besonderheit. Im Gegensatz zu anderen Kohlenhydraten zeigt Mannitol das Phänomen der Polymorphie und kann in drei verschiedenen Modifikationen (α , β , γ bzw. III, II, I) vorliegen.^[10,78,79] Mit diesen Modifikationen gehen verschiedene thermodynamische Stabilitäten einher. Die stabilste Modifikation ist hierbei das γ D-Mannitol, wohingegen das α D-Mannitol die thermodynamisch labilste Form darstellt. Diese Stabilitäten spiegeln sich in der Löslichkeit und dem Schmelzpunkt der Modifikationen wider. So liegt die Löslichkeit der α β und γ Form bei 10 °C bei 205.5, 146.6 und 123.6 g kg⁻¹ in Wasser.^[10] Bedingt durch diese unterschiedlichen Löslichkeiten ist davon auszugehen, dass bei einer Trocknung einer wässrigen Lösung nur die stabileren β und γ Polymorphe kristallisieren.

Für die pharmazeutische Verwendung von sprühgetrocknetem Mannitol ist stabilste Modifikation von hohem Interesse, da eine längere Stabilität garantiert werden kann. Allerdings kann aus einem therapeutischen Ansatz heraus eine weniger stabile Modifikation gewünscht sein, da diese besser vom Körper resorbiert werden kann.^[80] Welche Faktoren ebenfalls für die Formulierung von Trockenpulverinhalatoren wichtig sind gibt TELKO *et al.*^[81] LITTRINGER *et al.* erforschten erstmalig die Polymorphie von sprühgetrocknetem Mannitolpulver.^[82] Für einen sehr engen Temperaturbereich von 170 bis 190 °C und einer Mannitolgewichtsanteil w_M zwischen 10 und 20 % lag der γ D-Mannitol im getrockneten Pulver stets über 96.9 %, wobei es sich um den Rest stets um β D-Mannitol handelt. Der Nachweis und die Quantifizierung gelang in diesem Fall mittels XRD. CORNEL *et al.* konnte zeigen, dass die verschiedenen Polymorphe ebenfalls unter Zuhilfenahme der Raman-Spektroskopie (Abb. 5.2) nachgewiesen und quantifiziert werden können.^[10] Zusätzlich ist mit der Raman-Spektroskopie eine zeitliche Auflösung des Kristallisationsprozesses möglich.

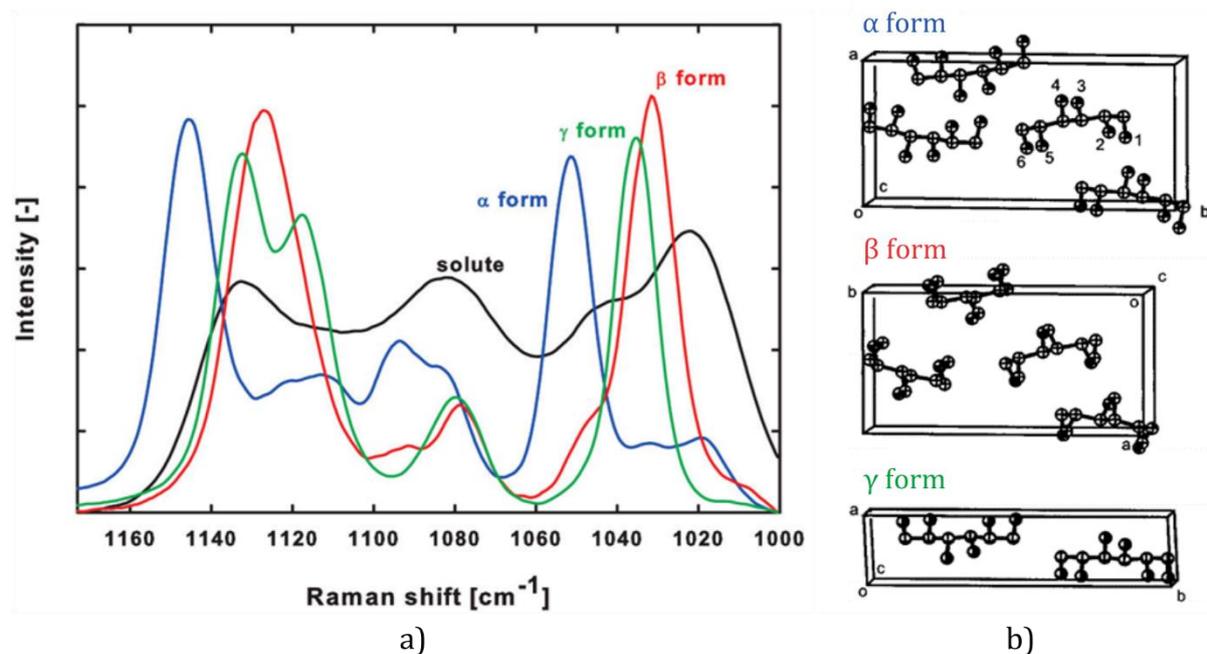


Abb. 5.2: a) Raman-Spektren der einzelnen Modifikationen des D-Mannitol b) mit den dazugehörigen Kristallstrukturen.^[10,83]

5.4 Verdunstungskinetik als ein Qualitätsmerkmal für Schmieröle

Schmierstoffe sind eine essenzielle Komponente für das Funktionieren von Verbrennungsmotoren. Schmieröle in Motoren haben neben der Verminderung der Reibung zusätzliche und wichtige Aufgaben. So dienen diese Öle zusätzlich zum Kühlen von Motor- und Anbauteilen (z. B. Turbolader), dem Korrosions- und Verschleißschutz, dem Abdichten des Brennraumes sowie dem Reinigen des Motorraums und dem Dispergieren von Verbrennungsresten oder Fremdstoffen.^[84] Studien aus den 70er und 80er Jahren konnten einen Zusammenhang zwischen der Volatilität eines Schmieröls mit dem Ölverbrauch und den Verbrennungsemissionen herstellen. So führt eine geringere Volatilität des Öls zu einer geringeren Abgasemission und geringerem Ölverbrauch.^[85,86]

Die ASTM International hat mit dem NOACK-Volatilitäts-Test ein genormtes Verfahren zur Beurteilung des Verdunstungsverhalten von Schmierölen vorgestellt.^[87] Im Rahmen dieses Verfahrens wird die Flüchtigkeit eines Öls über den Massenverlust des Öls bei isothermen Bedingungen bei 250 °C über eine Stunde und einem konstanten Luftfluss gemessen. Das Ergebnis eines solchen NOACK-Test ist in Abb. 5.3 für verschiedene Öle unterschiedlicher Qualität gezeigt.

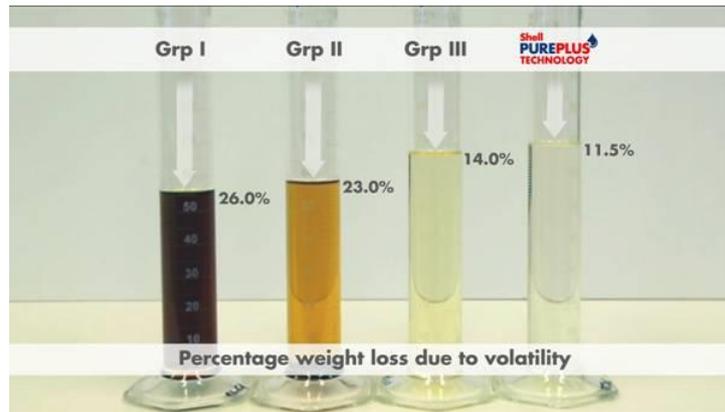


Abb. 5.3: Ergebnis eines NOACK-Test für vier verschiedene Öle. Die Öle sind aufsteigend in ihrer Qualität aufgestellt. Ein qualitativ höherwertigeres Öl zeigt eine geringere Flüchtigkeit und eine geringere Verfärbung.

Neben dem Verdunstungsverhalten zeigt der NOACK-Test zudem inwieweit sich ein Öl auf Grund der Testbedingungen zersetzt. Ein Öl geringer Qualität (Gruppe I) verliert deutlich mehr Masse und wird deutlich dunkler in seiner Farbe auf Grund von Zersetzungsreaktionen als ein Öl der besten Qualität (Shell *PurePlus*). Eine Weiterentwicklung des ASTM D5800^[87] Verfahrens stellt der ASTM D6375^[88] Standard dar. Hierbei wird der Gewichtsverlust infolge der Verdunstung mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) ermittelt. Der Test benötigt eine deutlich geringe Probemenge (zwischen 50 – 60 mg) und ist nach etwa 20 min abgeschlossen. Entscheidende Nachteile dieses Testverfahrens sind allerdings die noch immer hohe Dauer und die mangelnde Möglichkeit einen zeitlichen Verlauf der Zersetzung und Verdunstung zu beobachten. Des Weiteren kann bedingt durch das Messverfahren zu Beginn der Messung keine isothermen Bedingungen garantiert werden. Die akustische Levitation bietet hier eine Möglichkeit die Dauer des Tests auf wenige Minuten zu reduzieren und dabei Farbveränderung und Verdunstung zeitlich aufgelöst und unter isothermen Bedingungen zu erfassen.

5.5 *Blowing agents* als ein Konzept zukünftiger *high performance* Kraftstoffe

Blowing agents (dt. Treibmittel) sind chemische Verbindungen, die bei Erwärmung gasförmige Zerfallsprodukte bilden und somit zu einer Bläschenbildung in einer Lösung oder Schmelze führen. Der Zusatz von *blowing agents* zu Polymeren zur Herstellung von Schaumstoffen ist ein bewährtes und gängiges Verfahren. Eingesetzt werden in der Schaumstoffproduktion vor allem Azoverbindungen oder Hydrazinderviate, die durch einen thermischen Zerfall Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und -monoxid sowie Ammoniak bilden können.^[89] Zu kommerziellen Herstellung von Metallschäumen werden ebenfalls seit 1986 *blowing agents* erfolgreich eingesetzt. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um organische Verbindungen. Vielmehr werden Metallhydride wie Titanhydrid mit einem Massenanteil von unter 2 % eingesetzt.^[90] Der Einsatz organischer *blowing agents* in Die-

selkraft zur Verbesserung der Verdunstungseigenschaften ist ein Novum und wird im Rahmen dieser Arbeit erstmalig anhand von levitierten Einzeltropfen wissenschaftlich untersucht. Die Grundidee bei hier ist, dass ein *blowing agent* in einem Dieseltropfen zerfällt und es sich wie in Abb. 5.4 zeigt kleine Gasbläschen bilden.

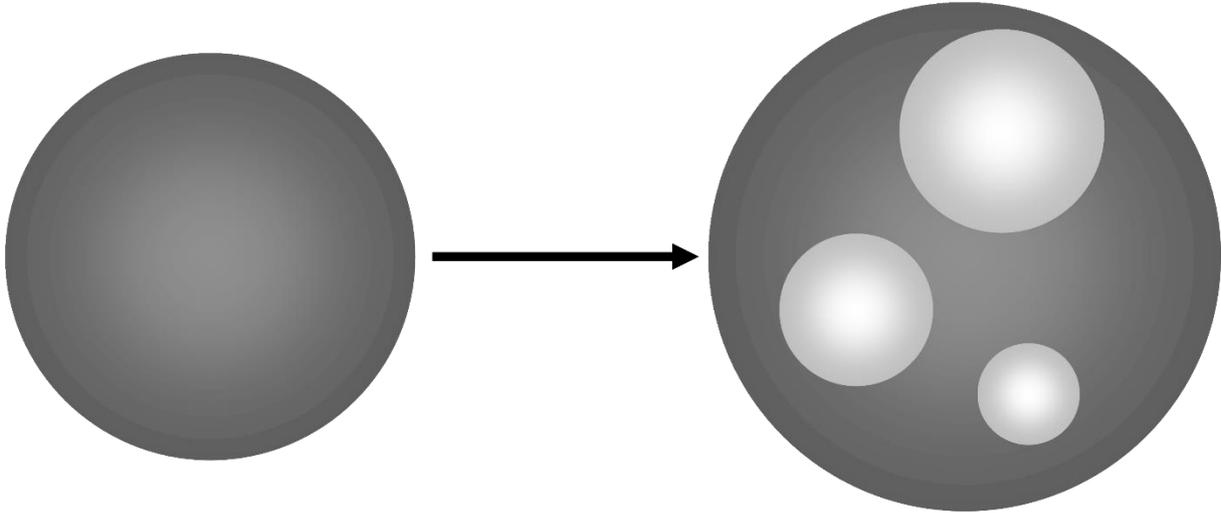


Abb. 5.4: Nach dem vereinfacht Grundprinzip kommt es zu einem thermischer Zerfall eines organischen *blowing agents* und führt zur Bildung von kleinen Gasbläschen im Kraftstofftropfen wodurch die Tropfenoberfläche entsprechend vergrößert wird.

Diese Gasbildung führt bei gleichem Kraftstoffvolumen zu einer größeren Tropfenoberfläche. Eine Oberflächenvergrößerung ist bei Verdunstungsprozessen stets an eine schnelle Verdunstung der volatilen Komponenten geknüpft. Das Ziel des Einsatzes von *blowing agents* in Diesel ist somit die Verdunstung des Kraftstoffes zu beschleunigen. Eine schnellere Verdunstung des Diesels hat eine höhere Cetanzahl und somit einen kürzeren Zündverzug zur Folge. So führt ein kürzerer Zündverzug zu: niedriges Verbrennungsgeräusch, reduzierte Triebwerkbelastung sowie zur geringeren Stickoxidproduktion.^[84]

6 Experimenteller Teil

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete grundlegende experimentelle Aufbau geht auf Arbeiten von BIEDASEK^[5], CEPELYTE^[6], LAACKMANN^[2] und SEDELMAYER^[3] zurück. Das verwendete apparative Konzept geht auf eine Weiterentwicklung SEDELMAYERS der Arbeiten von BIEDASEK, CEPELYTE, LAACKMANN zurück und ist in Kapitel 6.1 mit den durchgeführten Erweiterungen zusammengefasst. In bereits veröffentlichten Arbeiten konnte erfolgreich die Tropfentemperatur mittels eines Thermoelements im Tropfen ermittelt werden und somit u. A. genauere Erkenntnisse über den Hüllbildungsprozess gewonnen werden.^[4,7,51,91] Der genaue Einfluss des Thermoelements auf die Trocknungskinetik wurde bis dato nur qualitativ behandelt^[3] und wird in Kapitel 6.2 erstmalig für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau quantifiziert. Für ein tiefergehendes Verständnis chemischer und physikalischer Prozesse (z. B. Polymerisation und Kristallisation) wurde das LAACKMANNsche Konzept zur raman-spektroskopischen Untersuchung von Einzeltropfen weiterentwickelt und an neuen Stoffsystem angewendet. Die Weiterentwicklung und Applikation dieser Technik ist in Kapitel 6.3 dokumentiert. Die Shadowgraphie als bildgebendes Verfahren wird bei der Untersuchung von levitierten Tropfen standardmäßig zur Untersuchung der Verdunstung eingesetzt. Wie eine Quantifizierung der Verdunstung anhand von Schattenbildern zur Ermittlung der Verdunstungskinetik möglich ist, ist in Kapitel 6.4.1 für einfache und komplexe Stoffsysteme erläutert.

6.1 Versuchsaufbau und Vorstellung des apparativen Konzepts

Der in dieser Arbeit verwendete Versuchsaufbau (Abb. 6.1) wurde grundlegend von SEDELMAYER entwickelt. Die Besonderheit des apparativen Konzepts ist hierbei der modulare Aufbau gepaart mit einer ausgefeilten und bedienerfreundlichen Steuer-Software und einer herausragenden Wartungsfreundlichkeit. Kernstück des Aufbaus ist ein tragender Profilträger (a) mit Längsnuten an den befestigten Komponenten vertikal verschiebbar sind. An dem Profilträger befestigt sind das Halterungssystem für die Sonotrode (e), die Prozesskammer (f) und die Bodenplatte für die Reflektorhalterung (g). Im Gegensatz zu früheren Entwicklungen^[2,4-6] dient ein Lineartisch (b, LTM 80-100-HSM, OWIS GmbH, Staufen, Deutschland) als Halterung für den Ultraschallgenerator (c, UIP25spec, Ingo Jänich Ultraschall + Technologien, Ahrensfelde, Deutschland). Unter Verwendung des Lineartisch ist es möglich den Abstands zwischen Sonotrode (e) und Reflektors (g) mit einer Genauigkeit von 25 μm einzustellen.^[92] Um definierte Umweltbedingung bei der Untersuchung levitierter Proben zu gewährleisten, ist eine Prozesskammer (f) mit entsprechenden Sensoren notwendig. So befindet sich zum Einem in Nähe des Luftauslasses der Prozesskammer eine Feuchtigkeitssonde (d, HMT337, Vaisala GmbH, Hamburg, Deutschland) und zum Anderen befindet sich in Nähe der levitierten Probe ein Pt100-Widerstandstemperatursensor (m), dass über eine der vier Öffnungen (i) in die Kammer eingebracht

werde kann, zur Überwachung der Umweltbedingungen. Eine zentrale Innovation des verwendeten Versuchsaufbaus ist die Reflektorhalterung mit entsprechendem Ringspalt (k). Die Reflektorhalterung verfügt über eine Zugangsöffnung mit deren Hilfe es möglich ist Überströmexperimente durchzuführen oder ein dünnes Thermoelement (n, $\varnothing = 150 \mu\text{m}$, IKT 015/10/D3,2x20/2KTAT25/3m, ES Electronic Sensor GmbH, Heilbronn, Deutschland) für Temperaturmessung des Tropfens oder der Umgebung der levitierten Probe einzusetzen. Der Ringspalt dient zur Einleitung des Prozessgases in die Prozesskammer. Der gewählte wurde hierbei unter Zuhilfenahme von Strömungssimulationen so dimensioniert, dass eine einheitliche Gaszufuhr möglich ist ohne hierbei ein ungewolltes Überströmen des Tropfens nach sich zu ziehen. Falls nicht anders genannt wurde für die späteren Versuche ein Gasvolumenstrom von 2.0 L min^{-1} verwendet. Die Reflektorhalterung mit Ringspalt ist auf einer Bodenplatte befestigt, die horizontal verschiebbar ist um eine Arretierung des Reflektors gegenüberliegend zur Sonotrode zu ermöglichen. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus ist in Arbeiten von SEDELMAYER zu finden.^[3]

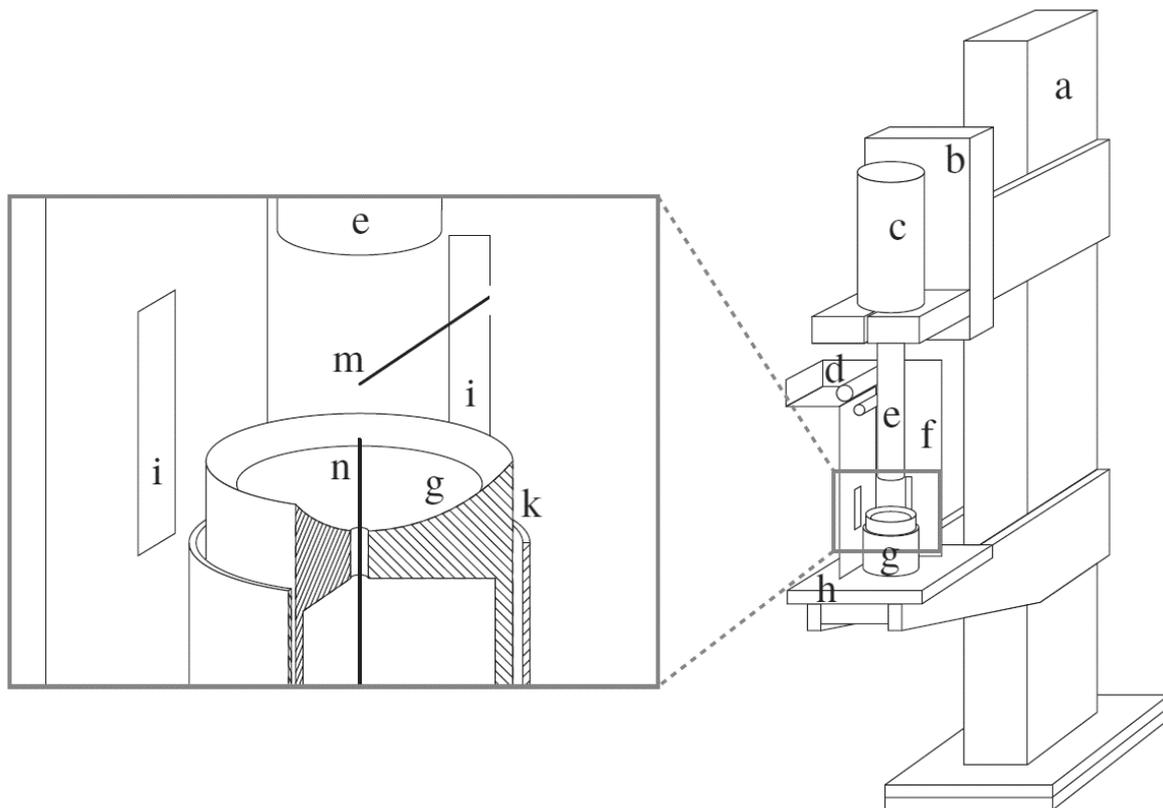


Abb. 6.1: Schematische Zeichnung des von SEDELMAYER entwickelten Levitators inkl. Schnittdarstellung der Prozesskammer. Gezeigt ist das Kernstück des experimentellen Aufbaus ohne Regelungstechnik und dem bildgebenden Verfahren. Eine Erläuterung der einzelnen Komponenten ist dem umgebenden Text zu entnehmen.^[3]

6.1.1 Weiterentwicklung des modularen Aufbaus zur Untersuchung levitierter Proben

Der von SEDELMAYER entwickelte Versuchsaufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt. Die erste Weiterentwicklung betrifft die Anwendung der Raman-Spektroskopie an levitierten Tropfen. Arbeiten von LAACKMANN zeigten grundlegend wie die Raman-Spektroskopie an levitierten Proben anwendbar ist.^[2] Aufbauend auf den Arbeiten von LAACKMANN^[2] und SEDELMAYER^[3] wurde ein Konzept (Abb. 6.2) entwickelt, dass es erstmalig ermöglicht parallel zur Verwendung der Shadowgraphie ebenfalls die Raman-Spektroskopie einzusetzen.

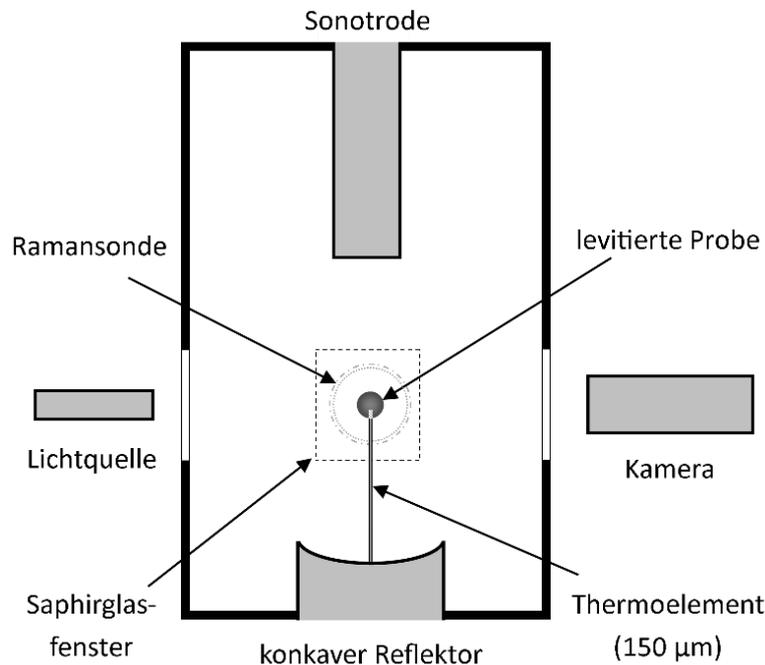


Abb. 6.2: Schematische Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus. Gegenüber SEDELMAYER wurde die Öffnung zur Tropfeneinbringung mit einem Saphirglasfenster (inkl. kleine Öffnung für die Tropfeneinbringung) verschlossen, sodass online die Ramanspektroskopie angewendet werden konnte.

Möglich wird dies durch die Kombination einer Kaltlichtquelle (notwendig für die Shadowgraphie) auf der Basis einer Q Metall-Halid-Lampe und der Verwendung eines Raman-Spektroskops mit einer Sonde des Typs *non-contact optic* (NCO) und eines NIR-Lasers. Die verwendete Kaltlichtquelle (TECHNO LIGHT 270, KARL STORZ GmbH & Co. KG, Tuttlingen, Deutschland) setzt zur Lichterzeugung eine Metall-Halid-Lampe mit einer Farbtemperatur von 5600 K und zeigt somit geringe Emission im infraroten Spektralbereich. Das verwendete Raman-Spektroskop (RamanRxn1™, Kaiser Optical Systems SARL, Lyon, Frankreich) verwendete einen 400 mW Laser mit einer Anregungswellenlänge von 785 nm. Die verwendete NCO-Sonde verfügt über einen Arbeitsabstand von 6.4 cm und kann somit außerhalb der Prozesskammer platziert und verwendet werden. Damit angeregte Ramanstreuung von der NCO-Sonde erfasst werden kann, wurde die Prozesskammer optisch für die den NIR-Bereich mit Hilfe eines Saphirglasfensters (SaphTec GmbH,

Goslar, Deutschland) zugänglich gemacht. Eine kleine Öffnung am Rand des Fensters ermöglicht eine Tropfeinbringung.

Die nächste Weiterentwicklung des Versuchsaufbaus betrifft die Gasstrombefeuchtung. Dieser wurde ursprünglich auf Temperaturen bis 120 °C ausgelegt. Für die Untersuchungen von Schmierstoffen und Dieselmotoren sind jedoch Temperaturen bis 250 °C von Nöten. Der obere Part des Befeuchters wird aktiv durch einen Wasserfluss gekühlt und wird somit thermisch nicht beansprucht. Der Boden des Befeuchters hingegen muss Temperaturspitzen von bis zu 300 °C aushalten. Dies ist notwendig damit das Prozessgas beim Eintritt in die Prozesskammer eine ähnlich hohe Temperatur wie die gewünschte Trocknungstemperatur von bis zu 250 °C aufweist. Ursprünglich wurde am Boden wie am Kopf des Befeuchters eine PTFE-Dichtung verwendet. PTFE weist eine Wärmeformbeständigkeit (ISO 75 HDT/B) von 121 °C^[93] auf und kommt somit nicht als Dichtungsmaterial für den Boden des Gasstrombefeuchters in Frage. Stattdessen wurde auf Graphit als Dichtungsmaterial gesetzt, wodurch ein sicherer Betrieb des Gasstrombefeuchters bei Temperaturen oberhalb von 250 °C gewährleistet werden kann.

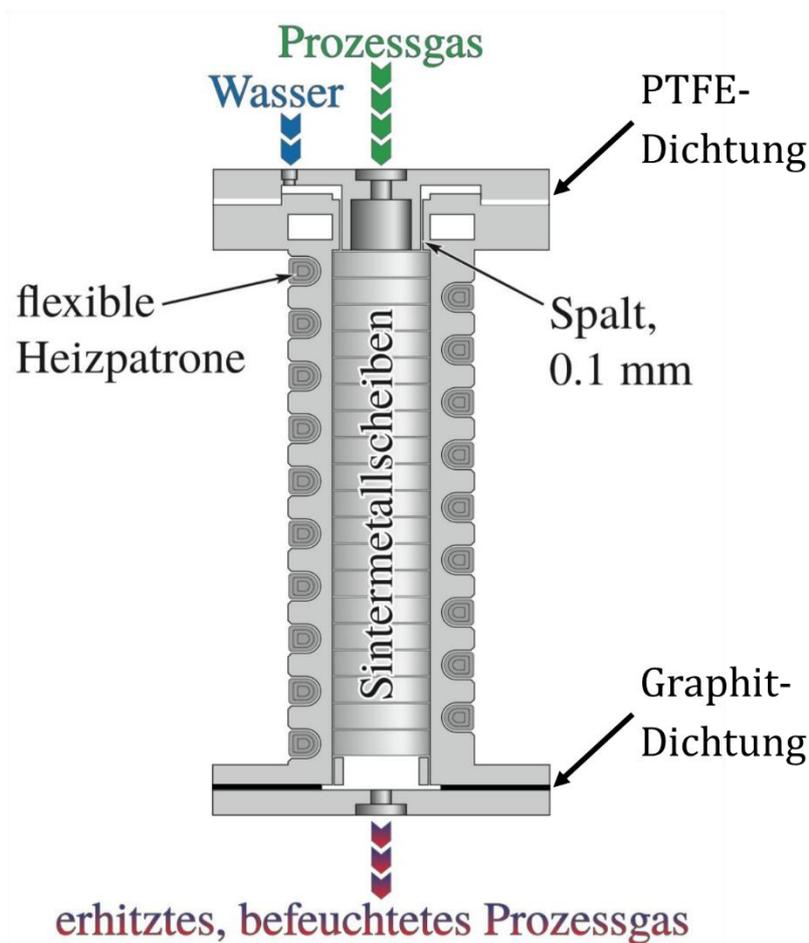


Abb. 6.3: Schematische Darstellung des modifizierten Gasstrombefeuchters. Der aktiv gekühlte Kopf des Befeuchters wurde nicht modifiziert. Am Boden des Befeuchters wurde eine Graphit-Dichtung eingesetzt.

6.1.2 Konzepte zur Probeneinbringung und Probenentnahme

In bisherigen Arbeiten von Griesing und Sedelmayer wurden verschiedene Verfahren zur Tropfeneinbringung bzw. -erzeugung vorgestellt und untersucht. Als apparativ simple und zuverlässig schnelle Methode kann die Einbringung mittels einer Glaskapillare (Abb. 6.4) geschehen.

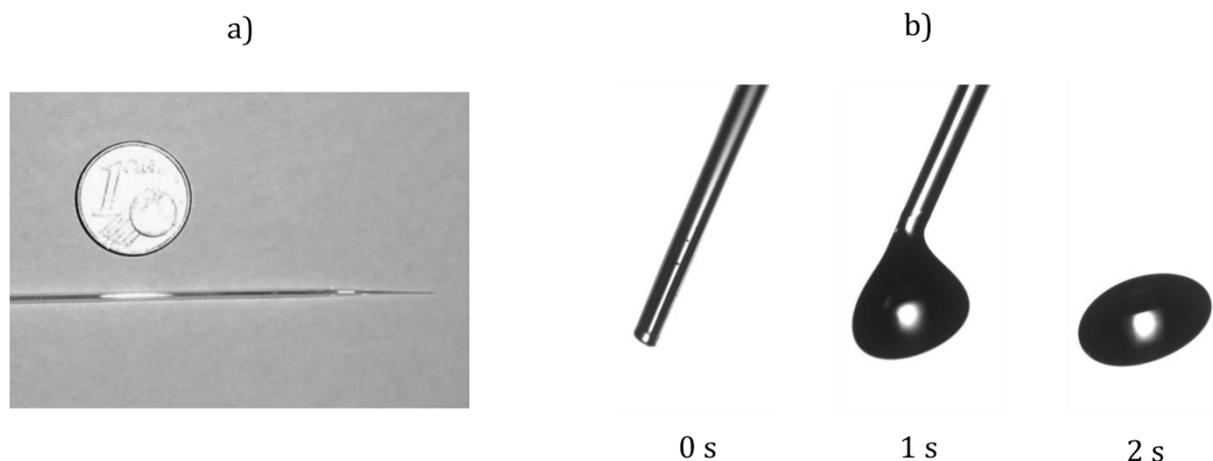


Abb. 6.4: a) Größenvergleich einer verwendeten Kapillare aus Glas zur manuellen Einbringung flüssiger Proben.^[4] b) Beispielhafte Einbringung eines Wassertropfens unter Zuhilfenahme einer Kapillare binnen 2 s.

Ein geübter Anwender benötigt für die Tropfenplatzierung weniger als zwei Sekunden. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung solcher Kapillaren sind die Kosten. Sollte eine Kapillare verstopfen, bspw. durch eine Polymerisation oder Kristallisation, ist der Tausch schnell und kostengünstig möglich. Bezüglich der Reproduzierbarkeit der Tropfengröße muss jedoch von einem Fehler bis zu zehn Prozent ausgegangen werden.

Wird hingegen eine automatisierte Einbringung mit definierter Tropfengröße benötigt, sollte auf ein *droplet-on-demand* System zugegriffen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Teilen ein Mikrodispenser (MD-K-130, microdrop Technologies GmbH) verwendet. Dieser erzeugt mittels piezoelektrischen Effektes und mit einer Düse ($d = 70 \mu\text{m}$) Tropfen im Pikoliterbereich, die sich im Druckknoten akkumulieren. Der Aufbau des Tropfens benötigt, wie in Abb. 6.5 gezeigt, für einen $500 \mu\text{m}$ Tropfen fünf Sekunden.



Abb. 6.5: Schattenbilder vom Aufbau eines Tropfen an der Spitze des Thermoelement unter Zuhilfenahme des *droplet on demand* Systems. Die Größe des Tropfens beträgt nach fünf Sekunden $500 \mu\text{m}$.

Neben der hohen Einbringungszeit, im Vergleich zur Verwendung der Kapillare zur Tropfenplatzierung, ist der verwendete Mikrodispenser auf Flüssigkeit mit einer maximalen Viskosität von 20 mPas beschränkt. Der geringe Abstand zwischen Mikrodispenserdüsen und der späteren Tropfenposition aufgrund der geringen Reichweite des Systems hat zur Folge, dass der Dispenser zum Teil in die Prozesskammer hineinragt. Infolge dessen ist antreibende Piezokristall Temperaturen ausgesetzt, die etwa der Trocknungstemperaturen entsprechen. Hierdurch ist der Einsatz dieses Systems zur Tropfenerzeugung auf eine maximale Temperatur von 150 C beschränkt. Eine weitere Einschränkung bezieht sich auf reaktive Systeme. Kann es bereits vor Verdüsen des reaktiven Gemisches zu einer Reaktion kommen, die zu einem Verstopfen der Düse führt, ist aufgrund der Kosten von dem Einsatz des *droplet-on-demand* Systems abzusehen. Die Summe dieser Einschränkungen führte dazu, dass im Rahmen dieser Arbeit lediglich bei einzelnen Untersuchungen der Trocknung von wässrigen Mannitollösungen auf den Mikrodispenser zurückgegriffen wurde.

6.1.3 Temperaturmessungen an Einzeltropfen

Die Temperatur stellt neben dem Druck, dem Volumen oder der Reaktionszeit die wichtigste Messgröße bei der Untersuchung von technisch-physikalischer Prozesse dar. In der Verfahrenstechnik wird angenommen, dass bis zu 50 % aller Messstellen dazu dienen die Temperatur zu ermitteln. Die wesentlichen Gründe für die starke Verbreitung sind hierbei: Nahezu jede mechanische, elektrische, magnetische oder optische Stoffeigenschaft ist als temperaturabhängig anzusehen. So steht die Temperatur im engen Zusammenhang mit der Speicherung und dem Transport von Energie und Verfahren zur Energieerzeugung. Bezogen auf chemische Prozesse können anhand der Temperatur Aussagen über Richtung und Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion gegeben werden.^[94] Einen direkten Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Reaktionsgeschwindigkeit geben bspw. die Arrhenius-Gleichung oder die Eyring-Theorie. Daneben beeinflusst die Temperatur Größen wie die Viskosität, Verdunstungs- oder Trocknungsgeschwindigkeit. Bezogen auf Sprühprozesse ist es essenziell die Temperatur des Trocknungsgases zu messen und zu regeln. Daneben muss für ein besseres Prozessverständnis die Temperatur eines Tropfens in einem Sprühturm über seine Lebenszeit bekannt sein. Im Fall einer Sprühtrocknung von bspw. einer Mannitollösung stellt das Temperaturprofil einen Indikator für den Aggregatzustand, den Zeitpunkt einer Hüllbildung und der Restfeuchte eines Partikels dar. Bei der Betrachtung einer Sprühpolymerisation von bspw. wässriger teilneutralisierter Acrylsäure, bei der ein Tropfen als ein einzelner Reaktor angesehen werden kann, ist die Tropfentemperatur gleich der Reaktionstemperatur. Hierdurch sind, neben den bereits für die Sprühtrocknung genannten Größe, für die Polymerisation Aussagen über die Kinetik möglich. Die Temperatur eines Tropfens ist neben der Trocknungsgastemperatur das Lösungsmittel und im Fall eines wässrigen Systems die Luftfeuchtigkeit

des Trocknungsgases. Das Messen der Tropfentemperatur im Rahmen eines Sprühprozesses kann als nicht möglich oder nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand zugänglich betrachtet werden. Gründe hierfür ist die Fallgeschwindigkeit und kurze Lebensdauer eines Tropfens in einem Sprühprozess. Wie in Abb. 6.2 gezeigt wird durch die multifunktionale Öffnung im Reflektor ein dünnes Thermoelement (Typ K, Klasse 1, IEC 584-3, $d = 150 \mu\text{m}$, ES Electronic Sensors GmbH) in die Prozesskammer eingeführt. Die Spitze des Thermoelements wird hierbei an der späteren Tropfenposition platziert und der Tropfen auf die Spitze aufgebracht. Parallel zur Bestimmung der Temperatur wurden von dem Tropfen Schattenbilder aufgenommen und wie in Kapitel 6.4.1 erläutert ausgewertet.

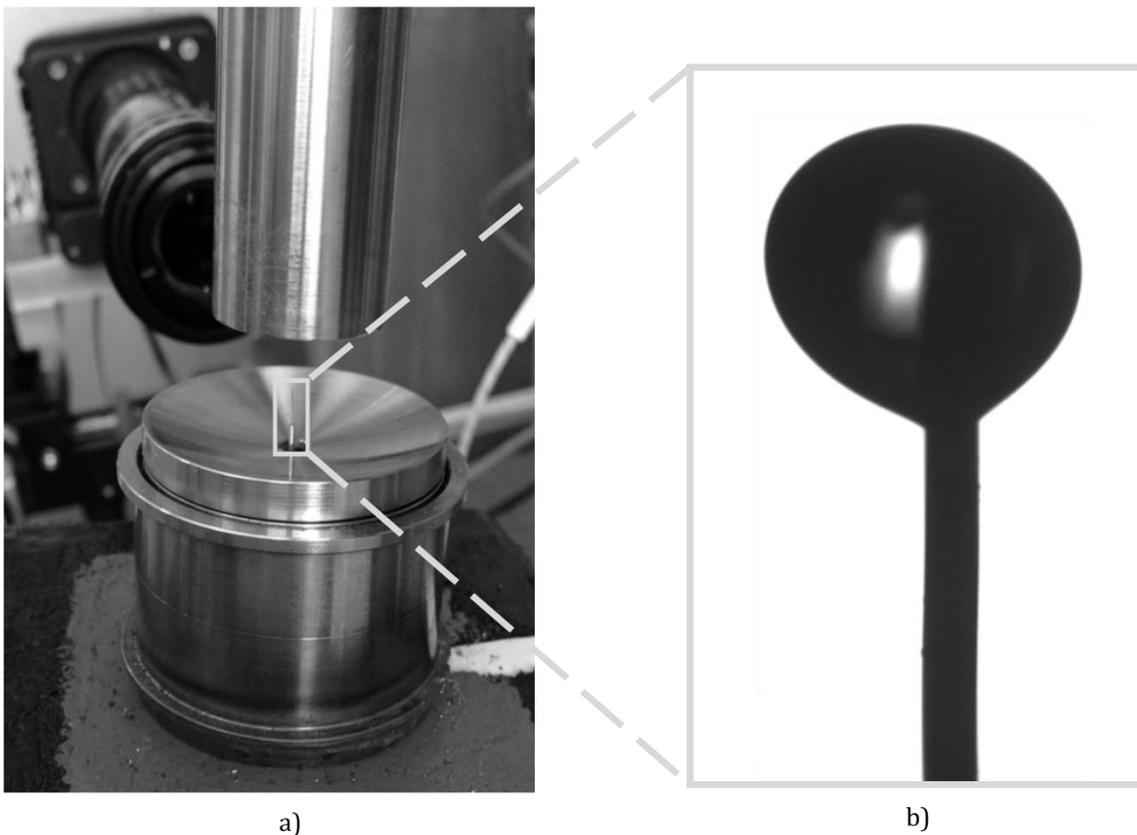


Abb. 6.6: a) Das Thermoelement wurde durch die multifunktionale Reflektoröffnung zwischen Reflektor und Sonotrode platziert. b) Im Anschluss wurde auf der Spitze des Thermoelements ein Tropfen platziert und hiervon ein Schattenbild aufgenommen.

Typisch gemessene Temperaturprofile für eine Reinsubstanz (z. B. Wasser) und ein komplexes Stoffgemisch (z. B. Dieselkraftstoff) zeigt Abb. 6.7. Wie bereits angedeutet wurde neben dem Temperaturprofil ebenfalls die Größenentwicklung des Tropfens aufgezeichnet. So lässt die Kombination aus beiden Informationen eine genaue Analyse der einzelnen Trocknungsstadien zu.

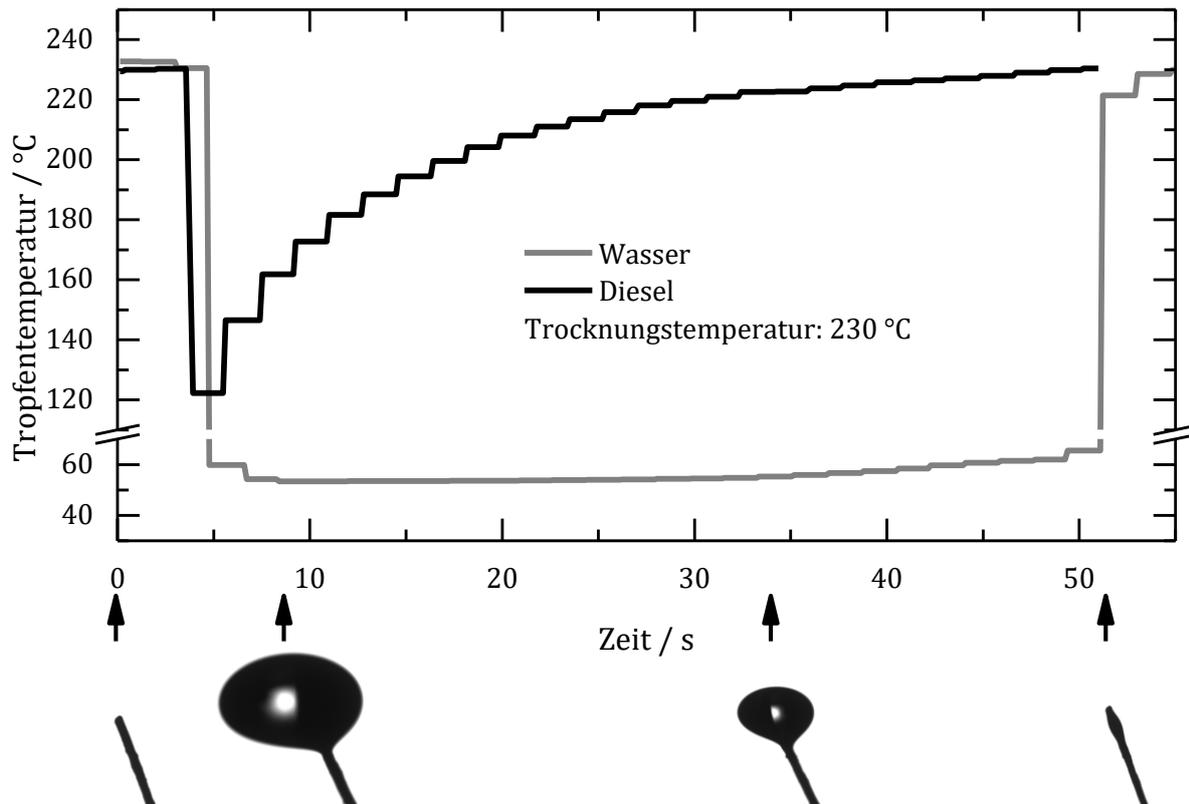


Abb. 6.7: Exemplarische Temperaturprofile für die Verdunstung eines Wassertropfens und eines Dieseltropfen an der Spitze eines Thermoelements bei einer Trocknungstemperatur von 230 °C.

Für Reinsubstanz, in diesem exemplarischen Fall für Wasser, zeichnet sich folgendes Temperaturprofil ab: Wird der Tropfen auf der Spitze des Thermoelements platziert, sinkt die Temperatur infolge der Verdunstungskühlung von der Temperatur des Trocknungsgases sehr stark ab. Im gezeigten Beispiel sinkt die Temperatur von 230 °C auf 53.4 °C ab. Diese Temperaturdifferenz von 177 °C wird ebenfalls als *wet bulb depression* bezeichnet. Das Temperaturminimum wiederum wird als Kühlgrenztemperatur (KGT) beschrieben. Über den restlichen Verdunstungsverlauf bleibt die Tropfentemperatur für ein wässriges System auf dem Niveau der KGT. Ist der Tropfen komplett verdunstet, steigt die Temperatur an der Spitze des Thermoelements erneut auf die Temperatur des Trocknungsgases an.

Ein qualitativ unterschiedliches Temperaturprofil bildet sich bei dem Verdunsten eines Tropfens einer komplexen Mischung (im gezeigten Beispiel Diesel) aus. Im Moment der Platzierung des Tropfens auf der Spitze des Thermoelements sinkt die gemessene Temperatur von 230 °C auf 122 °C. Aufgrund der geringeren Volatilität der Komponenten im Diesel fällt die *wet bulb depression* mit 108 °C deutlich geringer aus als für Wasser. Da es sich bei Dieselkraftstoff um ein Stoffgemisch handelt, das aus chemischen Verbindungen mit unterschiedlichen Siedetemperaturen und Verdunstungsenthalpien besteht, kommt es im Laufe der Verdunstung des Dieseltropfens zu einer stetigen Änderung der KGT.

Das Verfahren zum Messen der Tropfentemperatur wurde im Rahmen dieser Arbeit auf das Trocknen wässriger Mannitollösungen (Kapitel 7.1) und auf die Untersuchung von Dieselkraftstoffen (Kapitel 7.2) eingesetzt.

6.2 Einfluss des Thermoelements und des Gasvolumenstroms auf die Verdunstungscharakteristik

Das Messen der Tropfentemperatur, parallel zur Verwendung von bildgebenden Verfahren, kann dazu beitragen den Trocknungsprozess von Multikomponententropfen besser und detaillierter zu verstehen. Allerdings handelt es sich beim Messen der Tropfentemperatur durch Einbringen eines Thermoelements um ein invasives Verfahren. Dies kann zur Beeinflussung des Verdunstungsverhaltens eines Tropfens führen. Grundlegende Abläufe wie ein Thermoelement die Verdunstung eines Tropfens beeinflussen kann, umreißt SEIDELMAYER (Abb. 6.8). So ist davon auszugehen, dass die Wärmestromdichte vom Thermoelement in den Tropfen $q_{TE,Tr}$ um eine Größenordnung größer anzusehen ist als die entsprechende Wärmestromdichte vom Trocknungsgas in den Tropfen $q_{\infty,Tr}$. Der zusätzliche Wärmeeintrag durch das Thermoelement in den Tropfen führt letzten Endes zu einer gleichbleibenden Tropfentemperatur, der KGT, bei gleichzeitig schnellerer Verdunstungsgeschwindigkeit. Daneben kann für einen Wassertropfen eine LEWIS-Zahl

$$Le = \frac{\alpha}{D_l} \gg 1 \quad \text{Gl. 6.1}$$

von deutlich größer als eins angenommen werden.^[61]

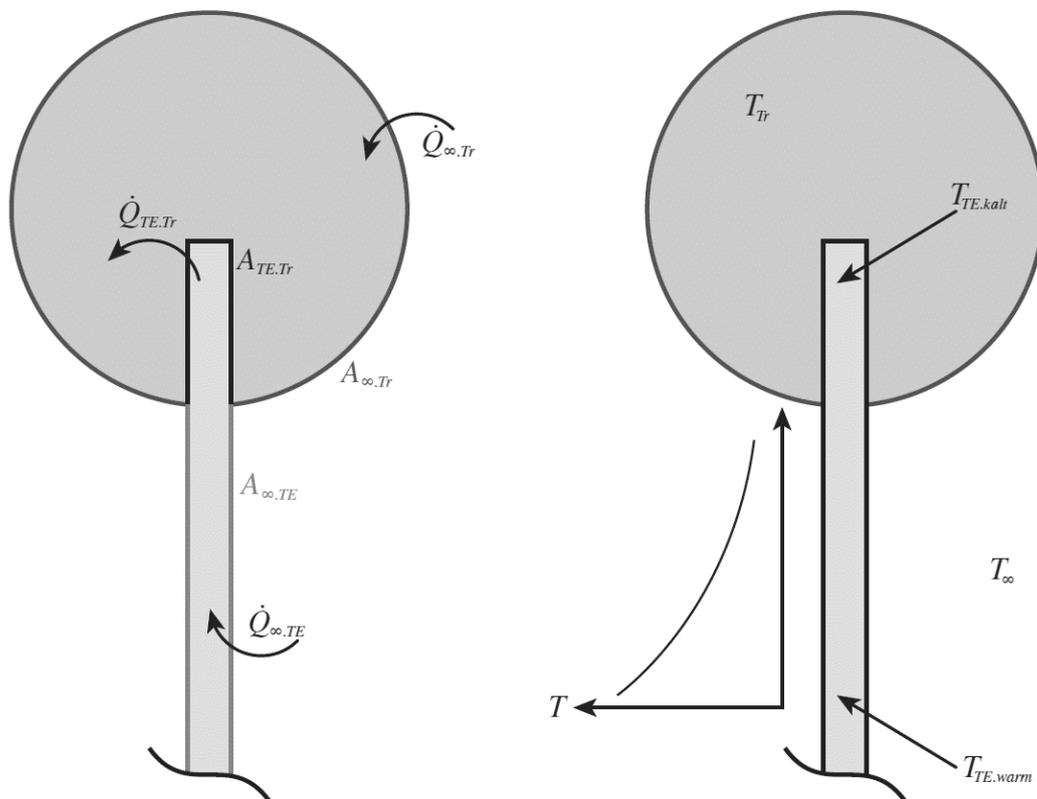


Abb. 6.8: Schematische Darstellung des Wärmeeintrags des Thermoelements in den Tropfen mit den wichtigsten Größen (links) und den daraus resultierenden Temperatur(Verteilungen) für den Tropfen (Tr) und dem Thermoelement (TE) im Gleichgewichtszustand (rechts).^[3]

Hierdurch ist von einer homogenen Temperaturverteilung im Tropfen auszugehen und zudem, dass die Tropfentemperatur T_{Tr} gleich der Temperatur an der Spitze des Thermoelement $T_{TE,kalt}$ entspricht. Die Temperatur des Thermoelements nimmt mit höherem Abstand zum Tropfen weiter ($T_{TE,warm}$) zu, bis zu dem Moment, an dem die Temperatur des Trocknungsgases erreicht ist. Es bildet sich ein, wie in Abb. 6.8 qualitative gezeigtes, Temperaturprofil entlang des Thermoelements aus.

Der Wärmestrom von dem Trocknungsgas in den Tropfen $\dot{Q}_{\infty,TR}$ und der Wärmestrom vom Thermoelement in den Tropfen $\dot{Q}_{TE,TR}$ sind von den jeweiligen Austauschflächen also direkt von der Tropfengrößen, als auch von den jeweiligen Temperaturdifferenzen abhängig. Der Anteil des Wärmestroms $\dot{Q}_{TE,TR}$ wird somit mit kleiner werdenden Tropfen größer als der Wärmestrom $\dot{Q}_{\infty,TR}$ am Gesamtwärmestrom in den Tropfen. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit von Stahl (Material des Mantels des Thermoelements) hat eine höhere Temperaturdifferenz zwischen Tropfen und Trocknungsgas die gleichen Auswirkungen wie ein kleiner werdender Tropfen.

SEDELMAYER konnte für einzelne Messungen in einem Temperaturbereich zwischen 70 °C und 120 °C keine messbare Auswirkung des Thermoelements auf die Verdunstungskinetik von Wasser- und *N*-Vinyl-pyrrolidon-Tropfen feststellen. Da im Rahmen dieser Arbeit in einem breiteren Temperaturbereich von 40 °C bis 230 °C Messungen an unterschiedlich zusammengesetzten Tropfen durchgeführt wurden, wurde anhand von Wassertropfen als Modellsystem in diesem Temperaturbereich die Auswirkung des Thermoelements auf die Verdunstungskinetik untersucht. Hierfür wurde der in Abb. 6.9 gezeigte statistischer Versuchsplan (*response-surface*, I-optimal) entwickelt.

Neben der Auswirkung des Thermoelements und der Trocknungstemperatur wurde zusätzlich die Auswirkung des Gasstroms durch die Prozesskammer auf die Verdunstungsgeschwindigkeit des Tropfens untersucht. SEDELMAYER konnte bereits für Volumenströme bis 1 L/min zeigen, dass der Gasstrom durch die Prozesskammer keinen signifikanten Einfluss auf die Verdunstungsgeschwindigkeit von Wasser bei 95 °C hat. Aus sicherheitstechnischen Gründen wurde bei den Untersuchungen des Dieselkraftstoffs mit einem Volumenstrom von 6 L/min gearbeitet. Inwieweit ein höherer Volumenstrom an Gas durch die Prozesskammer strömungsmechanische Auswirkungen auf die Tropfenoberfläche und somit auf die Verdunstungsgeschwindigkeit hat, wurde ebenfalls mit dem statistischen Versuchsplan für Volumenströmen zwischen 1 L/min und 6 L/min untersucht. Für jeden Versuchspunkt wurde je fünf Experimente mit und ohne Verwendung des Thermoelements durchgeführt und die Verdunstungsgeschwindigkeit, als auch die Tropfentemperatur ermittelt.

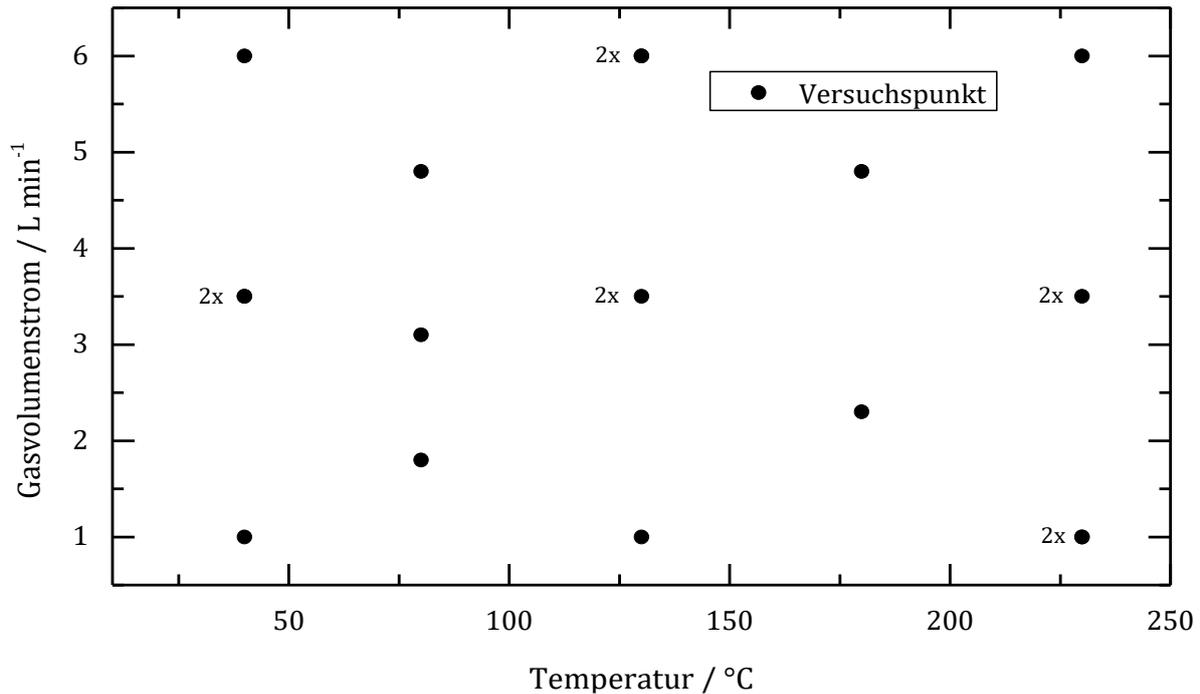


Abb. 6.9: Statistischer Versuchsplan zur Untersuchung der Auswirkung des Thermoelements, der Trocknungstemperatur und des Gasstroms durch die Prozesskammer auf die Verdunstungskinetik von Wasser. Für jeden Versuchspunkt wurde die Verdunstungsgeschwindigkeit von Wasser mit und ohne Einsatz des Thermoelements und die Tropfentemperatur je fünf Mal ermittelt.

Bei der Auswertung des Versuchsplan konnte kein signifikanter Einfluss des Gasstromes durch die Prozesskammer auf die Verdunstungskinetik im Temperaturbereich von 40 bis 230 °C festgestellt werden. Für die Verdunstungsgeschwindigkeiten in $\mu\text{m}^2/\text{s}$ konnten Modelle in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur bei Einsatz des Thermoelements

$$\beta_{\text{mit,TE}} = -1191 - 77.42 \cdot T_{\text{Gas}} - 0.8648 \cdot T_{\text{Gas}}^2 \quad \text{Gl. 6.2}$$

und ohne Verwendung der invasiven Temperaturmessung

$$\beta_{\text{ohne,TE}} = -129.7 - 117.1 \cdot T_{\text{Gas}} - 0.6536 \cdot T_{\text{Gas}}^2 \quad \text{Gl. 6.3}$$

als auch für die Kühlgrenztemperatur

$$T_{\text{TR}} = 8.594 + 0.3012 \cdot T_{\text{Gas}} + 4.702 \cdot 10^{-4} \cdot T_{\text{Gas}}^2 \quad \text{Gl. 6.4}$$

ermittelt werden. Die grafische Darstellung der Verdunstungsgeschwindigkeit für den Versuchsraum (40 - 230 °C) mit und ohne Verwendung des Thermoelements zeigt, dass die Messung der Tropfentemperatur die Verdunstungsgeschwindigkeit nicht signifikant beeinflusst. Bei Temperaturen oberhalb von 190 °C ist eine beginnende Divergenz für die Verdunstungsrate zu beobachten, bei dem eingebrachten Thermoelement zu einer schnelleren Verdunstung führt. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass im Rahmen eines 95%igen Sicherheitsintervalls kein signifikanter Unterschied vorliegt.

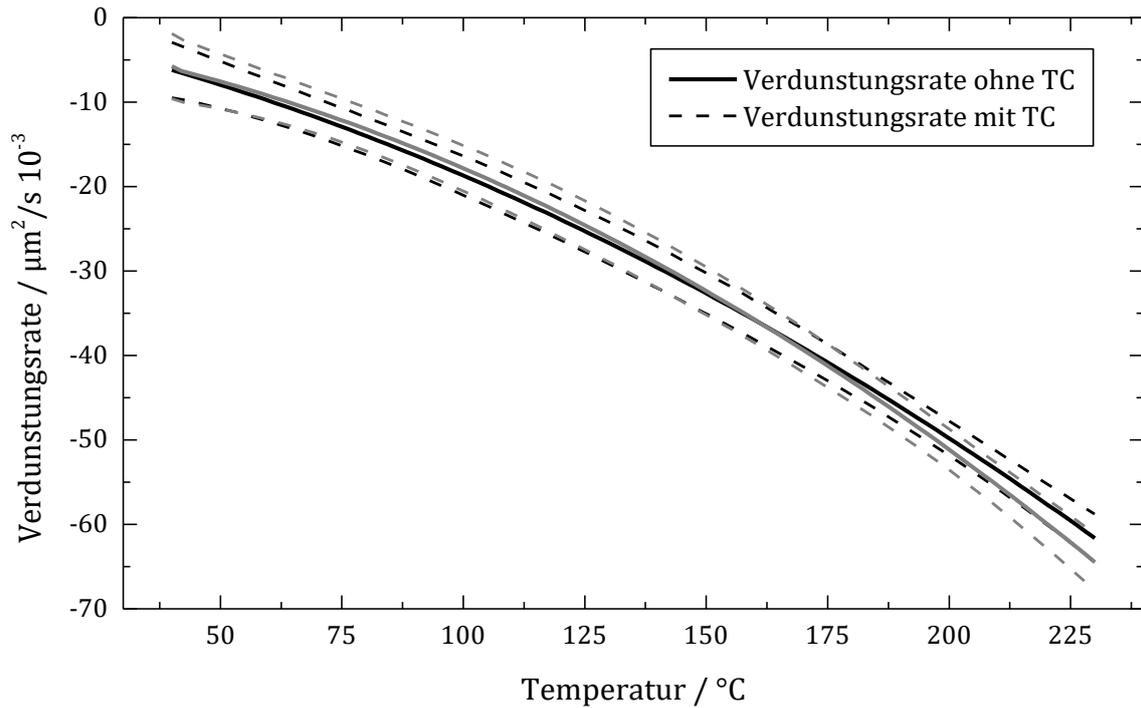


Abb. 6.10: Graphische Darstellung der Modelle aus Gl. 6.2 und Gl. 6.3 mit einem Sicherheitsintervall von 95 %, das jeweils in gestrichelter Linie darstellt ist.

Ein Vergleich (Abb. 6.11) des Modells nach Gl. 6.4 mit der theoretisch berechneten KGT zeigt, dass die gemessene Tropfentemperatur stets oberhalb der theoretisch zu erwartenden Temperatur liegt.

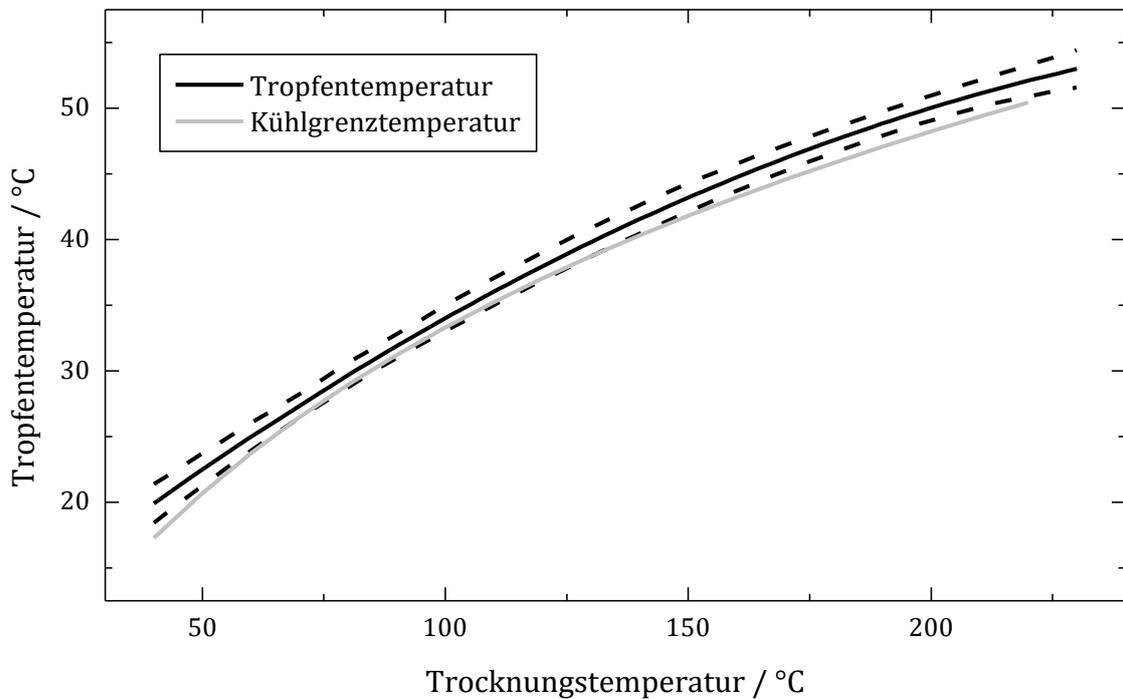


Abb. 6.11: Graphische Auftragung des Modells für die Tropfentemperatur in Abhängigkeit der Temperatur mit dem 95 %igen Sicherheitsintervall in gestrichelten Linien. Zusätzlich ist vergleichend die theoretisch berechnete KGT dargestellt.

Die mittlere Abweichung von 1.39 °C liegt im Bereich des Messfehlers des verwendeten Thermoelements. Die KGT wurde hierbei auf Basis einer absoluten Luftfeuchtigkeit von 3 g/m^3 und atmosphärischen Druck nach [95] berechnet.

Der Trend, dass die gemessene Tropfentemperatur stets oberhalb der theoretisch zu erwartender Temperatur liegt, kann auf die im Levitator herrschenden Druckverhältnisse zurückgeführt werden. So herrscht an der Tropfenoberfläche ein höherer Druck, als im Vergleich zum atmosphärischen Druck. Ein höherer Druck bei der Berechnung der KGT führt letztlich zu einer höheren theoretischen Tropfentemperatur.

Als Fazit zur Verwendung des Thermoelements zur Bestimmung der Tropfentemperatur bleibt folgendes festzuhalten: Im Rahmen des Messfehlers des bildgebenden Systems hat das Thermoelement keinen signifikanten Einfluss auf die Verdunstungskinetik von Wasser in einem Temperaturbereich von $40 - 230\text{ °C}$. Daneben legen die gemessenen Tropfentemperaturen aufgrund der Druckverhältnisse im Levitator stets oberhalb der berechneten KGT. Dieser Effekt ist jedoch nicht signifikanter Natur.

Tabellarische Übersichten über die genauen Versuchsbedingungen und den ermittelten Zielgrößen sind im Anhang in den Tab. 11.1 und Tab. 11.2 zu finden. Die statistischen Kenngrößen der ANOVA für die Modellgleichungen Gl. 6.2 - Gl. 6.4 sind in den Tabellen Tab. 11.3 - Tab. 11.5 zusammengefasst.

6.3 Raman-spektroskopische Untersuchungen im backscattering Verfahren

Neben der Verwendung der Shadowgraphie als bildgebendes Verfahren stellte das Messen der Temperatur des Tropfens mithilfe eines dünnen Thermoelements ein Standardverfahren zur Untersuchung von Tropfen bzw. (Proto-)Partikel dar. Mittels der Auswertung der Bilddaten ist es möglich, Größenänderungen zu verfolgen, die bzgl. Tropfen direkt an die Verdunstung einer volatilen Komponente geknüpft ist. Bei hüllibildenden Systemen ist zudem die Strukturausbildung der Oberfläche und z. T. Expansionsprozesse analysierbar. Das Temperaturprofil eines verdunstenden Tropfens bzw. eines trocknenden Tropfens/Partikel lässt Rückschlüsse auf die aktuelle Trocknungsphase zu. Bei der Untersuchung chemischen Reaktionen wie z. B. einer Polymerisation oder Phasenumwandlungen sind hingegen die Standardmethoden der Shadowgraphie oder der Temperaturmessung häufig nur unzureichend. Um solche Prozesse aufzuklären ist von Nöten bspw. spektroskopische Methoden, wie die Raman Spektroskopie, anzuwenden. Die Vorteile der Raman Spektroskopie gegenüber anderen spektroskopischen Methoden sind entsprechend in Kapitel 5.1 erörtert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Raman Spektren mit RAMANRXN1™ Spektroskop der Firma Kaiser Optical Systems Inc. aufgenommen. Die Leistung des Lasers, der mit einer Wellenlänge von 785 nm arbeitet, wurde auf 400 mW geregelt. Der Laserstrahl wurde mittels einer Non-Contact Optic (NCO) – Sonde auf den Tropfen fokussiert. Die NCO-Sonde hat ein Arbeitsabstand von 6.4 cm und konnte somit außerhalb der Prozesskammer positioniert werden. Damit die Ramanstreuung ungehindert erfasst werden konnte und stabile Bedingungen innerhalb der Prozesskammer gewährleistet werden konnten, wurde die entsprechende Kammeröffnung mit einer Saphirglasscheibe luftdicht geschlossen. Neben dem Fokussieren des Lasers diente die Sonde zur Erfassung der rückstreuenden Raman Streuung. Vor Beginn eines Experiments wurde eine Hintergrundmessung durchgeführt, um das Messergebnis zu verbessern. Bei der Aufnahme der Spektren wurde eine Belichtungszeit von drei Sekunden gewählt.

Bei spektralen Daten handelt es sich häufig um relative und nicht absolute Daten. Hieraus folgt zum einen, dass eine Kalibrierung nötig ist um quantitative Aussagen treffen zu können und dass ein Vorbehandeln der Spektren für den Gewinn an Informationen nötig ist. Ein Ziel der Vorbehandlung der Spektrendaten ist es, unerwünschte spektrale Merkmale zu eliminieren und von wünschenswerten Merkmalen zu trennen. Im Fall von RAMAN-Spektren sind wünschenswerte Eigenschaften die Raman-Banden der zu untersuchenden Komponenten (in einem Gemisch). Die unerwünschten spektralen Merkmale sind Spitzen der kosmischen Strahlung, breite Hintergründe von Fluoreszenz oder Streulicht und die Basislinie.^[96] Um einen Vergleich der Spektren für eine (reaktive) Lösung zu gewährleisten, wurde bei der Vorbehandlung der Spektrendaten wie folgt vorgegangen:

Zunächst wurde eine Glättung des Spektrums mit einem SAVITZKY-GOLAY-Filter (SGF) durchgeführt, um das z. T. hohe Signal-zu-Rausch-Verhältnis signifikant zu verbessern. Grund hierfür ist, dass das Streuvolumen eines Tropfens sehr gering ist und eine NCO-Optik verwendet wurde. Bei der Anwendung des Filters wurde ein Polynom fünften Grades über 19 Punkte gewählt. Im Anschluss wurde eine Basislinienkorrektur mit einem Polymer dritten Grades durchgeführt.

Tab. 6.1: Stützpunkte für die Basislinienkorrektur für die wässrige Mannitollösung.

Stoffsystem	Stützpunkte für die Basislinienkorrektur / cm^{-1}
Wässrige Mannitollösung	290, 650, 1500, 1650, 1800, 2500, 3000

Die Wahl der Punkte, mittels denen die Interpolation der Basislinie stattfand, wurde Stoffsystem-spezifisch durchgeführt und sind für die wässrige Mannitollösung in Tab. 6.1 zusammengefasst.

Neben dem Glätten und der Korrektur der Basislinie wurde zudem die Fläche unterhalb des Spektrums auf eins normiert um eine Vergleichbarkeit der Spektren für ein Experiment zu gewährleisten. In Abb. 6.12 ist ein Spektrum eines wässrigen Mannitoltröpfens in der Rohform (links) und nach der erfolgreichen Vorbehandlung (rechts) gezeigt.

Die Vorbehandlung der Spektren der wässrigen Mannitollösung hat zur Folge, dass der Bereich zwischen 1500 und 700 cm^{-1} deutlich prominenter wird. In diesem spektralen Bereich befinden sich die C-OH-Deformationsschwingung des Mannitols. Von besonderem Interesse sind hierbei die drei eng bei einander liegenden Schwingungen im Bereich von 1150 - 950 cm^{-1} . Wie in Kapitel 5.3 eingangs erwähnt, ist es möglich anhand dieses spektralen Bereichs möglich Aussagen über die Polymorphie eines Mannitolpartikels zu treffen und unterscheidet sich signifikant für in Wasser gelöstes und trockenes Mannitol. Die Intensität des Signals bei 3000 - 2750 cm^{-1} profitiert ebenfalls von der Datenvorbehandlung. Diese Bande beruht auf der O-H-Valenzschwingung und lässt direkt Rückschlüsse auf den Wassergehalt der Probe zu. So kommt es aufgrund der fünf Hydroxygruppen des Mannitols bei Voranschreiten der Trocknung des Partikels zu einer Signalaufspaltung.

Daneben kommt zu weiteren Änderungen innerhalb des Spektrums infolge des Trocknungsprozesses insbesondere kommt es zu shifts einzelner Signale, der Aufspaltung von Signalen. Begründet werden können alle genannte Änderung in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einzelnen Mannitolmolekülen und dem Auflösen von solchen Bindungen zwischen dem Lösungsmittel Wasser und den Mannitolmolekülen. Die Vielzahl der Änderung legt eine multivariate Auswertungsstrategie der Spektren, als auch eine detaillierte zeitliche Analyse des spektralen Bereichs von 1160 - 950 cm^{-1} nahe.

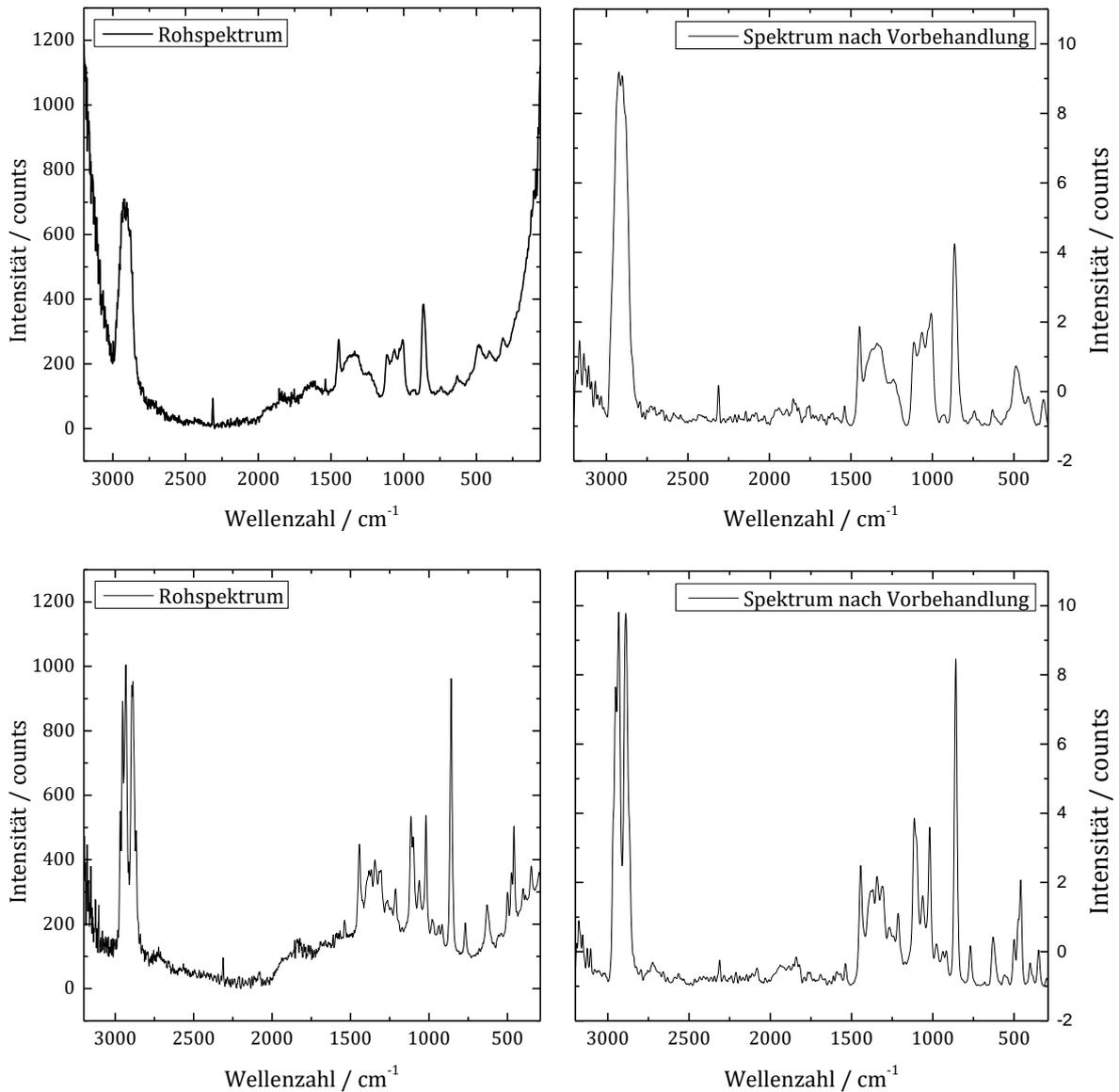


Abb. 6.12: Raman-Spektren eines wässrigen Mannitoltropfens vor Anwendung der Vorbehandlung (links oben) und nach erfolgreicher Datenvorbehandlung (rechts oben). Für den späteren Partikel sind ebenfalls die Spektren in Rohform (links unten) und nach der Vorbehandlung (rechts unten) gezeigt.

6.4 Bildgebende Verfahren zur Untersuchung levitierter Proben

6.4.1 Bestimmung der Verdunstungskinetik im Shadowgraphieverfahren

Bei der Untersuchung von Tropfen oder Partikel, die mit Hilfe eines akustischen Levitators in Schwebelage gehalten werden, hat sich die Shadowgraphie als Standardtechnik etabliert. Hierbei wird ein Körper mit einer Lichtquelle beleuchtet und der Schatten von einer gegenüberliegenden Kamera aufgenommen. Als Kamera wurde eine Hochgeschwindigkeitskamera (MotionPro Y4, Imaging Solutions GmbH) aufgrund der geringen Verschlusszeit des CMOS-Shutters verwendet. Im Vergleich zu Auflichtverfahren wird deutlich weniger Licht benötigt und die spätere computergestützte Auswertung der schwarz-weißen Schattenbilder gestaltet deutlich simpler und schneller als die Auswertung von Farbbildern. Bei der Untersuchung der zeitlichen Größenänderung des Tropfens, infolge einer Verdunstung oder Expansion, ist in der verwendeten Literatur keine Technik bekannt, die mit einem geringen Messfehler (max. 4 % bzgl. der Partikel- oder Tropfengröße) einfach und zuverlässig anwendbar ist. Beispielhaft ist in Abb. 6.13 eine Schattenbildserie eines Wassertropfens gezeigt, der mit fortschreitender Zeit verdunstet und hierdurch stetig kleiner wird. Der helle Bereich in der Tropfenmitte beruht darauf, dass der Tropfen wie eine Linse wirkt und somit Licht entsprechend fokussiert.

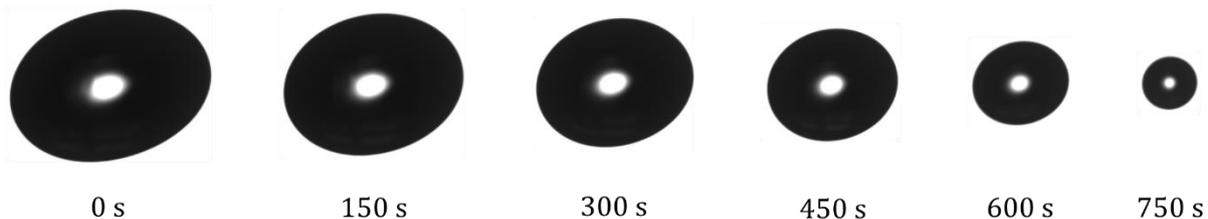


Abb. 6.13: Bildserie von Schattenaufnahme eines Wassertropfens, der über die Zeit verdunstet und kleiner wird. Die Trocknungstemperatur lag bei 30 °C und der initiale Äquivalenzdurchmesser des Tropfens bei 965 μm .

Bei den levitierten Tropfen handelte es sich nach der Positionierung im Ultraschallfeld gewöhnlich um einen oblaten Rotationsellipsoiden. Dies auf das Kräfteverhältnis im akustischen Feld zurückzuführen. So sind die axialen wirkenden Kräfte um den Faktor fünf größer als die lateral wirkenden Kräfte.^[97] Der kleiner werdende Tropfen durchläuft bei der Verdunstung des Wasser eine Formänderung. So nimmt der Tropfen eine immer sphärisch werdende Form an. Mit Hilfe eines LabView-Programms^[2,3,29,30], das von SEDELMAYER und LAACKMANN entwickelt wurde, war es möglich anhand von elf Schattenbildern pro Sekunde, die jeweilige Haupt- und Nebenachse des Tropfen zu ermitteln. Mit der halben Hauptachse (a) und der halben Nebenachse (c) ist es unter Berücksichtigung der numerischen Exzentrizität (ϵ) möglich die Oberfläche des Tropfens nach Gl. 6.5 zu berechnen.

$$A = 2\pi a^2 \left(1 + \left(\frac{c}{a} \right)^2 \frac{\operatorname{artanh} \epsilon}{\epsilon} \right), \text{ mit } \epsilon = \sqrt{1 - \left(\frac{c}{a} \right)^2} \quad \text{Gl. 6.5}$$

Für die weitere Untersuchung im Hinblick auf die Trocknungskinetik verschiedener Stoffsysteme wurde auf Basis der Tropfenoberfläche eine geometrische Transformation des Tropfens (Abb. 6.14) durchgeführt.

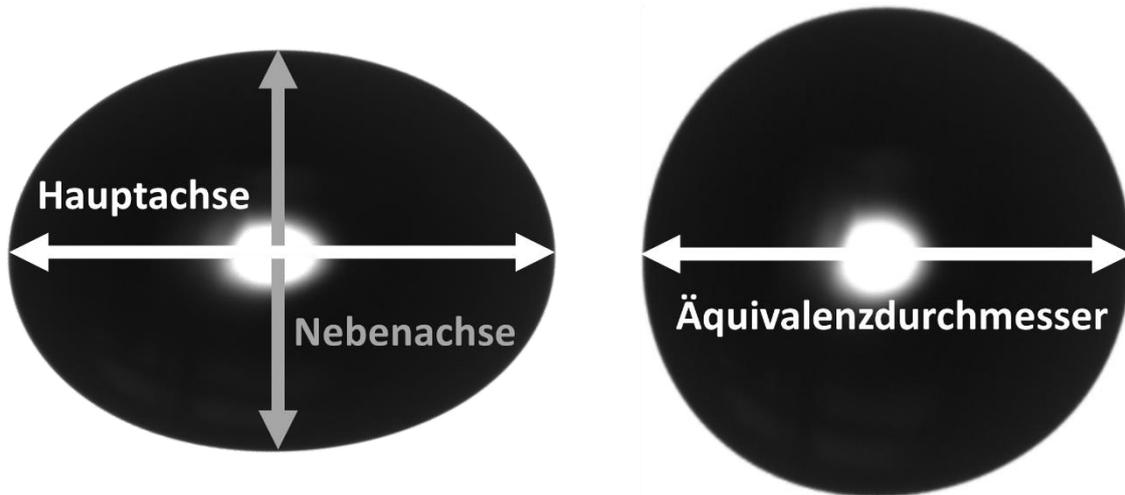


Abb. 6.14: Geometrische Transformation eines oblaten Rotationsellipsoids auf Basis der Haupt- und Nebenachse zu einer Kugel mit gleicher Oberfläche und einem entsprechenden Äquivalenzdurchmesser.

Der Äquivalenzdurchmesser zur Tropfenoberfläche des Rotationsellipsoids lässt sich nach Gl. 6.6 berechnen.

$$d_{\text{äquivalent}} = \sqrt{\frac{A_{\text{Ellipsoid}}}{4\pi}} \cdot 2 \quad \text{Gl. 6.6}$$

Anhand des berechneten Äquivalenzdurchmessers wurden im Anschluss die Studien zur Untersuchung der Verdunstungskinetik verschiedener Stoffsysteme durchgeführt. Für ein verdunstenden Tropfen, bei dem lediglich eine volatile Komponente über einen gegebenen Zeitintervall verdunstet kann das D^2 -Gesetz analog zu [98,99] zur Untersuchung der Verdunstungskinetik und besseren Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Experimenten nach Gl. 6.7 angewendet werden.

$$\left(\frac{d(t)}{d_0} \right)^2 = 1 - \left\{ \frac{2 \cdot D_{12} \cdot M_{\text{liq}}}{\rho_{\text{liq}} \cdot R} \cdot \left(\frac{p_{\text{Oberfläche}}}{T_{\text{Oberfläche}}} - \frac{p_{\text{Umgebung}}}{T_{\text{Umgebung}}} \right) \right\} \cdot \frac{t}{d_0^2} \quad \text{Gl. 6.7}$$

Die Steigung dieser linearen Gleichung kann vereinfacht zur Verdunstungsrate β zusammengefasst werden.

$$\left(\frac{d(t)}{d_0}\right)^2 = 1 - \beta \cdot \frac{t}{d_0^2} \quad \text{Gl. 6.8}$$

Die Auswertung der Versuchsdaten gestaltet sich auf Basis von Gl. 6.6 und Gl. 6.8 wie folgt: Aus der Größe der Haupt- und Nebenachse lässt sich der Äquivalenzdurchmesser über die Zeit bestimmen (Abb. 6.15 links). Die Auftragung (Abb. 6.15, rechts) des normierten quadratischen Tropfendurchmessers, der proportional zur Tropfenoberfläche ist, gegen die normierte Zeit ist die Grundlage für die Bestimmung der Verdunstungskinetik. Die Abszisse und Ordinate wurde hierbei auf den quadratischen Anfangsdurchmesser normiert.

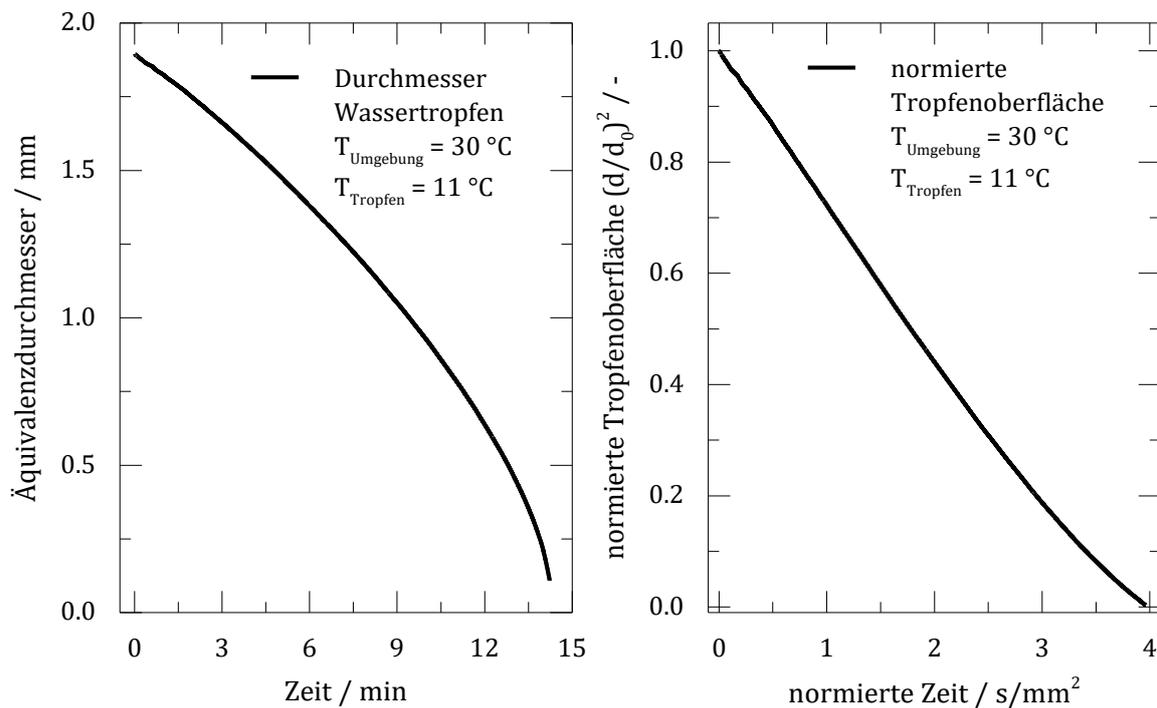


Abb. 6.15: Zeitliche Entwicklung eines Tropfens mit einem initialen Durchmesser von 1889 μm (links) und der Normierung entsprechend dem D^2 -Gesetz.

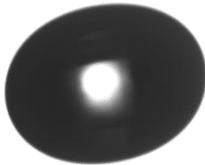
Wie aus Abb. 6.15 (rechts) hervorgeht, ist das D^2 -Gesetz für einen Wassertropfen ab der Unterschreitung einer definierten Tropfengröße (im gezeigten Beispiel ab 10 min/mm^2) nicht mehr gültig, da kein linearer Zusammenhang mehr gegeben ist. Im Allgemeinen führen veränderte Strömungsbedingungen und Verunreinigungen zu Abweichung in der Verdunstungskinetik. Kleinere Verunreinigung führen gegen Ende der Verdunstung der volatilen Komponente zu Abweichung vom linearen Verhalten. Aufgrund des Ultraschallfeldes in einem akustischen Levitator ist eine Druckverteilung zu erwarten, die sich auf einen kleinen Tropfen anders auswirkt als auf einen größeren Tropfen. Aus diesen Gründen wurde eine lineare Regression zwischen den Werten 1 und 0.4 für den normierten quadratischen Tropfendurchmesser zur Bestimmung der Verdunstungsrate β durchgeführt.

6.4.2 Farb- und Strukturuntersuchungen im Auflichtverfahren

Das Beobachten des Tropfens im Auflichtverfahren wurde bereits in Arbeiten von LAACKMANN und GRIESING verwendet um strukturelle Informationen über den entstehenden Partikel zu gewinnen. Hierbei wird nicht wie bei der Shadowgraphie der Schatten des Tropfens aufgezeichnet, sondern die Illumination des Tropfens. Analog zu Griesing wurde 90° zur Kamera eine zusätzliche Lichtquelle (KL 1600 LED, Schott AG) verwendet um den Tropfen zu Belichten. Die Kaltlichtquelle, welche für Shadowgraphie-Untersuchungen verwendet wurde, musste entsprechend stark gedimmt werden um eine Überleuchtung der Kamera zu verhindern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch eine Farbkamera (DFK 23UP1300, The Imaging Source Europe GmbH) verwendet um neben strukturellen Informationen, ebenfalls Farbänderungen von Tropfen aufzuzeichnen.

Ein Vergleich der beiden Aufnahmen beider Methoden (Tab. 6.2) für einen verdunstenden Tropfen bestehend aus dem Basisöl Agip SN 90 verdeutlicht die Stärken beider Methoden. Die Farbaufnahmen, die im Auflichtverfahren entstanden sind, zeigen einen minütlich kleiner werdenden Tropfen, der zunächst nur leicht gelblich ist und nach sieben Minuten komplett intransparent und schwarz geworden ist. Die Shadowgraphieaufnahmen hingegen lassen auf Grund des hohen Kontrastes und Schärfe eine genauere Quantifizierung der Tropfengröße zu, wobei eine Aussage über die Farbänderung nicht möglich ist. Lediglich der helle Fleck im Tropfenzentrum (Entstehung auf Grund der Linsenwirkung des Tropfens) trübt sich mit der Zeit ein.

Tab. 6.2: Minütlich Aufnahme der Verdunstung des Basisöls Agip SN 90 sowohl im Auflichtverfahren und in Farbe, als auch im Shadowgraphieverfahren.

	Auflichtverfahren in Farbe	Shadowgraphie
Nach Einbringung		
Nach 7 min		

7 Ergebnisse und Diskussion

Der in Kapitel 6 vorgestellte akustische Levitator ist hervorragend dafür geeignet geringe Mengen einer flüssigen oder festen Probe in einem Temperaturbereich von 20 bis 250 °C ohne Wandkontakte und bei Bedarf die Auswirkungen einer erhöhten Luftfeuchtigkeit (> 1 %) auf die Probe zu untersuchen. Grundlegende Routinen zur Untersuchung einer flüssigen Probe wurden anhand von wässrigen Mannitollösungen entwickelt. Einsichten über die Bestimmung der Verdunstungskinetik auf Basis von Schattenbildern und Temperaturmessungen anhand des Zweistoffsystems Mannitol/Wasser gibt das Kapitel 7.1.1. Zusätzlich werden Verfahren zur Untersuchung der Kristallisation des Mannitols mithilfe der Raman-Spektroskopie in Kapitel 7.1.3 und 7.1.2 vorgestellt. Die Verfahren zur Analyse der Verdunstungskinetik wurde im Anschluss auf komplexere Stoffsysteme bei drastischeren Versuchsbedingungen (bis 250 °C) übertragen. Eine Studie zur Anwendung bildgebender Verfahren (Schadowgrafie und Auflichtverfahren) zur Untersuchung der Verdunstung von Schmierölen gibt Kapitel 7.3. Die Analyse levitierter Dieseltropfen für die Entwicklung neuer *high performance* Kraftstoffe unter Verwendung von *blowing agents* ist in Kapitel 7.2 zu finden. Insbesondere wurde der Einfluss der Beimengung von aus nachwachsenden Rohstoffen hergestelltem Dieseldieselkraftstoff auf herkömmlichen Diesel untersucht (Kapitel 7.2.1). Inwieweit potenzielle *blowing agents* mittels TGA untersucht werden können und wie diese *blowing agents* an Dieseltropfen getestet werden können, gibt Kapitel 7.2.3 und 7.2.4 wieder. Die Auswirkung solcher Treibmittel auf die Verdunstungskinetik für Temperaturen oberhalb von 200 °C ist zusammengefasst in Kapitel 7.2.5 für die Chemikalie AZDP und in Kapitel 7.2.6 für neu entwickelte *blowing agents*.

7.1 Trocknung wässrige Mannitollösung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die Trocknung wässriger Mannitoltröpfchen untersucht. Hierbei handelt es sich um ein Zweistoffsystem. Wasser dient als Lösungsmittel und ist zugleich die verdunstende Komponente. Mannitol wiederum ist ein in Wasser löslicher Feststoff. Die Analyse dieses System Zweistoffsystems bildet die Grundlage für die spätere Untersuchung von komplexeren Mehrkomponenten-Tropfen und stellt somit das Modellsystem dieser Arbeit dar.

Mannitol ist ein nicht hygroskopischer Zuckeralkohol, der sich von der Mannose ableitet. Eingesetzt wird Mannitol als Zuckeraustauschstoff, wobei die Süßkraft etwa 50 % des Haushaltszuckers entspricht. Zunehmend findet dieser Zuckeralkohol Anwendung in der pharmazeutischen Industrie als Hilfsstoff u. a. in der Tablettenherstellung. Mannitol bietet im Vergleich zu anderen zuckerbasierten Stoffen, die als Hilfsstoff angewendet werden, diverse Vorteile. So kommt es beim Mannitol zu keinen Problemen in Folge der Umwandlung von amorphen zu kristallinen Domänen. So kann es bspw. im Fall von sprühgetrockneter Laktose zu einer nachgelagerten und ungewollten Kristallisation kommen.^[100] So kann diese Art der Phasenumwandlung der Laktose zu einer Veränderung der Oberflächenstruktur eines Pulvers und ggf. zu einer Exposition von im Pulver eingekapselten Stoffen führen.^[101]

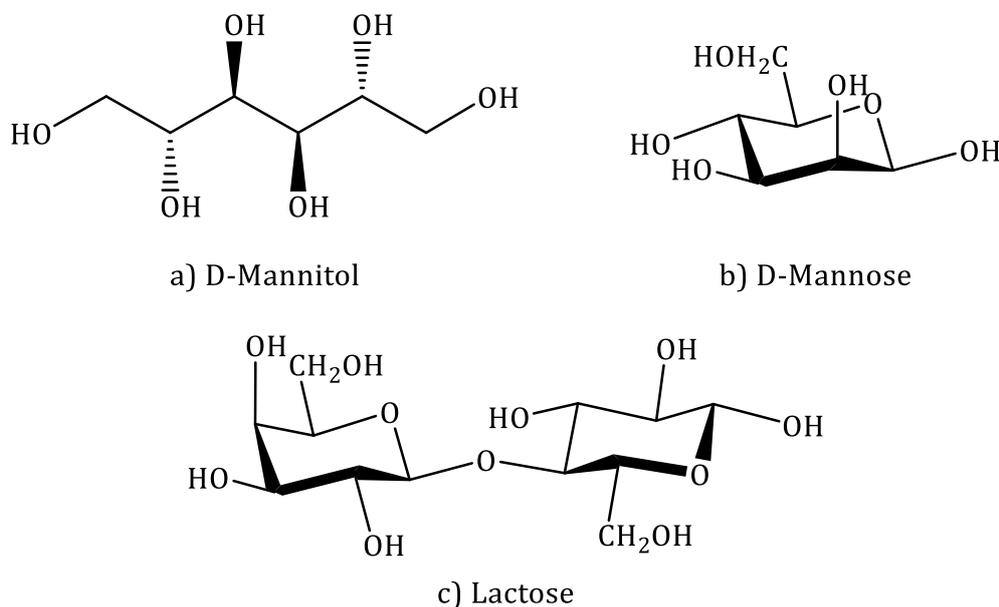


Abb. 7.1: Die chemischen Strukturen von a) Mannitol, dem Zuckeralkohol von b) D-Mannose und dem alternativen Trägermaterial für Trockenpulverinhalatoren c) Lactose

Daneben wird Mannitol vom Körper lediglich resorbiert, nicht metabolisiert und unverändert über die Nieren ausgeschieden. Diese Eigenschaften machen Mannitol zu einem perfekten Ausgangsstoff für Trägerpartikel für den Einsatz in Trockenpulverinhalatoren zur Behandlung von Asthma oder COPD. Hierbei dient das Mannitol als Substanz für das

Trägersystem auf dem entsprechende kleinere Wirkstoffpartikel (bspw. aus Salbutamolsulfat) aufgebracht werden. Entscheidend für die erfolgreiche Applikation von Mannitolpartikel in Trockenpulverinhalatoren ist die Oberflächengestalt dieser Trägerpartikel. Abb. 7.2 gib einen Vergleich zweier extremer Partikelgestaltungen.

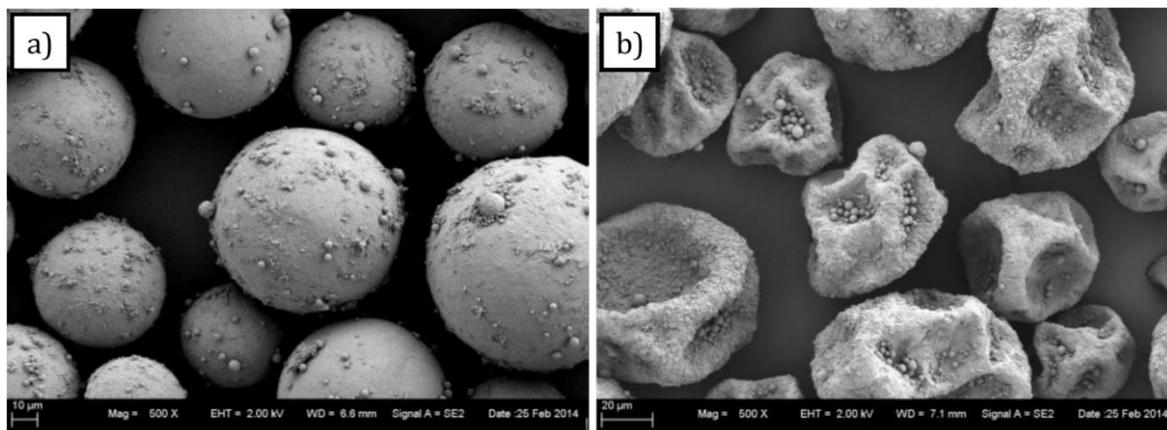


Abb. 7.2: Sprühgetrocknete Mannitolpartikel, die mit Salbutamolsulfat-Partikel beladen sind. a) sphärische Mannitolpartikel und b) Partikel mit tiefen Dellen in denen sich die Wirkstoffpartikel angesammelt haben.^[80]

Die Wirkweise eines Trockenpulverinhalatoren (Abb. 7.3) beruht darauf, dass sich die Wirkstoffpartikel nicht zu früh, jedoch ebenso nicht zu spät vom Trägerpartikel lösen. Des Weiteren spielt neben der Partikelgestalt die Partikelgröße des Trägers eine entscheidende Rolle. Eine detaillierte Übersicht über die im Atemweg ablaufenden Prozesse und damit verbundenen partikeltechnologischen Herausforderungen geben PENG et al. und MÖNCKEDIECK.^[80,102]

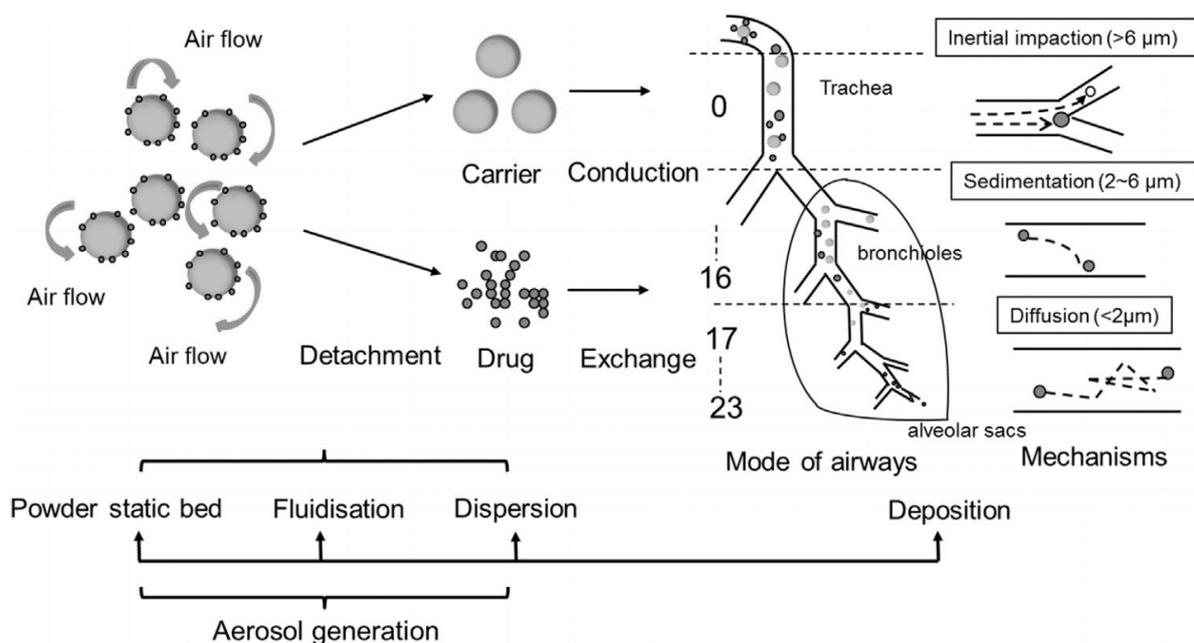


Abb. 7.3: Schematische Darstellung der Wirkweise eines Trockenpulverinhalators mit der Aerosolbildung und der infolge auftretenden Verteilung des Wirkstoffes in den Atemwegen.^[102]

In detaillierten Studien von GRIESING wurde die Trocknungskinetik und die Strukturausbildung von wässrigen Mannitol-Einzeltropfen umfassend für einen Temperaturbereich von 80–120 °C, einer initialen Tropfengröße von 350–550 µm und einem Feststoffanteil des Mannitols in der Lösung von 5–15 w% untersucht.^[4] Experimente von MÖNCKEDIECK deuteten zusätzlich darauf hin, dass die Luftfeuchtigkeit des Trocknungsgases einen entscheidenden Einfluss auf die Trocknungskinetik und die Partikelgestalt hat.^[80] Aufbauend auf den Arbeiten von GRIESING *et al.* bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 1 % wurden weitere Studien im Bereich erhöhten Luftfeuchten bis zu einer relativen Luftfeuchtigkeit von 15 % durchgeführt und daneben die Temperatur des Tropfens mittels eines Thermoelements gemessen um ein tieferes Verständnis der Hüllbildungsperiode zu gewinnen. Da es sich bei dem Trocknungsvorgang einer wässrigen Mannitollösung zusätzlich um einen Kristallisationsprozess handelt, wurde dieser zusätzlich mit der Raman-Spektroskopie *online* verfolgt. Wie in Kapitel 5.3 hervorgehoben wurde, kann Mannitol in verschiedenen Polymorphen kristallisieren. Diese verschiedenen Polymorphe besitzen unterschiedliche Löslichkeitsgrenzen und können somit maßgeblich die Hüllbildung des Protopartikels beeinflussen. Die Bildung und Umwandlung dieser Polymorphe wurden unter Zuhilfenahme der Raman-Spektroskopie untersucht und aufgeklärt.

7.1.1 Verdunstungskinetik wässriger Mannitoltropfen bei erhöhten Luftfeuchten

In gemeinsamen Studien mit GROSSHANS *et al.*^[7,8] und GRIESING *et al.*^[4,9] wurde bereits die Verdunstungskinetik wässriger Mannitoltropfen bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 1 % und einem Temperaturbereich von 80 bis 120 °C theoretisch und experimentell untersucht und entsprechende Modelle entwickelt. Erste Experimente bei erhöhten Luftfeuchten (> 1 % r.H.) zeigten jedoch zum Teil wässrige Tropfen, die nicht kristallisierten. Um ein besseres Verständnis der Verdunstung und Kristallisation wässriger Mannitollösungen bei erhöhten Luftfeuchten zu entwickeln, wurde eine systematische Studie durchgeführt. Hierfür wurde die Verdunstungskinetik wässriger Mannitoltropfen in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 120 °C, einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 5 und 15 % und einem Gewichtsanteil des Mannitols zwischen 5 und 15 % unter Zuhilfenahme der Shadowgraphie bestimmt. Um die benötigte Versuchszahl möglichst gering zu halten, wurde auf einen statistischen Versuchsplan gesetzt. Um mögliche Wechselwirkungen zwischen den drei Faktoren Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Mannitolgehalt zu ermitteln, handelt es sich bei diesem Versuchsplan um einen I-optimalen *response surface* Plan (Abb. 7.4, Tab. 11.9). Daneben ist diese Art von Versuchsplan darauf ausgelegt den Versuchsraum zu charakterisieren. Der Plan umfasst 20 Versuchspunkte und für jeden Punkt wurden fünf Experimente (min. drei hiervon mit Verwendung der Raman Spektroskopie) durchgeführt. Anhand des Versuchsplans wurden die folgenden Größen charakterisiert: die Verdunstungsrate β , der oberflächennormierte Zeitpunkt der Hüllbildung $t_{\text{Hülle}}$, der relative Durchmesser des Protopartikels $d_{(\text{rel}, \text{Protopartikel})}$, die relative Partikelgröße $d_{(\text{rel}, \text{Partikel})}$,

das Auftreten der verschiedenen Polymorphe des Mannitols und die initiale Tropfengröße. Bzgl. der letztgenannten Größe ist Ziel der Untersuchung die Reproduzierbarkeit der manuellen Tropfeinbringungen mittels Glaskapillare zu quantifizieren. Für die restlichen Zielgrößen sollen signifikante Modelle für den Versuchsraum erstellt, mit den literaturbekannten Erwartungen verglichen und anschließend interpretiert werden.

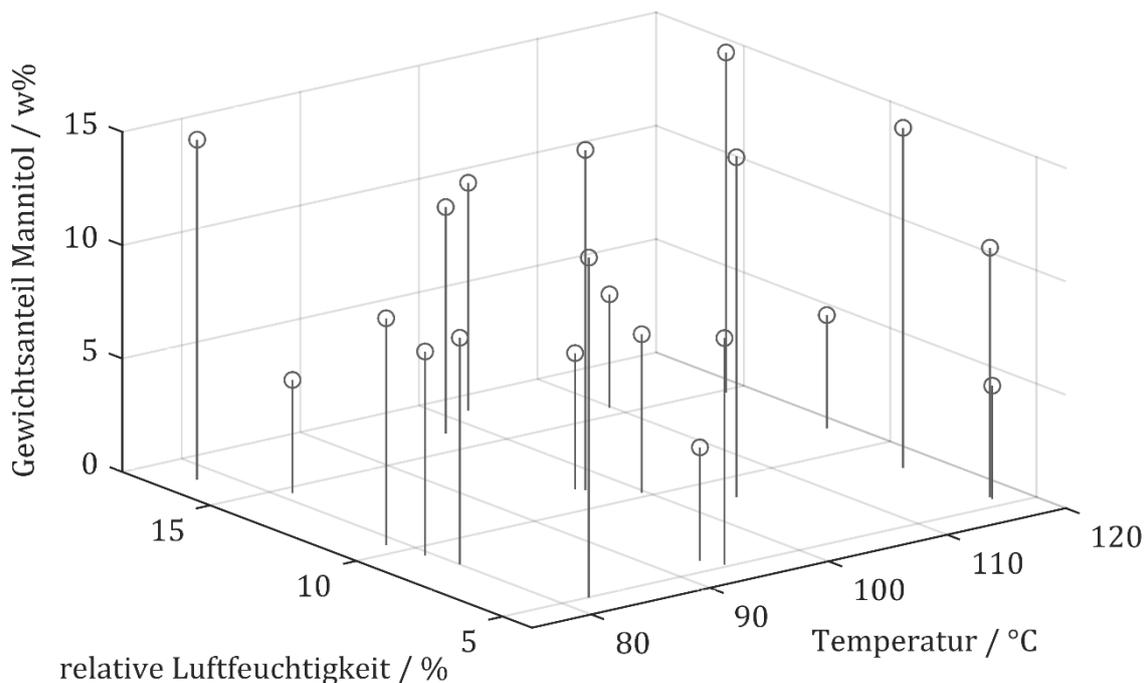


Abb. 7.4: Graphische Darstellung des Parameterraums des statistischen Versuchsplan zur Untersuchung der drei Faktoren Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Mannitolgehalt auf die Größen: Verdunstungsrate, normierter Zeitpunkt der Hüllbildung, normierte Partikelgröße, das Auftreten der verschiedenen Polymorphe des Mannitols und die initiale Tropfengröße.

Abb. 7.5 zeigt exemplarisch die Größenentwicklung des Äquivalentdurchmessers für einen wässrigen Mannitoltropfen. Bei einem solchen Tropfen handelt es sich um ein Zweistoffsystem. Die volatile Komponente stellt das Lösungsmittel Wasser und die nicht flüchtige Komponente den Zuckeralkohol Mannitol dar. Für einen Tropfen, bestehend aus solch einem Stoffsystem, können folgende Annahmen getroffen und der Trocknungsverlauf wie folgt beschrieben werden: Der Tropfen hat bei Platzierung im Druckknoten und somit zu Beginn der Trocknung den maximalen Tropfendurchmesser d_0 . (Hiervon ausgenommen sind Partikeldurchmesser, da infolge einer Expansion des hüllbildenden Tropfens Partikel entstehen können, die größer als der initiale Tropfen sind). Im Anschluss verdunstet das Lösungsmittel Wasser an der Tropfenoberfläche mit einer konstanten Verdunstungsrate β . Gleichzeitig erhöht sich die Konzentration des Mannitols im Tropfen. Wird die Löslichkeitsgrenze des Mannitols in Wasser überschritten kommt es an Tropfenoberfläche zum Einsetzen der Kristallisation von Mannitol und somit zur Einleitung der Hüllbildung. Diese Phase der Trocknung wird als erster Trocknungsabschnitt bezeichnet und endet mit

Ausbildung des Protopartikels. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, dass sich eine diffusionshemmende Schicht an der Tropfenoberfläche ausgebildet hat. Während diesem zweiten Trocknungsabschnitts kommt es zu einer geringeren und instationären Verdunstungsrate des Wassers. Ist die Hüllbildung abgeschlossen kann es zu einem nachgelagerten Expansionsprozess kommen. Eine ausgebildete Hülle aus Mannitol kann zu einem erhöhten Wasserdampfdruck innerhalb des Partikels führen. Sind in der Hülle keine Poren oder Öffnung vorhanden, die einen Druckausgleich mit der Umgebung erlauben, kommt es zu einer Expansion des Protopartikels und somit zu einer mechanischen Belastung der Hülle. Dies kann zur Poren- oder Rissbildung führen. Kommt es zu keiner weiteren Änderung der Partikelgestalt, gilt der zweite Trocknungsabschnitt als abgeschlossen. Der letzte und dritte Trocknungsabschnitt bei dem restliches im Partikel vorhandenes Wasser verdunstet, kann mit Hilfe der Shadowgraphie nur eingeschränkt verfolgt werden und geht mit einem Gewichtsverlust des Partikels einher.

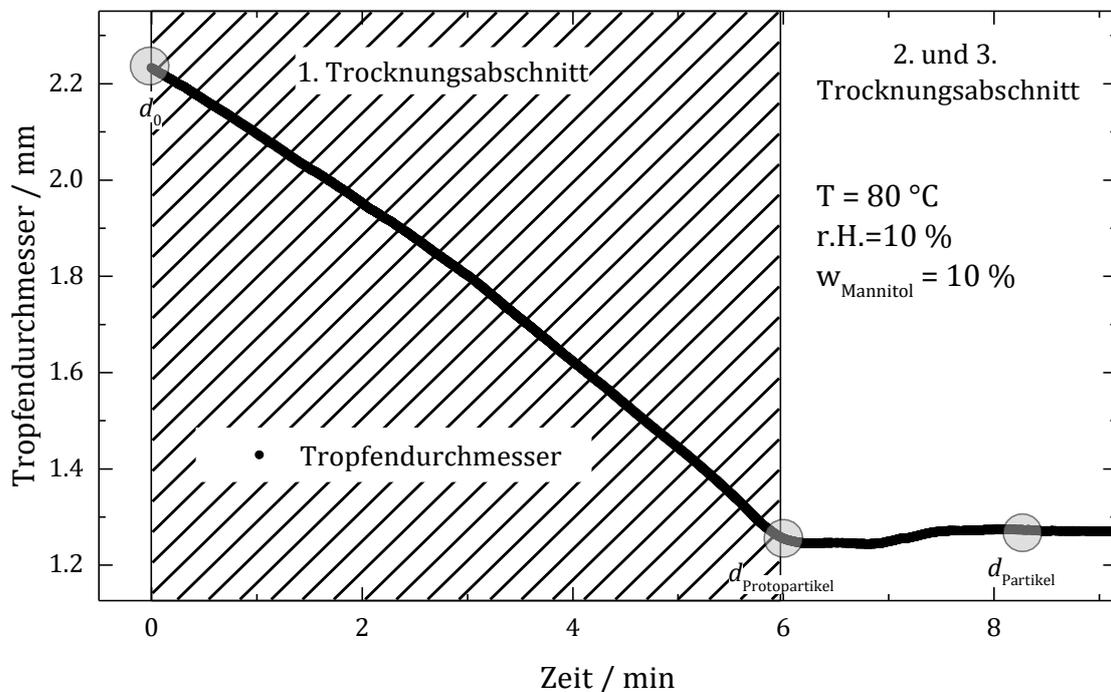


Abb. 7.5: Exemplarischer Verlauf der zeitlichen Änderung des Äquivalentdurchmesser eines wässrigen Mannitoltropfens. Nach Positionierung des Tropfens im Ultraschallfeld nimmt die Tropfengröße mit konstanter Verdunstungsrate bis zur Hüllbildung ab. Hiernach kann es je nach Trocknungsbedingungen zu einer Partikelexpansion kommen.

Für die Untersuchung der Verdunstungskinetik und den damit verbundenen Größen gilt es die folgenden Kenndaten zu ermitteln. Wie in Abb. 7.7 bereits hervorgehoben, wurde aus dem Verlauf der Tropfengröße der initiale Äquivalenzdurchmesser des Tropfen d_0 , des Protopartikels $d_{\text{Protopartikel}}$ bzw. des Partikels d_{Partikel} ermittelt. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Experimenten zu ermöglichen, wurde im Weiteren mit den relativen Durchmessern d_{rel} (bezogen den initialen Tropfendurchmesser) gearbeitet. Die Er-

mittlung der Verdunstungsrate β erfolgte wie in Kapitel 6.4.1 beschrieben durch die Auftragung (Abb. 7.6) des normierten quadratischen Tropfendurchmessers $(d/d_0)^2$ gegen die normierte Zeit t/d_0^2 und der anschließenden linearen Regression des ersten Trocknungsabschnitts. Entsprechend des d^2 -Gesetzes entspricht die Verdunstungsrate β der ermittelten Steigung. Daneben ist diese Auftragung ebenfalls dazu geeignet die oberflächennormierte Dauer bis zur Hüllbildung $t_{\text{Hülle}}$ zu ermitteln.

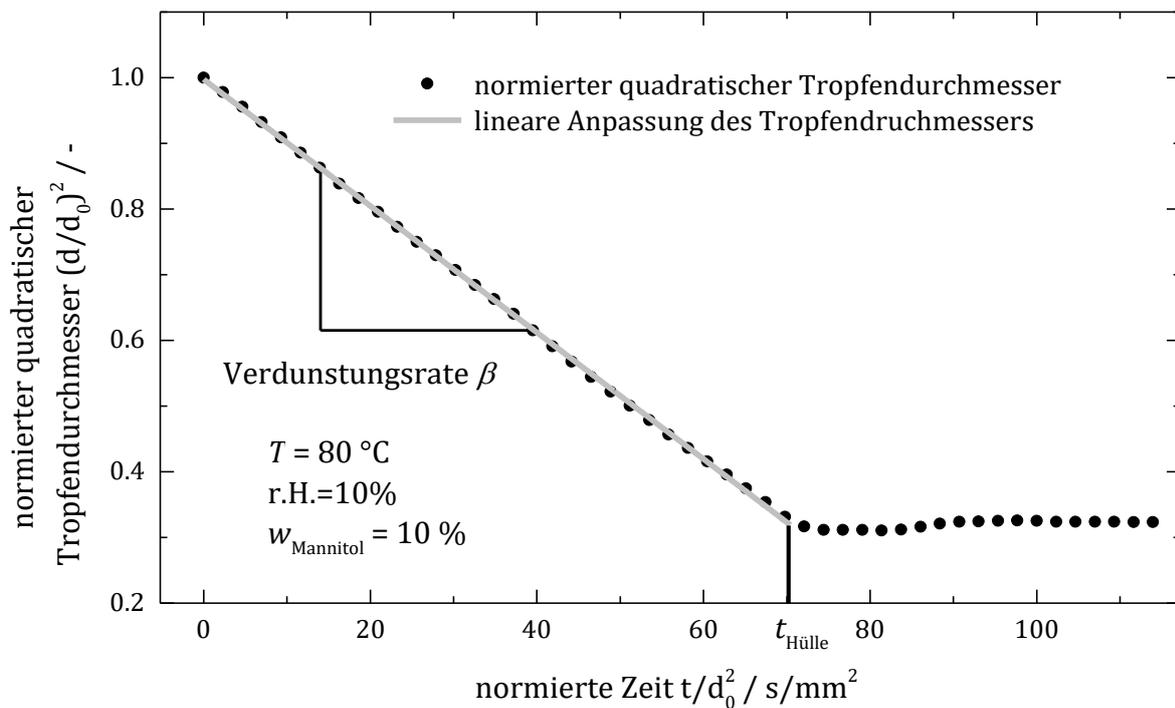


Abb. 7.6: Auftragung des normierten quadratischen Durchmessers gegen die normierte Zeit für einen wässrigen Mannitoltropfen. Zusätzlich dargestellt ist eine lineare Regression des ersten Trocknungsabschnitts und die Hervorhebung des Zeitpunkts der Hüllbildung.

Für das Beispiel aus Abb. 7.6 wurde eine Verdunstungsrate von $\beta = -9635 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ermittelt, wobei die lineare Regression ein angepasstes Bestimmtheitsmaß von $\bar{R}^2 = 0.9998$ aufweist.

Die Experimente des statistischen Versuchsplans (Abb. 7.4) zur Untersuchung der Verdunstungskinetik von wässrigen Mannitoltropfen bei erhöhter Luftfeuchtigkeit wurden wie bereits erläutert ausgewertet. Für die Verdunstungsrate in $\mu\text{m}^2/\text{s}$ während des ersten Trocknungsabschnittes konnte ein reduziertes lineares Modell Gl. 7.1 ermittelt werden. Demnach ist die Verdunstungsrate sehr stark von der Temperatur T und schwach von der relativen Luftfeuchte φ abhängig ($R^2 = 0.8391$, $\bar{R}^2 = 0.8202$). Ein Einfluss der Mannitolkonzentration sowie Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Faktoren konnten nicht festgestellt werden.

$$\beta = -7042.1 - 248.97 \cdot T + 178.20 \cdot \varphi \quad \text{Gl. 7.1}$$

Das Modell ist den entsprechenden statistischen Kenndaten (Tab. 11.11.) nach signifikant. Die Konturdarstellung (Abb. 7.7) des Modells verdeutlicht den linearen Charakter und den starken Einfluss der Temperatur auf die Verdunstungsrate im Vergleich zur relativen Luftfeuchte. Ein Vergleich der Verdunstungsraten für das Modell für wässrige Mannitoltropfen mit dem Modell für reine Wassertropfen (Abb. 6.10) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

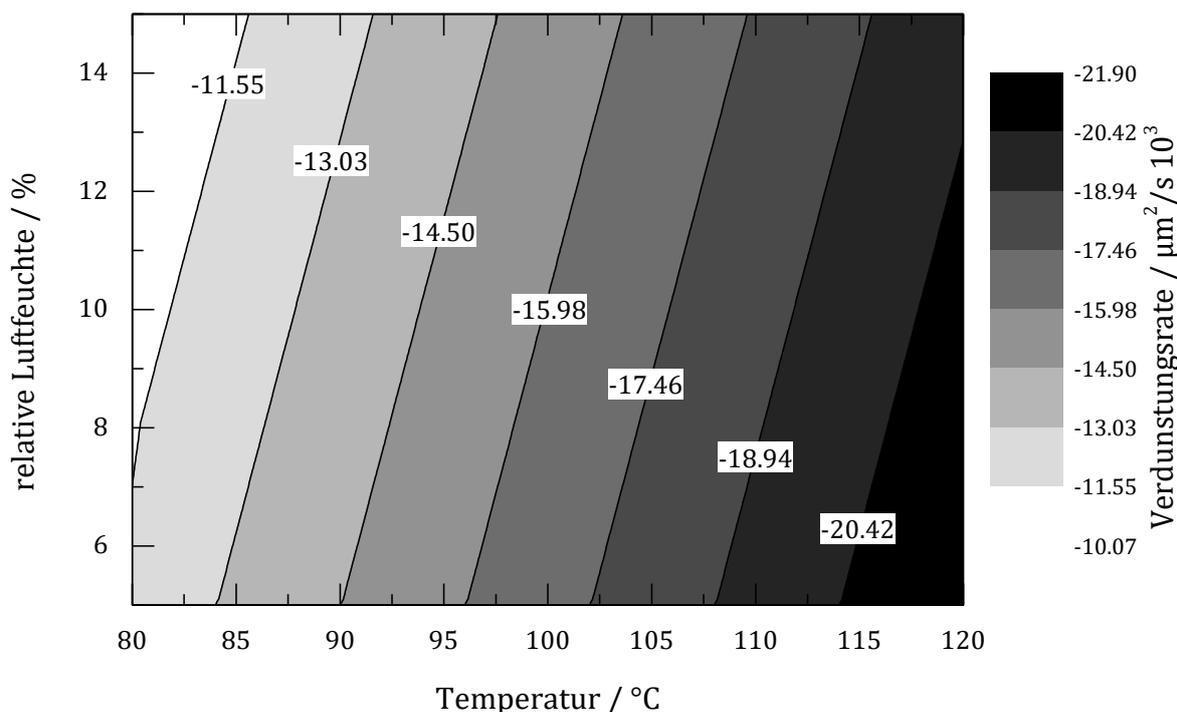


Abb. 7.7: Konturdiagramm des Modells Gl. 7.1 zur Beschreibung der Verdunstungsrate von wässrigen Mannitoltropfen bei erhöhten Luftfeuchten in Abhängigkeit der Temperatur und Luftfeuchtigkeit.

Die Tatsache, dass die Mannitolkonzentration keinen Einfluss auf die Verdunstungsrate im ersten Trocknungsabschnitt hat, liegt daran, dass es sich bei Mannitol um einen in Wasser gut löslichen und nicht hygroskopischen Feststoff handelt. Diese Beobachtung ist mit Studien von GROSSHANS *et al.* und GRIESING *et al.* sowie gängigen theoretischen Beschreibungen der Trocknung eines solchen Feststoffs im Einklang.^[7-9,103,104] Der starke Einfluss der Temperatur auf die Verdunstungsrate lässt sich auf Basis des d^2 -Gesetz erklären bzw. den zugrunde liegenden Stofftransportbeschreibungen aus Kapitel 4.2. Eine treibende Kraft hinter der Verdunstung des Wassers ist die Temperaturdifferenz zwischen der Tropfenoberfläche und des Trocknungsgases. Für die Tropfenoberfläche kann die KGT in erster Näherung angenommen und berechnet werden und die Temperatur des Trocknungsgases ist durch die Prozessbedingungen gegeben. So beträgt die Temperaturdifferenz zwischen Tropfen und Umgebung bei 80 $^{\circ}\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchte von 5 % etwa 45 $^{\circ}\text{C}$. Eine Erhöhung der Trocknungstemperatur auf 120 $^{\circ}\text{C}$ führt zu einer Temperaturdifferenz von etwa 67 $^{\circ}\text{C}$. Entsprechend des d^2 -Gesetzes ist neben der Temperaturdifferenz, die Differenz der Partialdrücke für Wasser bzgl. der Tropfenoberfläche und dem Trocknungsgas

entscheidend für die Verdunstungsrate. So führt eine höhere Luftfeuchtigkeit zu einer geringeren Differenz der Wasserdampfpartialdrücke wodurch wiederum die KGT ansteigt. Somit führt eine höhere Luftfeuchtigkeit, wie in Gl. 7.1 verdeutlicht, zu einer geringeren Verdunstungsrate.

Das Modell zur Beschreibung des oberflächennormierten Zeitpunkts der Hüllbildung in s/mm^2 (Gl. 7.2) ist komplexer als das Pendant für die Verdunstungsrate und beschreibt die Experimente mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.8108$ und einem entsprechend angepassten Wert von $\bar{R}^2 = 0.7123$ gut. Anhand der codierten Modellgleichung (Tab. 11.17) kann abgeleitet: Eine höhere Temperatur und eine höhere Mannitolkonzentration führt zu einer früheren Hüllbildung, wohingegen die Luftfeuchtigkeit eine entgegengesetzte Wirkung hat. Daneben kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen der Temperatur und der Mannitolkonzentration sowie zwischen der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit, die zu einer späteren Hüllbildung führen. Zusätzlich umfasst das Modell einen quadratischen Term bzgl. der Mannitolkonzentration, der eine gleichartige Auswirkung auf die Zeit bis zur Hüllbildung zeigt wie die Wechselwirkungsterme. Sowohl die Wechselwirkungen als auch der quadratische Term dienen zur Beschreibung der ausgeprägten Nichtlinearität des Modells für hohe Mannitolkonzentration.

$$t_{\text{Hülle}} = 230.2 - 1.566 \cdot T + 3.208 \cdot \varphi - 11.49 \cdot w_M + 0.04656 \cdot T \cdot \varphi + 0.04656 \cdot T \cdot w_M + 0.2819 w_M^2 \quad \text{Gl. 7.2}$$

Eine grafische Auftragung der Modellgleichung (Abb. 7.8) für den minimalen und maximalen Gewichtsanteil des Mannitol von 5 bzw. 15 % verdeutlicht die Wechselwirkungen zwischen den Faktoren und dem quadratischen Term für den Mannitolgehalt.

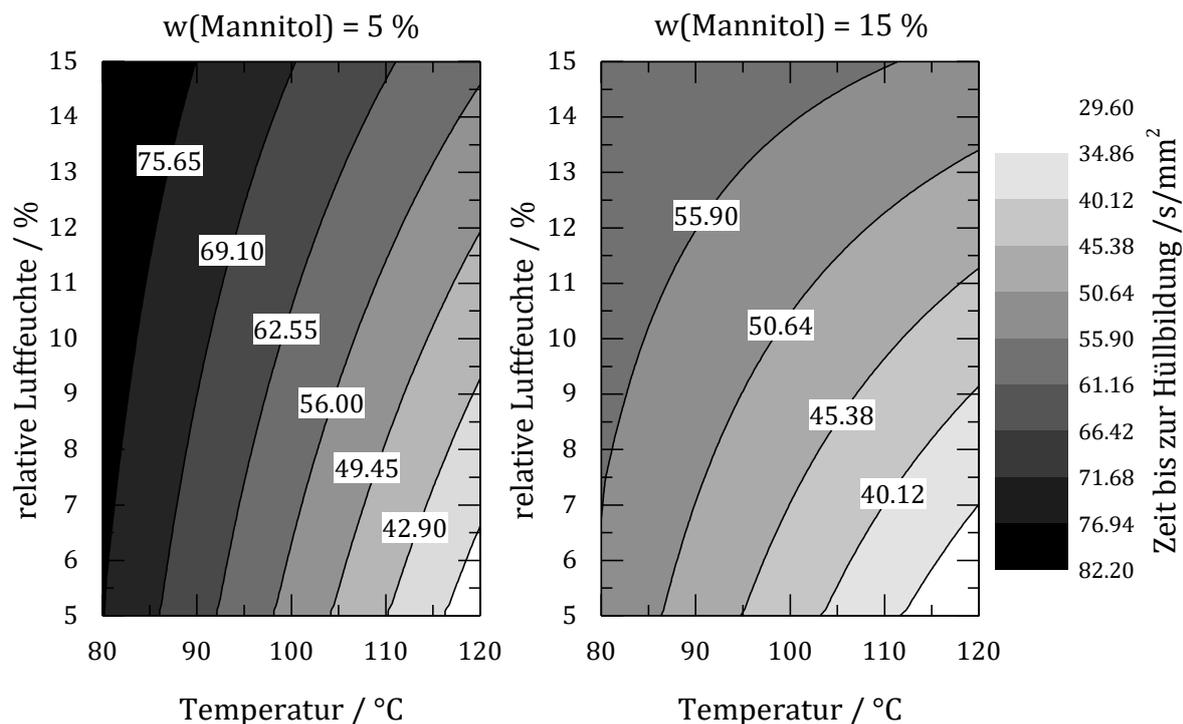


Abb. 7.8: Konturdiagramm für das Modell aus Gl. 7.2 zur Beschreibung der Dauer bis zur Hüllbildung von wässrigen Mannitoltropfen bei erhöhten Luftfeuchten in Abhängigkeit der Temperatur und Luftfeuchtigkeit für Gewichtsanteile des Mannitols von 5 (links) und 15 % (rechts).

Für den Fall eines Mannitolgehalt von 5 % spielen die Wechselwirkungen zwischen den Faktoren der Temperatur, der relativen Luftfeuchte und der Mannitolkonzentration eine untergeordnete Rolle. Wie bereits die Untersuchung der Verdunstungsrate zeigt, führt eine hohe Temperatur und eine niedrigere relative Luftfeuchtigkeit zu einer schnelleren Verdunstung des Wassers aus dem Tropfen und *vice versa*. Bezogen auf den Zeitpunkt der Hüllbildung bedeutet eine höhere Verdunstungsrate im Idealfall, dass dieser früher im Laufe eines Experimentes eintritt. Die Verdunstung eines wässrigen Tropfens mit einem niedrigen Mannitolgehalt von 5 % kann als ein solcher Idealfall angenommen werden. Der Faktor der Temperatur zeigt für den gewählten Versuchsraum analog zur Untersuchung der Verdunstungsrate den größten Einfluss auf den Zeitpunkt der Hüllbildung. Ein deutliches komplexeres Bild zeichnet sich bei erhöhten Mannitolanteilen von 15 %. Es kommt zu einer ausgeprägten Wechselwirkung zwischen den untersuchten Faktoren, die eine Hüllbildung retardieren. Diese Verzögerung ist entscheidend von zwei Prozessen geprägt: Zum einen kann eine wässrige Mannitollösung stark übersättigt vorliegen bevor es zu einer Kristallisation kommt. Zum anderen bedeutet eine hohe Luftfeuchte eine hohe Konzentration von Wasserdampf im Trocknungsgas und somit in der Tropfenumgebung, sodass sich ein entsprechendes Gleichgewicht bzgl. des Stoffstromes des Wassers zwischen Tropfen und Umgebung einstellt. Bisherige Studien zur Untersuchung der Übersättigung von Mannitollösung haben diesen Effekt jedoch nur bei Temperaturen unterhalb von 10 °C beobachten und bestätigen können.^[10,83,105-107] Bei Untersuchungen von Lösungen

im Levitator kann es allerdings zu einer starken Übersättigung kommen, da die zu untersuchende Lösung keinen Kontakt zu einem möglichen Kristallisationskeim hat. Die Trocknung der wässrigen Mannitollösung bei höheren Luftfeuchten führt zu einer höheren Kühlgrenztemperatur und zu einer geringeren Verdunstungsrate. Die direkte Folge hieraus ist ein längerer erster Trocknungsabschnitt und somit eine verzögerte Hüllbildung. Abschließend kann das Modell aus Gl. 7.2 zur Beschreibung der Dauer bis zu Beginn der Kristallisation an der Tropfenoberfläche entsprechend der statistischen Kenndaten (Tab. 11.12) als signifikant beurteilt werden. Einzig die Wechselwirkungsterme zeigen einen leicht erhöhten p-Wert mit 0.1118 bzw. 0.1183.

Die Betrachtung der Tropfengröße bei Beginn der Hüllbildung liefert ein Modell, dass linear von den drei Faktoren Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit und dem Gewichtsanteil des Mannitols in der wässrigen Lösung abhängt. Es gibt somit keine Wechselwirkungen zwischen den Faktoren, die eine Beeinflussung der Protopartikelgröße zur Folge haben. Die Modellgleichung (Gl. 7.3) beschreibt die Protopartikelgröße bei einsetzender Hüllbildung sehr gut ($R^2 = 0.9301$, $\bar{R}^2 = 0.9170$).

$$d_{\text{rel,Protopartikel}} = 0.54 - 0.0018 \cdot T - 0.0046 \cdot \varphi + 0.020 \cdot w_M \quad \text{Gl. 7.3}$$

Die Auswirkung der einzelnen Faktoren auf die Größe des Protopartikels bei dem Beginn der Hüllbildung lassen sich wie folgt zusammenfassen: Mit steigender Temperatur und Luftfeuchtigkeit werden kleinere relative Protopartikel gebildet. Dieser Einfluss der zwei Faktoren ist jedoch um eine Größenordnung kleiner als der Einfluss des Mannitolgehalts der wässrigen Lösungen auf die Protopartikelgröße bei einsetzender Hüllbildung. Die Abb. 7.9 verdeutlicht die Abhängigkeit der relativen Protopartikelgröße von den untersuchten Faktoren.

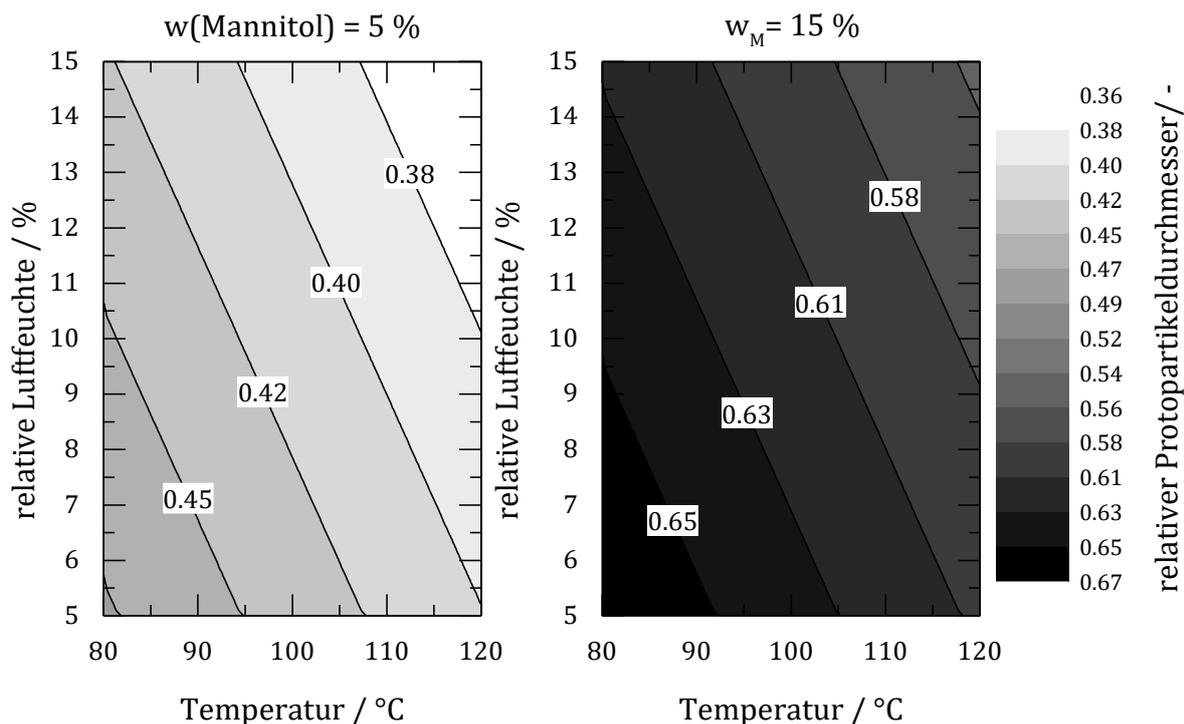


Abb. 7.9: Konturdiagramm der Modellgleichung aus Gl. 7.3 zur Beschreibung der relativen Größe des Protopartikels nach Abschluss des ersten Trocknungsabschnitts für wässrigen Mannitoltropfen für einen Mannitolgehalt von 5 % (rechts) und 15 % (links) in Abhängigkeit der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit.

So führt wie erwartet eine höhere initiale Mannitolkonzentration zu größeren Protopartikeln, da der Tropfen zu Beginn weniger Wasser enthält und Mannitol als nicht volatile Komponente anteilig ein höheres Tropfenvolumen verursacht.

Für den Erklärungsansatz zur Beschreibung der Auswirkung der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit ist zunächst essenziell, die folgenden Zusammenhänge zu erläutern. Eine geringere relative Größe des Protopartikels bei einsetzender Hüllbildung bedeutet zwangsläufig eine höhere Mannitolkonzentration im Tropfen. So kann Wasser als einzige volatile Komponente im Tropfen dazu führen, dass es zu einer Größenänderung im ersten Trocknungsabschnitt kommt. Daneben bewirkt eine Luftfeuchtigkeit von 15 % im Vergleich zu 5 % eine Retardation der Kristallisation des Mannitols auf Grund der erhöhten Wasserdampfkonzentration in der Tropfenumgebung. Durch eine höhere Verdunstungsrate infolge einer höheren Temperatur kommt zu einer stärkeren Übersättigung der wässrigen Mannitollösung. Hierdurch erhöht sich die relative Menge an verdunstetem Wasser, was somit zu einer höheren Mannitolkonzentration bei der Protopartikelbildung und im Umkehrschluss zu kleineren Protopartikeln führt. Daneben führt eine höhere Tropfentemperatur zu einer höheren Löslichkeit des Mannitols in Wasser. Eine höhere Tropfentemperatur ist durch eine höhere Temperatur des Trocknungsgases und/oder durch eine höhere relative Luftfeuchte gegeben.

Abschließend wurde ein Modell zur Beschreibung der Partikelgröße entwickelt. Entsprechend der Gl. 7.4 ist die Partikelgröße im untersuchten Versuchsraum abhängig von der

Temperatur, der relativen Luftfeuchte, des Mannitolgehalts und zusätzlich von der Zweifaktorinteraktion zwischen der Temperatur und Luftfeuchtigkeit. Die experimentellen Ergebnisse können mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.8156$ und einem entsprechend angepassten Wert von $\bar{R}^2 = 0.7664$ gut beschrieben werden.

$$d_{\text{rel,Partikel}} = 0.64 - 0.063 \cdot T - 0.067 \cdot \varphi + 0.13 \cdot w_{\text{Mannitol}} - 0.074 \cdot T \cdot \varphi \quad \text{Gl. 7.4}$$

Die grafische Auftragung der Modellgleichung (Abb. 7.10) für die relative Partikelgröße verdeutlicht den stark limitierend wirkenden Faktor der relativen Luftfeuchtigkeit.

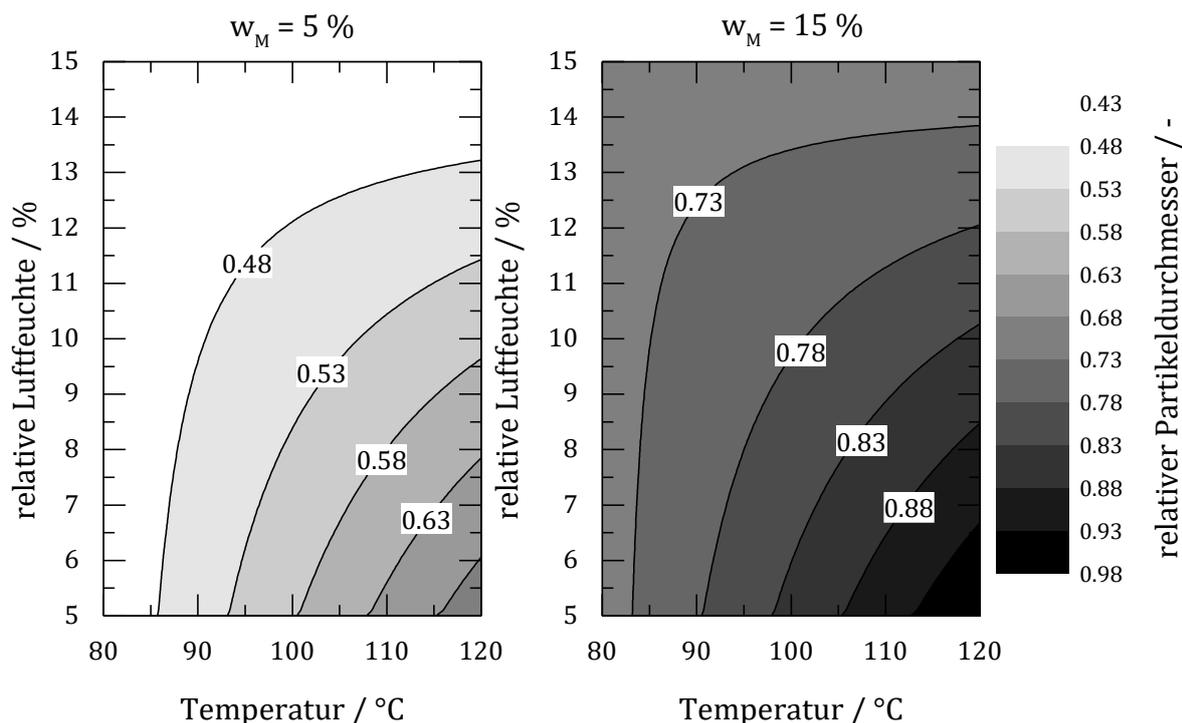


Abb. 7.10: Konturdiagramm für das Modell aus Gl. 7.4 zur Beschreibung der Dauer bis zur Hüllbildung von wässrigen Mannitoltröpfchen bei erhöhten Luftfeuchten in Abhängigkeit der Temperatur und Luftfeuchtigkeit für Gewichtsanteile des Mannitols von 5 (links) und 15 % (rechts).

So bewirkt eine höhere Luftfeuchtigkeit kleinere Partikelgrößen. Hierbei sticht hervor, dass bei relativen Luftfeuchten oberhalb von 14 % und unabhängig von der Temperatur und im Rahmen des Messfehlers (± 4 % bezogen auf die Schattenbilder) eine einheitliche relative Partikelgröße resultiert. Diese stark limitierende Auswirkung der relativen Luftfeuchte ist oberhalb von 10 % stark und entsprechend unterhalb schwach bis nicht messbar vorhanden. Grund hierfür ist die ausgeprägte Interaktion zwischen der Temperatur und der relativen Luftfeuchte. Wird das Niveau der Feuchte auf dem Minimum von 5 % gehalten, führt eine höhere Trocknungstemperatur zu größeren Partikel.

Die synergetische Auswirkung von Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf die relative Partikelgröße begründet sich wie folgt: Eine Erhöhung der Trocknungstemperatur und der

relativen Luftfeuchte führen zwangsläufig zu einer höheren Tropfentemperatur. Die Löslichkeit des Mannitols in Wasser nimmt mit steigender Temperatur zu. Dies hat eine spätere Hüllbildung zur Folge und somit steht für eine spätere Partikelexpansion weniger verdunstendes Wasser zur Verfügung. Im Rückschluss bedeuten somit kleinere Partikelgrößen bei gleichbleibenden initialen Mannitolgehalt in der Lösung einen geringeren Hohlraumanteil. Daneben spielt die Temperaturdifferenz zwischen dem Trocknungsgas und Gasphase in unmittelbarer Nähe des Tropfens eine entscheidende Rolle. Die Kühlgrenztemperatur bei einer relativen Luftfeuchte von 15 % und einer Trocknungstemperatur von 120 °C beträgt 71 °C. Unter der Annahme, dass in der unmittelbaren Nähe des Tropfens die Kühlgrenztemperatur herrscht und der Wassergehalt der Luft dem des Trocknungsgases entspricht, kann von einer kondensierenden lokalen relativen Luftfeuchtigkeit von 160 % ausgegangen werden. Obgleich diese Annahme nicht der Realität entspricht, verdeutlicht sie den starken Einfluss der Luftfeuchtigkeit im Trocknungsgas. Die experimentellen Ergebnisse und das Modell zur Beschreibung der Partikelgröße zeigen, dass eine hohe Luftfeuchtigkeit zu der Ausbildung einer Hülle führt, die eine Permeabilität für Wasser aufweist. Hierbei festzuhalten bleibt, dass je höher die Luftfeuchtigkeit des Trocknungsgases gewählt wird, desto höher ist die Permeabilität für Wasser. Diese Durchlässigkeit spiegelt sich ebenfalls in den Schattenbildern wider. So kam es bei einzelnen Versuchen bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 15 % und einer Trocknungstemperatur von 120 °C dazu, dass keine Kristallisation des Tropfens beobachtbar war. Die Abb. 7.11 zeigt den qualitativen Vergleich der Trocknung anhand von Schattenbildern bei einer Trocknungstemperatur von 120 °C und einer relativen Luftfeuchte von a) 5 % und b) 15 %. Neben dem Einfluss auf die Verdunstungsrate, ist der drastisch unterschiedliche Verlauf des zweiten Trocknungsabschnitts zu erkennen. Bei einer moderaten Luftfeuchte von 5 % kommt zu einer Partikelexpansion und der Ausbildung eines unförmigen festen Partikels. Zusätzlich ist der Hüllbildungsprozess bei 180 s beobachtbar. Für eine hohe Luftfeuchte von 15 % kommt es zu keiner Hüllbildung und infolge dessen zu keiner Kristallisation des Mannitols. Neben der größer werdenden Gasblase im Tropfen, die auf Grund der höheren Tropfentemperatur gegen Ende des Tropfens größer wird, ist eine Änderung in der Tropfenform erkennbar. Die Exzentrizität des Tropfens nimmt gegen Ende der Trocknung sehr stark ab. Dies spricht, bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen, für eine Erhöhung der Oberflächenspannung und/oder für eine gestiegene Viskosität der Lösung, aus der der Tropfen besteht.

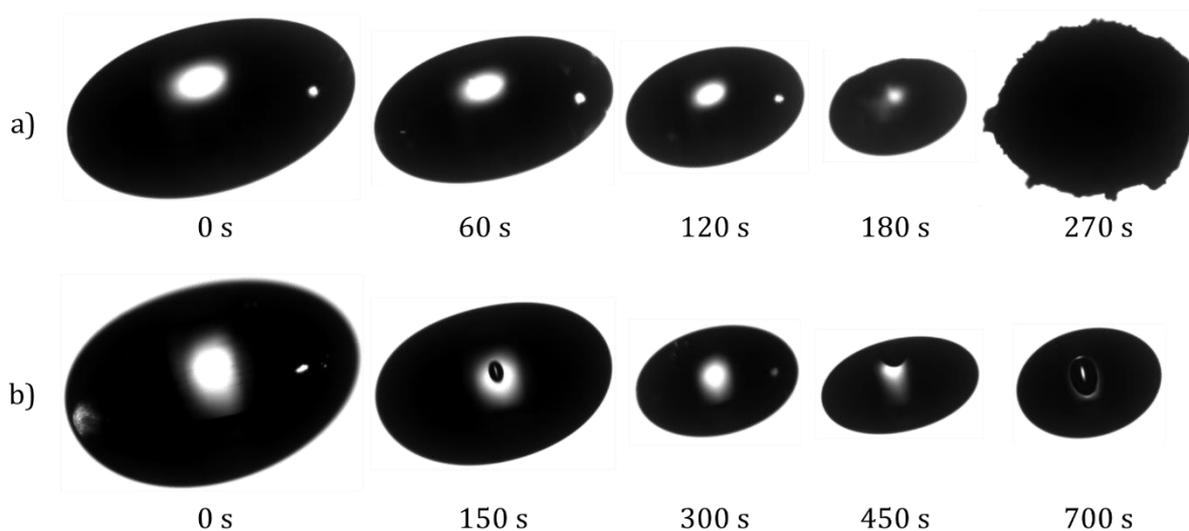


Abb. 7.11: Qualitativer Vergleich der Trocknungsverlauf einer wässrigen Mannitollösung mit einem Gewichtsanteil von 15 % Mannitol bei einer Trocknungstemperatur von 120 °C und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von a) 5 % und b) 15 %.

Der Tropfen aus Abb. 7.11 b) war bei der Einbringung in das Ultraschallfeld 2297 μm und am Ende Trocknung 1139 μm groß. Das verdunstete Volumen (5.572 μL) kann lediglich aus Wasser ($\rho = 0.994 \text{ g/cm}^3$ bei 35 °C Tropfentemperatur)^[108] bestehen. Unter der Annahme, dass der Rückstand aus reinem Mannitol ($\rho = 1.49 \text{ g/cm}^3$)^[109] besteht und die Abhängigkeit der Dichte vernachlässigt werden kann, bleibt ein Tropfen mit einem Volumen von 0.7737 nL und einem Gewicht von 115 mg zurück. Der hieraus rechnerisch resultierende Gewichtsanteil an Mannitol beträgt somit 17 % bei Einbringung des Tropfens in das Ultraschallfeld. Im Umkehrschluss bedeutet dieses Ergebnis, dass im zurückbleibenden Tropfen eine geringe Wassermenge (<2 %) vorhanden ist und die Löslichkeit in Wasser um mindestens den Faktor vier überschritten wurde.^[110] Ein Ansatz zur Erklärung für das Unterbleiben einer Kristallisation ein *solubility-supersolubility* Diagramm. Wie in Abb. 7.12 dargestellt, kommt es in Folge einer Temperaturerniedrigung (Route über Punkt B zu C) oder infolge einer Konzentrationserhöhung (Route über Punkt D zu E) zu einer Kristallisation.^[111] Beide Wege durchlaufen hierbei einen metastabilen Bereich ausgehen von einer stabilen hin zu einer labilen Lösung. Dieser thermodynamisch metastabile Bereich ist ebenfalls als Ostwald-Miers-Bereich bekannt.^[112,113] Bei der Charakterisierung des Bereichs ist Wahl der Kühlrate bzw. die Rate der Konzentrationserhöhung entscheidend. So führt eine höhere Kühlrate bei der Kristallisation von Mannitol zu einem breiteren Ostwald-Miers-Bereich und somit zu einer höheren Übersättigung einer Lösung.^[114] In der verwendeten Literatur wurde der Ostwald-Miers-Bereich bei einer Kühlrate von 1 °C/min bis zu einer Temperatur von 85 °C bestimmt. Die höchste erreichte Mannitolgehalt, der von BENSOUISSI *et al.* erreicht werden konnte, lag bei maximal 60 %.^[115]

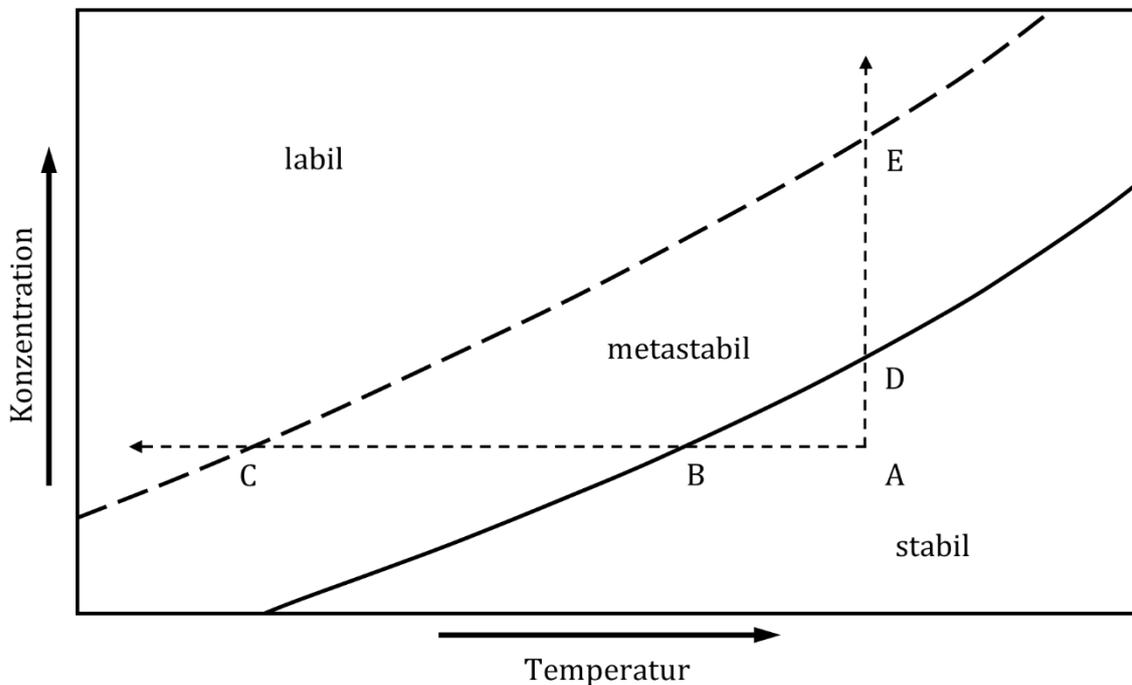


Abb. 7.12: Beispielhaftes *solubility-supersolubility* Diagramm zur Erläuterung des Kristallisationsprozess und des thermodynamisch metastabilen Ostwald-Miers-Bereichs.^[111]

Das Beispiel aus Abb. 7.11 zeigt, dass möglich ist den Mannitolgehalt einer Lösung auf über 98 % zu treiben ohne das Einsetzen einer Kristallisation.

Das Ausbleiben der Kristallisation bei relativen Luftfeuchtigkeit oberhalb von 10 % konnte bereits in gemeinsamen Studien mit GRIESING und GROSSHANS beobachtet werden.^[9] Die Aufklärung der unterbleibenden Kristallisation und eine detaillierte Betrachtung des Kristallisationsprozesses von Mannitol in einem Tropfen unter Zuhilfenahme der Raman Spektroskopie und des Thermoelements gibt der anschließende Abschnitt.

7.1.2 Entstehung und Untersuchung von überkritische Mannitollösung in Einzel-tropfen

Bei den durchgeführten Studien bei verschiedenen Luftfeuchten konnte bereits in publizierten Studien die erfolgreiche Applikation eines dünnen Thermoelements (Typ K; $\varnothing = 150 \mu\text{m}$) zur Untersuchung des zeitlichen Temperaturprofils gezeigt werden.^[9] Die Verwendung des Thermoelements kann dazu beitragen den Kristallisationsprozess von Mannitol im Tropfen besser zu verstehen. Im Fall der Experimente bei niedrigen Luftfeuchten konnte, wie in Abb. 7.13 a) gezeigt, eine Kristallisation des Mannitols nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze beobachtet werden. Bei nahezu identischen Trocknungsbedingungen kam es jedoch bei einer Luftfeuchtigkeit von 15 % widererwartend nicht zur Kristallisation des Tropfens an der Spitze des Thermoelementes (Abb. 7.13 b)). Hierbei ist hervorzuheben, dass dieses Phänomen beobachtbar ist unabhängig davon ob ein Thermoelement in den Tropfen eingebracht wird. Ein Querschen des Tropfens führte zu einer schlagartigen Kristallisation des Mannitols. Die Partikeloberfläche, gezeigt in Abb. 7.13 c),

war auf der des Thermoelements abgeneigten Seite sehr glatt und einheitlich und in Kontaktfläche zum Thermoelement sehr rau.



Abb. 7.13: a) Ein Mannitoltropfen mit einem Feststoffanteil von 15 % zu Beginn des Experiments mit einer initialen Tropfengröße von 940 μm , der über die Zeit bei 100 $^{\circ}\text{C}$ und 1 % r.H. getrocknet wird. b) Ein Tropfen mit gleichen Feststoffanteil und Temperatur mit einer initialen Tropfengröße von 981 μm und einer r. H. von 15 % und c) der in Abb. b) gezeigte Tropfen am Ende der Trocknung nach dem Quenschen.

Eine Betrachtung des Verlaufs der Tropfengröße für die Tropfen aus Abb. 7.13 entspricht den Erwartungen. So verdunstet der Tropfen bei einer höheren Luftfeuchtigkeit langsamer, es kommt zu einem späteren Zeitpunkt zum Übergang zum zweiten Trocknungsabschnitt und der Tropfen bzw. Partikel ist kleiner. Der Verlauf der Tropfentemperatur zeigt die gleichen Tendenzen. Im Moment der Platzierung des Tropfens auf der Spitze des Thermoelements sinkt die gemessene Temperatur auf das Niveau der jeweiligen KGT. So führt eine höhere Luftfeuchte zu einer höheren KGT. Das Ende des ersten Trocknungsabschnitts kann für eine relative Luftfeuchte von 15 % zu einem späteren Zeitpunkt beobachtet werden. Auffällig ist jedoch die Aufheizrate des (Proto-)Tropfens im zweiten Trocknungsabschnitt. Der Tropfen der bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 15 % getrocknet wurde und nicht kristallisierte, wird mit einer mittleren Rate von 0.5 K/s wärmer. Die Betrachtung der Heizrate nach Bildung des Protopartikels für einen Tropfen bei einer relativen Luftfeuchte von 5 % ist mit 1 K/s um den Faktor zwei größer. Dies begründet sich in der größeren Temperaturdifferenz zwischen dem Trocknungsgas und dem Tropfen. Diese beträgt bei einer relativen Luftfeuchte von 5 % 57.3 K und bei 15 % r.H. 40.4 K. Daneben kann die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit der übersättigten Lösung und kristallinem Mannitol von Bedeutung sein. Ungeachtet der Unterschiede handelt es sich bezogen auf einen Kristallisationsprozess um sehr große Heizraten mit bis zu 60 K/min.

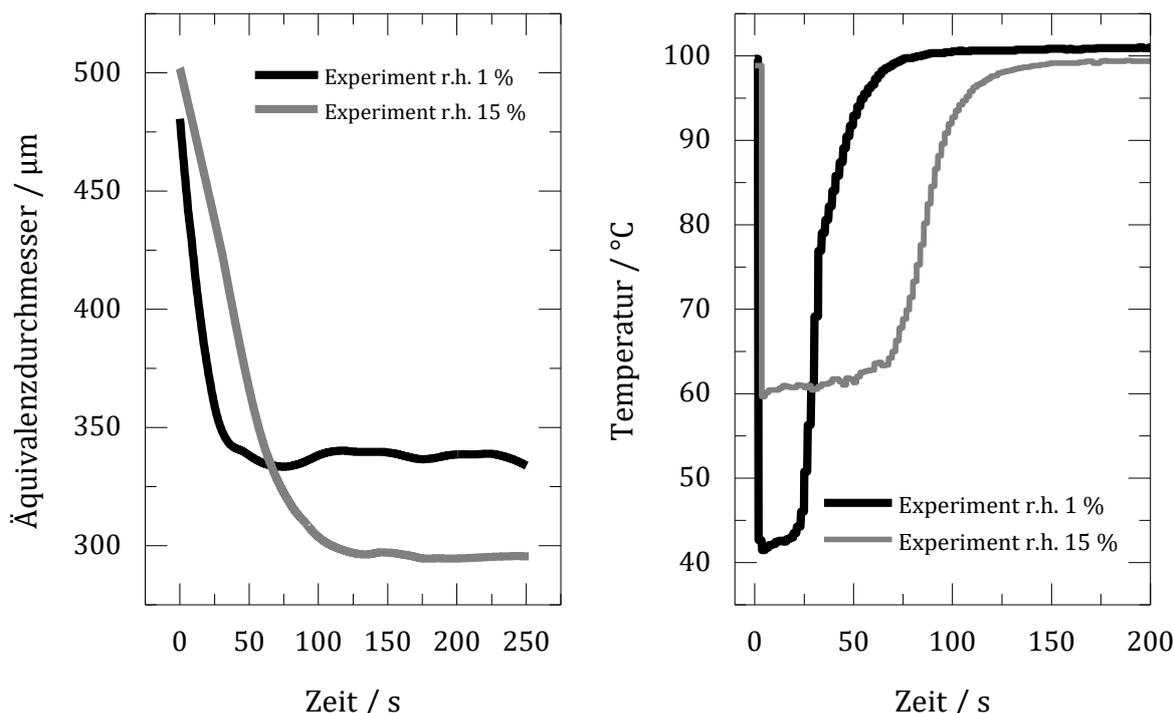


Abb. 7.14: Entwicklung des Äquivalentdurchmesser mit der Zeit (links) und der Tropfentemperatur (rechts) für wässrige Mannitoltropfen mit einem initialen Mannitolgehalt von 15 % bei einer relativen Luftfeuchte von 1 bzw. 15 %.

Bei einer Mannitolkonzentration oberhalb von 98 % lässt zudem die Annahme zu, dass es sich bei dem Tropfen um eine unterkühlte Schmelze handelt. So liegt die Schmelztemperatur von Mannitol bei 166 $^{\circ}\text{C}$ und somit über 66 $^{\circ}\text{C}$ oberhalb der Temperatur des verwendeten Trocknungsgases und des Tropfens nach Abschluss der Trocknung. Die Betrachtung der Schmelztemperaturen der einzelnen Polymorphe des Mannitols zeigen ähnliche Tendenzen (Schmelzpunkte zwischen 158 und 166 $^{\circ}\text{C}$).^[107]

Um zu klären, ob es sich bei dem Tropfen um eine unterkühlte Schmelze handelt wurden ramanspektroskopische Untersuchungen von nicht kristallisierenden Tropfen und einer Mannitolschmelzen angefertigt. Für die Untersuchung der Tropfen wurde der in Kapitel 6.3 Versuchsaufbau und die entsprechende Versuchsdurchführung angewendet. Zur Untersuchung der Mannitolschmelze wurden 20 g Mannitol in unter stetem Rühren aufgeschmolzen und unter Zuhilfenahme der NCO-Optik Raman Spektren der Schmelze erfasst. Die Verarbeitung der spektralen Daten geschah wie in Kapitel 6.3 erläutert. Ein Vergleich der Spektren für die Mannitolschmelze und für den zurückbleibenden Tropfen ist Abb. 7.15 gezeigt.

Die allgemeine Struktur in den Spektren ist, abgesehen von leichten Intensitätsunterschieden, sehr ähnlich. Es gibt jedoch einen Bereich in den Spektren der sich strukturell eindeutig unterscheidet. Dies ist der Bereich zwischen 1150 und 950 cm^{-1} .

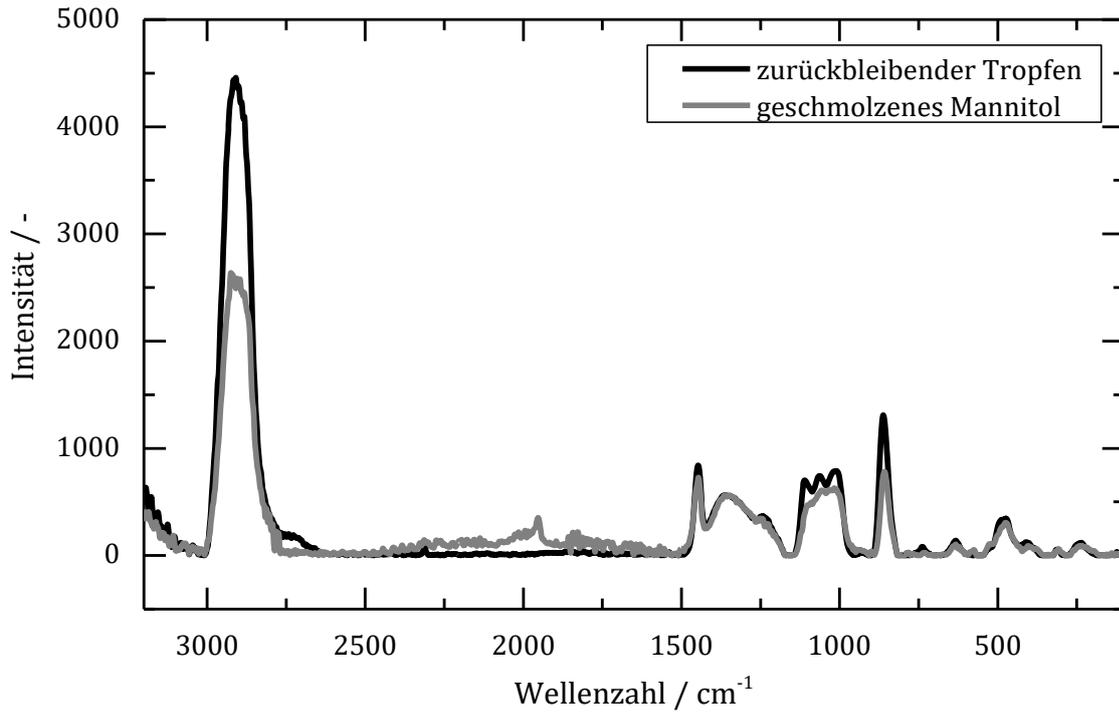


Abb. 7.15: Vergleich der Raman Spektren von einem nicht kristallisierenden Tropfen und einer Mannitolschmelze.

Ein genauerer Blick auf diesen Wellenzahlbereich in Abb. 7.16 zeigt die entsprechenden Unterschiede zwischen den Spektren. Die Differenz zwischen diesen Spektren ist zu groß als das von einer einzelnen Substanz ausgegangen werden kann.

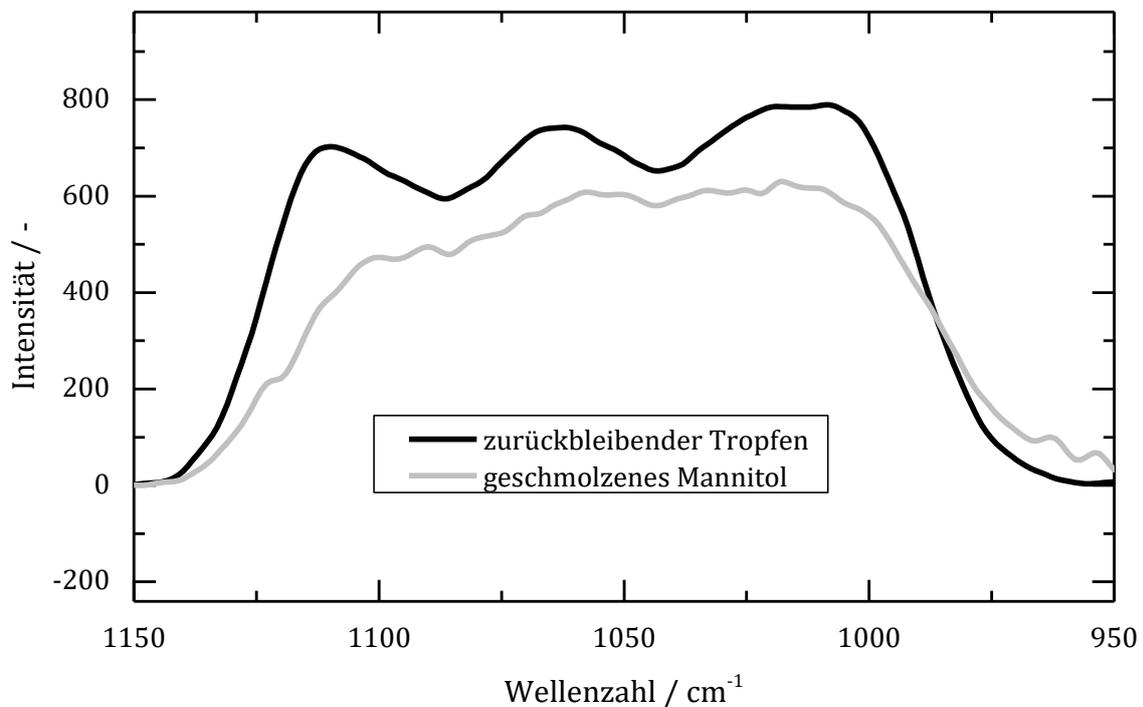


Abb. 7.16: Ausschnitt aus den Raman Spektren aus der Abb. 7.15 für den Wellenzahlbereich von 1150 bis 950 cm⁻¹. In diesem Bereich ist ein signifikanter Unterschied zwischen den Spektren zu beobachten.

In dem dargestellten Wellenlängenbereich zwischen 1150 und 950 cm^{-1} sind die C-O-Valenzschwingung des Mannitols für die Signale verantwortlich. Ein Vergleich des Spektrums mit literaturbekannten Daten zeigt, dass es sich eindeutig um in Wasser gelöstes Mannitol handelt, wobei in diesem Fall davon ausgegangen werden muss, dass sich Wasser in dem Mannitol gelöst hat.^[10] Ein Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Raman Spektren für die Trocknung eines wässrigen Mannitol Tropfens bei 100 °C und einer relativen Luftfeuchte von 15% (Abb. 7.17) zeigt zudem, dass die Intensität der Signale oberhalb von 2500 cm^{-1} einzig von dem Wassergehalt abhängig sind.

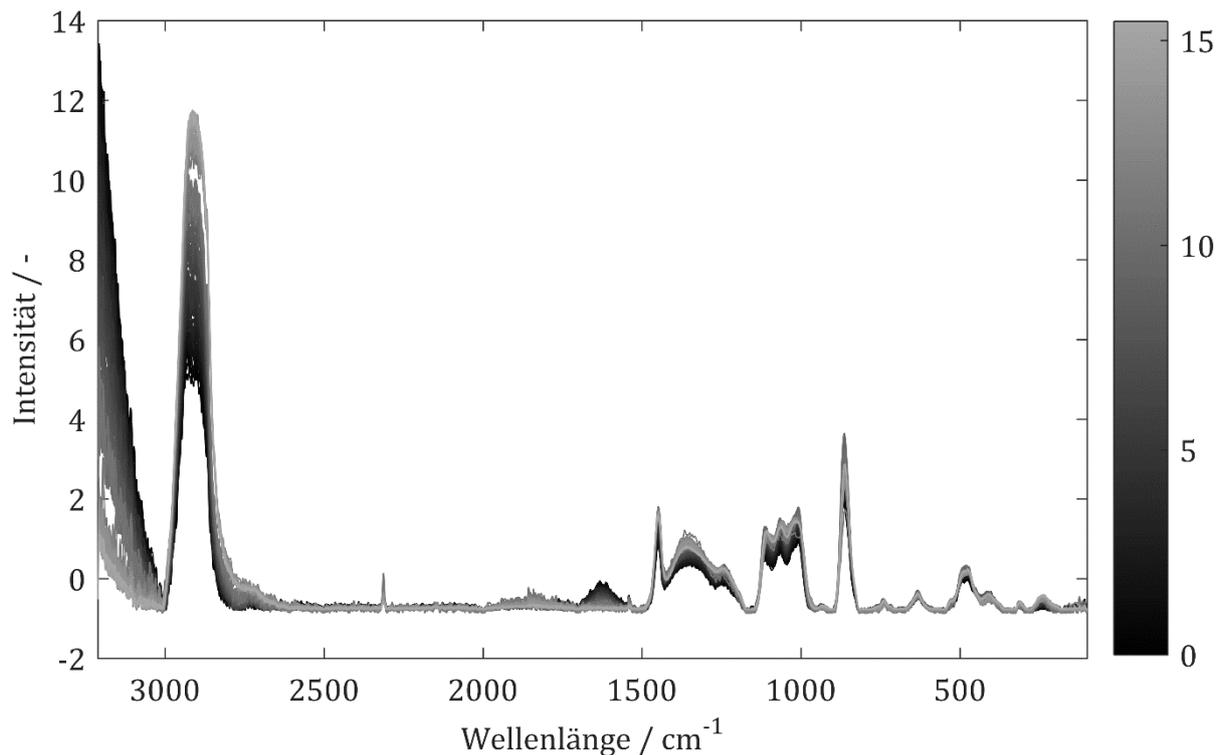


Abb. 7.17: Zeitlicher Verlauf der Spektren für Trocknung eines wässrigen Mannitoltropfens bei 100 °C und einer relativen Luftfeuchte von 15% bei dem es zu keiner Kristallisierung nach Abschluss des ersten Trocknungsabschnitts kommt.

Unterzieht man dem spektralen Datensatz aus Abb. 7.17 einer MCR-ALS Komponenten Analyse zeigt sich, dass 99.5% der Varianz aller Spektren mit Hilfe von zwei einzelnen Spektren beschreib ist. Eine Berechnung der Spektren zeigt, dass es sich hierbei um wässriges Mannitol und annähernd reinem Wasser handelt (Abb. 7.17). Bei den Abweichungen im berechneten Spektrum für Wasser handelt es sich um Signale, die ebenfalls im wässrigen Mannitolspektrum auffindbar sind, wobei die Intensität dieser Signale um den Faktor vier im Mannitolspektrum größer sind.

Mit Hilfe der berechneten Spektren aus Abb. 7.18 und den Daten aus Abb. 7.17 ist es zudem möglich Konzentrationsprofile für die einzelnen Spezies zu berechnen und im Kontext der Tropfengröße über die Zeit, detaillierte Aussagen über die Trocknungsabschnitte zu treffen.

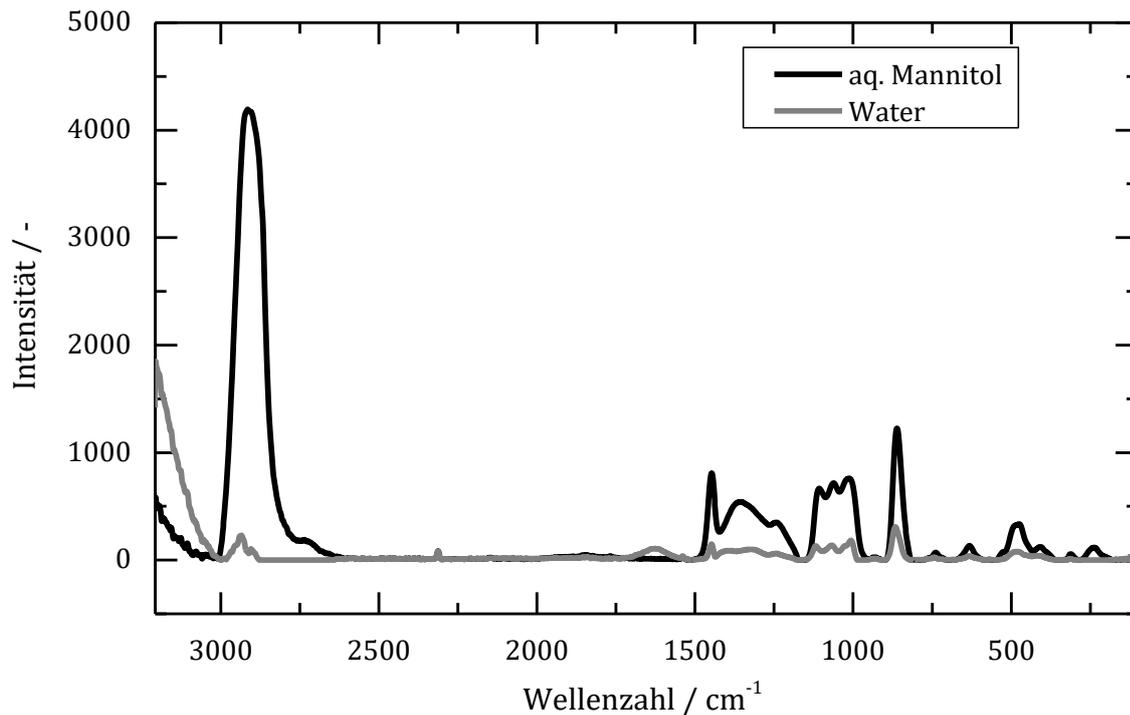


Abb. 7.18: Mit Hilfe der MCR-ALS berechneten Spektren. Der Algorithmus hat ein Spektrum ermittelt, das dem von wässrigen Mannitol entspricht und ein Spektrum, das Wasser zugewiesen werden kann.

Im Lauf des ersten Trocknungsabschnittes verdunstet der Tropfen mit einer konstanten Verdunstungsrate, sodass die normierte Tropfenoberfläche annähernd linear mit Zeit abnimmt. Im Verlauf des berechneten Konzentrationsverlaufs kommt es am Ende des ersten Trocknungsabschnitts zu einer geringer werdenden Rate, mit der sich die Wasser- bzw. Mannitolkonzentration ändert. Im Fall der Wasserkonzentration strebt diese gegen einen Komponentenanteil von Null, wohingegen der Anteil vom wässrigen Mannitol gegen Eins verläuft. Am Ende der Trocknung besteht der Tropfen lediglich aus Mannitol, das nicht kristallisiert und den Raman Spektren entsprechend kein freies Wasser mehr enthält. Es konnte somit abschließend geklärt werden, worum es sich bei dem zurückbleibenden Tropfen chemisch betrachtet handelt.

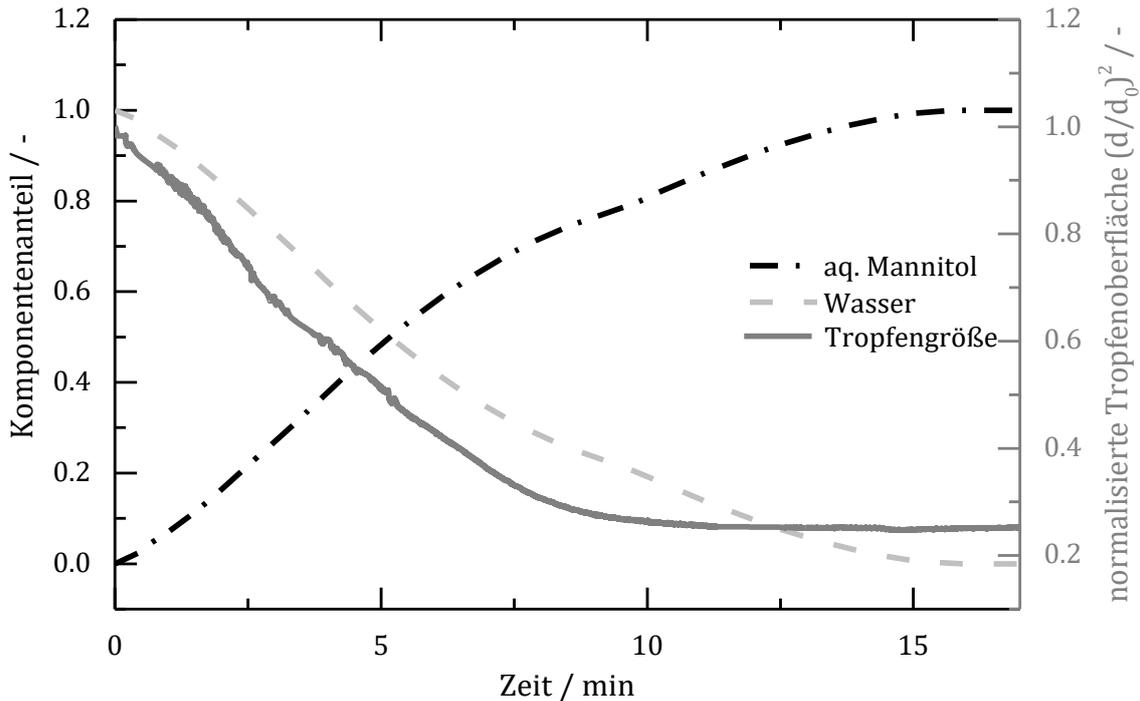


Abb. 7.19: Zeitlicher Konzentrationsverlauf für Wasser und wässrigem Mannitol, der Unterzuhilfenahme des MCR-ALS-Algorithmus berechnet wurde. Daneben ist die normierte Tropfenoberfläche dargestellt.

Die Betrachtung einer gewöhnlichen und zu erwartenden Kristallisation bzw. Verdunstung eines wässrigen Mannitoltropfens hingegen zeigt, wie bereits die Schattenbilder aus Abb. 7.13 verdeutlichen, ein anderes Trocknungsverhalten. Anhand eines Mannitoltropfens mit einem initialen Gewichtsanteil des Mannitols von 15 %, der bei Temperatur von 100 °C und einer minimalen Luftfeuchte getrocknet wurde, ist im Folgenden der unterschiedliche Trocknungsprozess umrissen. Neben der schnelleren Verdunstung des Wassers, auf Grund der niedrigeren Luftfeuchtigkeit, ist der Ausbildung eines festen Partikels am Ende der Trocknung am deutlichsten. Die stattfindende Kristallisation und die Verdunstung des Wassers sind sowohl anhand Schattenbilder als auch im zeitlichen Verlauf der Spektren in Abb. 7.20 erkennbar. Wie bereits bei der Trocknung bei einer erhöhten Luftfeuchtigkeit von 15 % findet im Verlauf des ersten Trocknungsabschnittes die eklamanteste Veränderung im Wellenlängenbereich oberhalb von 3000 cm⁻¹ statt. Diese Veränderung ist rein auf die Verdunstung des Wassers zurückzuführen. Im Anschluss (nach etwas 90 s) beginnt sich die spektrale Struktur drastisch zu verändern und das Mannitol zu kristallisieren. So spalten sich die Signale bei 3000-2800 cm⁻¹, 1500-950 cm⁻¹ und unter 600 cm⁻¹ auf, da etwaige Lösungseffekte des Wassers nicht mehr existent sind.

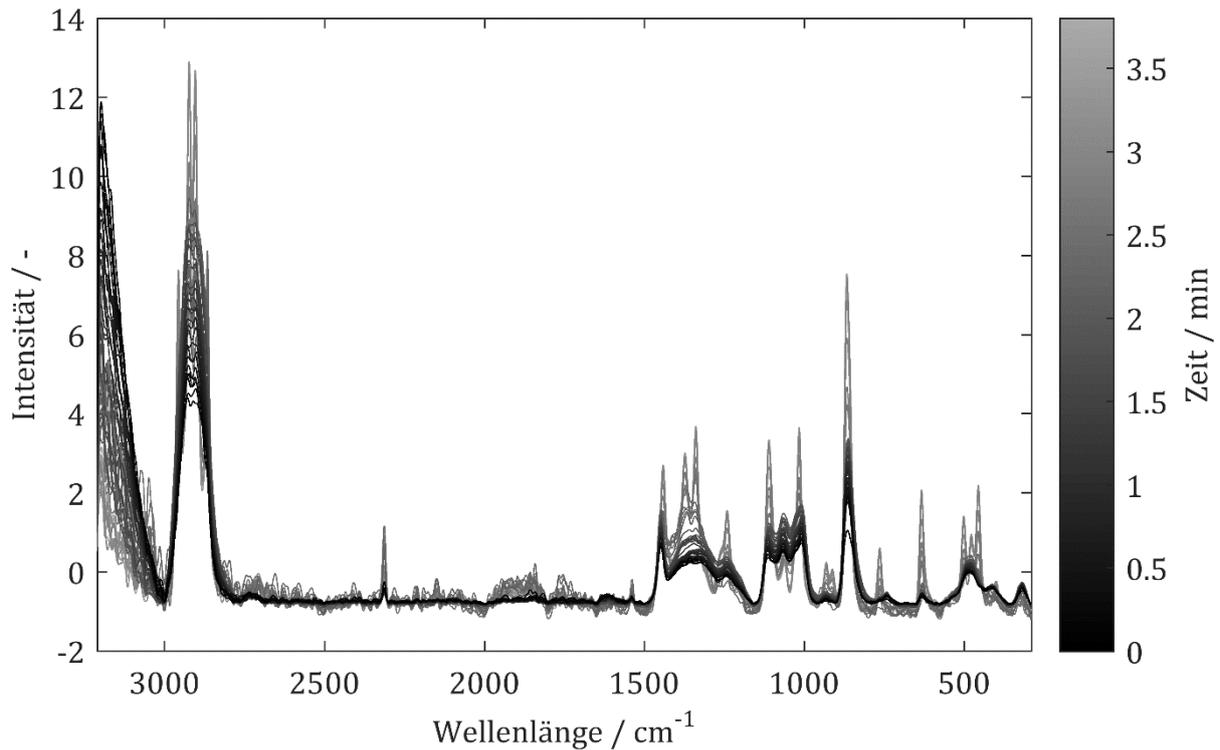


Abb. 7.20: Zeitlicher Verlauf der Spektren für Trocknung eines wässrigen Mannitoltröpfens bei 100 °C und einer relativen Luftfeuchte von unter 1 % bei dem es zu einer Kristallisierung kommt.

Unterzieht man dem spektralen Datensatz aus Abb. 7.17 einer MCR-ALS Komponenten Analyse zeigt sich, dass 98.2 % der Varianz aller Spektren mit Hilfe von drei einzelnen Spektren beschreib ist, die in Abb. 7.21 gezeigt sind.

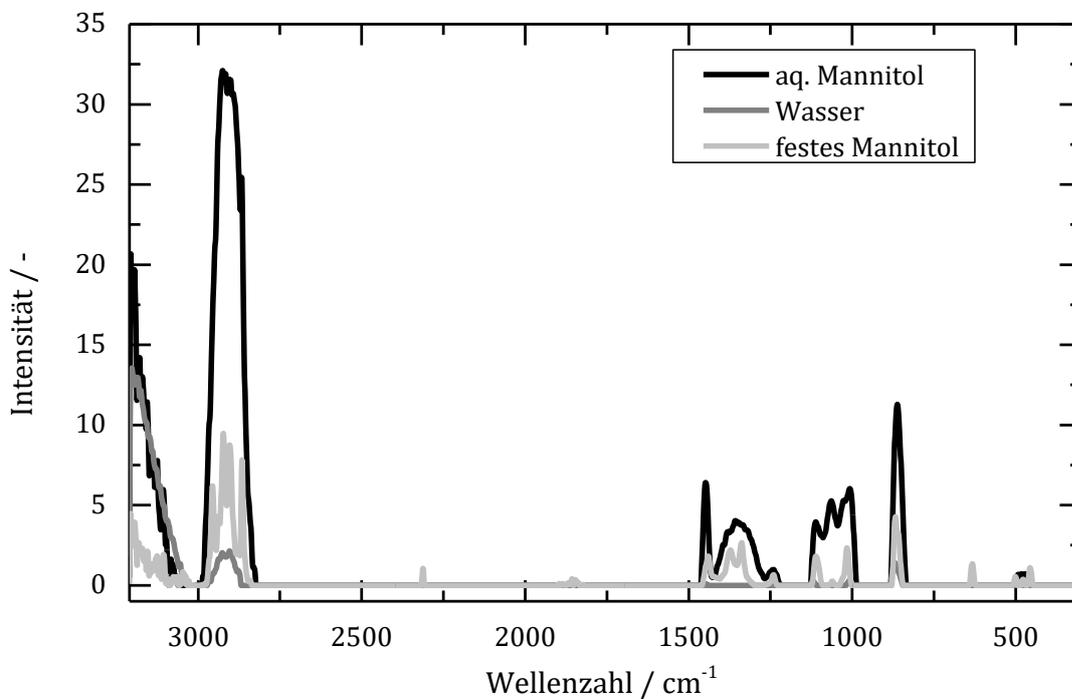


Abb. 7.21: Der MCR-ALS-Algorithmus hat Spektren berechnet die. wässrigem Mannitol, Wasser und kristallisiertem Mannitol zugewiesen werden konnten.

Hierbei können diese Spektren einzelnen Spezies zugeordnet werden. So konnten Spektren für wässriges Mannitol, Wasser (mit Abweichungen zum Reinspektrum) und kristallinem Mannitol ermittelt werden. Mit Hilfe der Einzelspektren aus Abb. 7.21 lässt sich zudem ein zeitlicher Verlauf der Anteile der jeweiligen Spezies über die Zeit (Abb. 7.22) berechnen und somit detaillierte Aussagen über den Trocknungsprozess treffen.

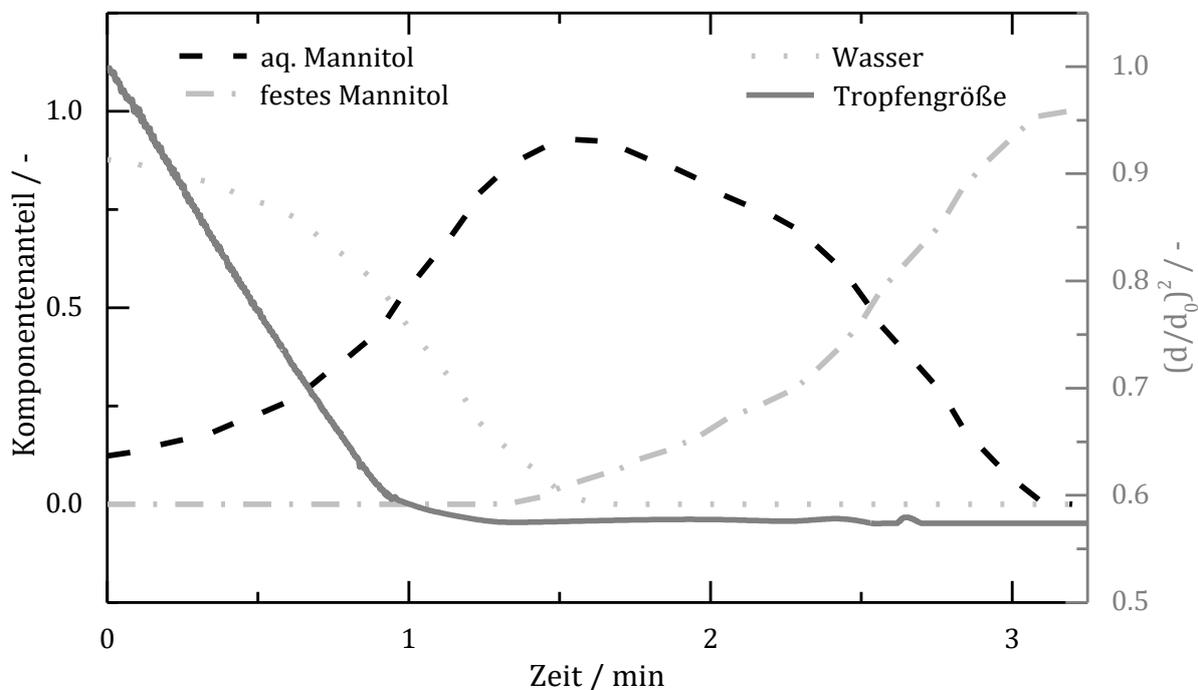


Abb. 7.22: Zeitliche Konzentrationsverläufe für wässriges Mannitol, Wasser und kristallinem Mannitol, die Unterzihilfenahme des MCR-ALS-Algorithmus berechnet wurden. Zusätzlich ist die normierte Tropfenoberfläche über die Zeit dargestellt.

Die Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der normierten Tropfenoberfläche spiegelt eine klassische Trocknung wieder. So nimmt die normierte Tropfenoberfläche im Laufe des ersten Trocknungsabschnitts linear mit der Zeit ab und strebt darauffolgend gegen einen konstanten Wert. Im ersten Trocknungsabschnitt ändert sich lediglich der Wasser und der wässrige Mannitolanteil. So nimmt der Wasseranteil stetig ab, wohingegen der Anteil des wässrigen Mannitols gegenteilig zunimmt und seinen maximalen Wert von 0.93 erreicht. Das Erreichen des Maximalwerts findet erst nach Abschluss des ersten Trocknungsabschnitts statt und geht mit der Bildung von kristallinem Mannitol einher. Die komplette Umsetzung des wässrigen Mannitols in kristallinem Mannitol benötigte bei den gegebenen Trocknungsbedingungen 116 s und die Verdunstung des Wassers lediglich 86 s. Die MCR-Analyse der Spektren zeigt bereits, dass bei der Kristallisation lediglich eine Mannitolspezies entsteht. Eine tiefe gehende Untersuchung der vorliegenden Mannitolspezies und der Beeinflussung der Polymorphie des Mannitols gibt das folgende Kapitel.

7.1.3 Untersuchung der Polymorphie des Mannitols während der Kristallisation eines Protopartikels

Wie bereits in Kapitel 5.3 erläutert, kann Mannitol in verschiedenen Polymorphen vorliegen. In Studien von CORNEL sind die präparativen Darstellungsmöglichkeiten sowie analytische Untersuchungsmöglichkeiten der α , β und γ Form des Mannitols zusammengefasst.^[10] Dass verschiedene Polymorphe ebenfalls bei sprühgetrocknetem Mannitol auftreten, konnten bereits LITTRINGER *et al.* nachweisen.^[82] So wurde in dem engen Temperaturbereich von 170 bis 190 °C γ -D-Mannitol im getrockneten Pulver mit einem Gehalt über 96.9 % bestimmt, wobei es sich um den Rest stets um β -D-Mannitol handelte. Inwieweit der Gehalt der verschiedenen Polymorphe durch die Trocknungsbedingungen beeinflussbar ist, konnte nicht abschließend von LITTRINGER *et al.* geklärt werden.

Aufbauend auf den statistischen Versuchsplan aus Abb. 7.4 wurde eine Studie zur Untersuchung des Kristallisationsprozesses mit Hilfe der Raman Spektroskopie durchgeführt. Ziel dieser Untersuchung war es die Auswirkung der Trocknungsbedingungen auf die Polymorphie des kristallisierenden Protopartikels zu untersuchen. Für die Betrachtung der Polymorphie des Mannitols ist der spektrale Bereich von 1150 bis 950 cm^{-1} aus dem gesamten zeitlichen Verlauf der Spektren von Interesse. Die signifikanten Signale für die einzelnen Polymorphe sind in Tab. 7.1 zusammengefasst. Abgesehen von dem o. g. Bereich gibt es keine signifikanten Signale in den Spektren, die einzelnen Polymorphen zuordenbar sind. Die restlichen Veränderungen in den Spektren beruhen auf der Verdunstung von Wasser und allgemein kristallinem Mannitol.

Tab. 7.1: Übersicht über signifikante Peaks im spektralen Bereich von 1150 bis 950 cm^{-1} für die α , β und γ Form des Mannitols.

Polymorph	Signifikante Signale im Bereich von 1150 bis 950 cm^{-1}
α -D-Mannitol	1035 cm^{-1} mit Schulter bei 1055 cm^{-1}
β -D-Mannitol	Einzelner Peak bei 1110 cm^{-1}
γ -D-Mannitol	Doppelpeak bei 1114 cm^{-1} und 1102 cm^{-1}

Bei den durchgeführten Versuchen konnten alle drei Polymorphe des Mannitols mittels der Raman Spektroskopie nachgewiesen werden. Während der Kristallisation eines Protopartikels konnten zudem verschiedene Übergänge zwischen den verschiedenen Mannitolmodifikationen beobachtet werden, wobei das α -D-Mannitol lediglich übergangsweise im Laufe einer Kristallisation und nur anteilig im getrockneten Partikel nachgewiesen werden konnte. Ausgehend vom wässrigen Mannitol bildet sich zunächst das α oder β -D-Mannitol im Tropfen. Das α -Polymorph wandelte sich infolge fast ausnahmslos in die β -Form (Abb. 7.23) um. Je nach gewählte Trocknungsbedingung wandelte sich β -D-Mannitol

in das γ Polymorph um (Abb. 7.24) oder es kam zu keiner weiteren Änderung der Modifikation.

Die Bildung eines Polymorphs des Mannitols ging stets mit einer Hüllbildung einher. So bildet sich bei einer Trocknungstemperatur von 100 °C, 15 r.H. und einem initialen Mannitolgehalt von 7 % aus dem wässrigen Mannitol nach Ende des ersten Trocknungsabschnitts das α Polymorph. Innerhalb von 48 s ist kein α D-Mannitol anhand der Raman Spektren nachweisbar und der sich gebildete Partikel besteht aus der β Form.

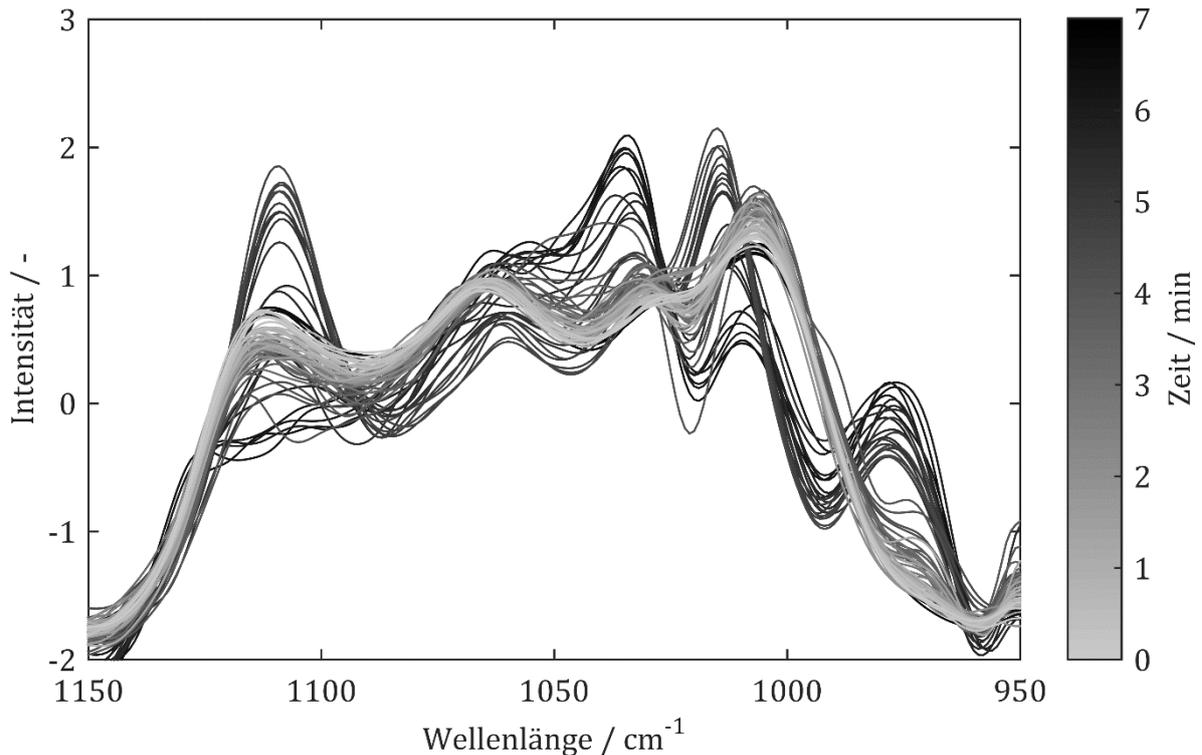


Abb. 7.23: Zeitliche Entwicklung der Raman Spektren für die Trocknung eines wässrigen Mannitoltropfens bei 100 °C, 15 r.H. und einem initialen Mannitolgehalt von 7 %. Die Spektren zeigen den Übergang von wässrigen Mannitol zum α D-Mannitol und abschließend zum β Polymorph.

Die Kristallisation eines mannitolhaltigen Wassertropfens verläuft jedoch nicht per se über das α Polymorph. Die Trocknung eines wässrigen Mannitoltropfen bei 80 °C, 5 r.H. und einem initialen Gewichtanteil des Mannitols von 15 % verläuft ausgehend von einer wässrigen Mannitollösung über die Kristallisation von β D-Mannitol zum γ Polymorph. Anhand des zeitlichen Verlaufs der Spektren (Abb. 7.24) kann der Übergänge zwischen den verschiedenen Mannitolformen als fließend bezeichnet werden. Wie bereits im vorhergehenden Beispiel gezeigt kristallisiert das Mannitol zunächst nicht in der finalen und für die jeweilige Trocknungsbedingung stabilsten Modifikation. Es kommt zunächst zur Ausbildung des thermodynamisch labileren Polymorph. Bezogen auf Abb. 7.24 ist dies, das β D-Mannitol.

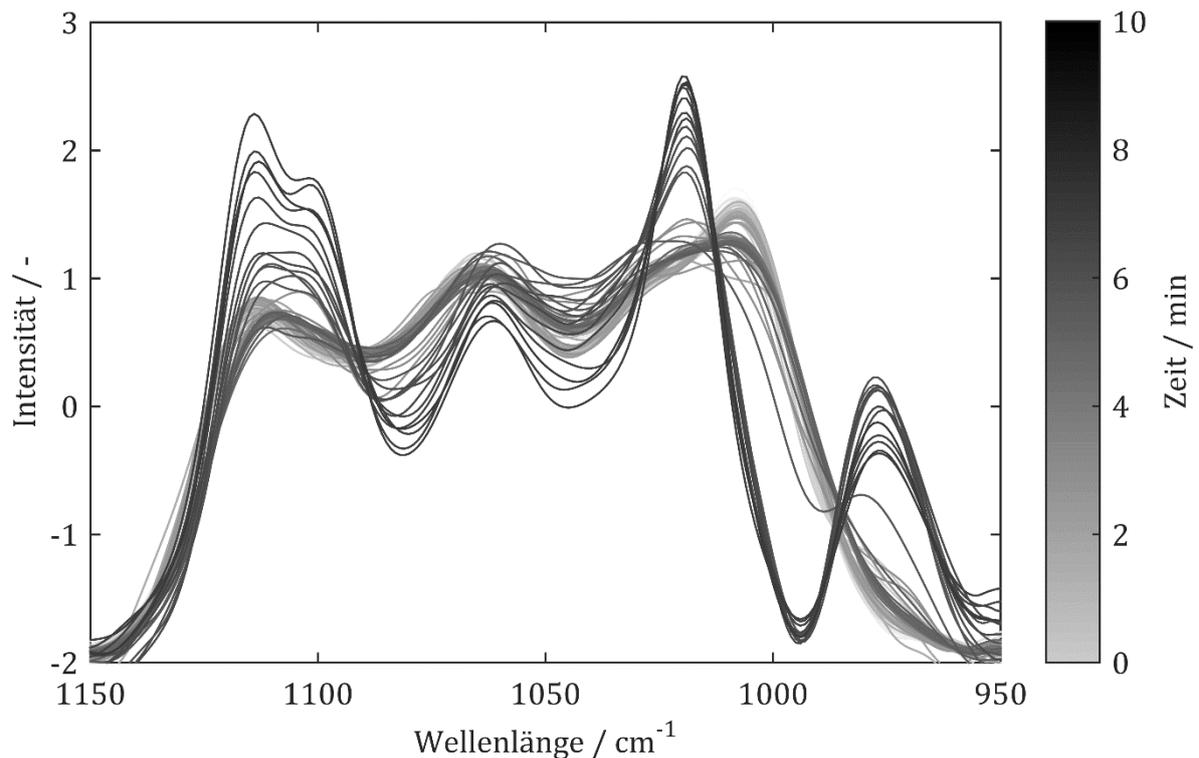


Abb. 7.24: Zeitliche Entwicklung der Raman Spektren für die Trocknung eines wässrigen Mannitoltropfens bei 80 °C, 5 r.H. und einem initialen Mannitolgehalt von 15 %. Die Spektren zeigen den Übergang von wässrigem Mannitol zum β D-Mannitol und abschließend zum γ Polymorph.

Bei den durchgeführten Versuchen (Tab. 11.9) konnte im erhaltenen Partikel lediglich das β und γ D-Mannitol nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde der statistische Versuchsplan aus Abb. 7.4 verwendet um zu ermitteln, welche Faktoren die Ausbildung der zwei Polymorphe des Mannitols begünstigen bzw. beeinflussen.

Das Modell zur Beschreibung des Anteils an β D-Mannitol (Gl. 7.5) im getrockneten Partikel gestaltet sich auf Grund von wechselwirkenden und quadratischen Termen als komplex. Die Experimente konnten mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.7286$ und einem entsprechend angepassten Wert von $\bar{R}^2 = 0.6317$ gut beschrieben werden. Daneben weist das Modell eine Standardabweichung von 0.22 auf. Um die Auswirkungen der Einflussgrößen zu beurteilen, ist die Betrachtung der codierten Modellgleichung (Tab. 11.22) notwendig: Eine höhere Temperatur und eine höhere Mannitolkonzentration führen zu einem höheren Anteil des β Polymorphs wohingegen die Luftfeuchtigkeit eine entgegengesetzte Wirkung hat. Daneben kommt es zu einer positiven Wechselwirkung zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und der Mannitolkonzentration. Zusätzlich umfasst das Modell einen quadratischen Term bzgl. der Temperatur. Dieser quadratische Term hat eine ebenso hohe positive Auswirkung auf den Gehalt des β Polymorphs im getrockneten Partikel wie die Wechselwirkung zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und der initialen Mannitolkonzentration. Sowohl die Wechselwirkungen als auch der quadratische Term dienen zur Beschreibung der ausgeprägten Nichtlinearität des Modells:

$$w_{\beta} = 8.6 - 0.15 \cdot T - 0.15 \cdot \varphi - 0.099 \cdot w_M + 0.013 \cdot T \cdot w_M + 0.0077 T^2 \quad \text{Gl. 7.5}$$

Die grafische Auftragung der Gleichung (Gl. 7.5) zeigt deutlich, dass im gegebenen Versuchsraum es möglich ist, ein Partikel zu generieren, das ausschließlich aus dem β D-Mannitol besteht oder sich nahezu komplett aus anderen Modifikationen des Mannitols zusammensetzt. Daneben wird die starke Nichtlinearität des Modells abgebildet.

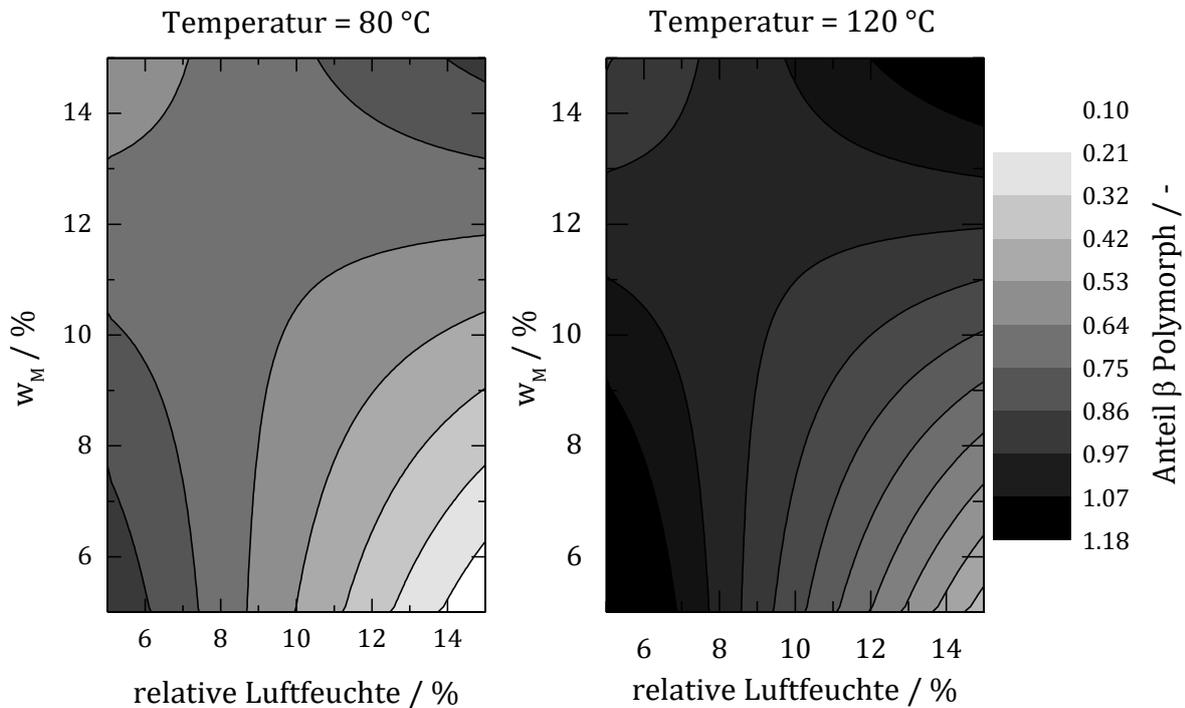


Abb. 7.25: Konturdiagramm für das Modell aus Gl. 7.5 zur Beschreibung des Anteils an β D-Mannitol am getrockneten bei erhöhten Luftfeuchten in Abhängigkeit der Gewichtsanteile des Mannitols und Luftfeuchtigkeit für Temperaturen von 80 (links) und 120 °C (rechts).

Das β D-Mannitol kristallisiert vorwiegend bei niedrigen Luftfeuchten in Kombination mit einem niedrigen initialen Mannitolgehalt oder bei hohen Luftfeuchten einhergehend mit einer hohen initialen Mannitolkonzentration. Daneben führt eine höhere Temperatur stets zu einem höheren Gehalt am β Polymorph. Andererseits führt eine hohe Luftfeuchte und eine niedrige Mannitolkonzentration im Ausgangstropfen zu einem sehr niedrigen Gehalt der β Modifikation.

Hat der Tropfen eine längere Zeit für die Kristallisation zur Verfügung bildet sich somit wenig β D-Mannitol und im Umkehrschluss viel γ D-Mannitol. (Ein entsprechendes Modell für das γ D-Mannitol ist im Anhang zu finden) Ein möglicher Erklärungsansatz für diesen Zusammenhang sind die verschiedenen thermodynamischen Stabilitäten (Kapitel 5.3) der einzelnen Polymorphe. Je schneller die Kristallisation des Tropfens stattfindet, desto eher wird die thermodynamisch labilere Modifikation ausgebildet. Hierfür sprechen zudem die beobachteten Umwandlungen bei verschiedensten Versuchsbedingung von α zu β und β zu γ , jedoch nie in umgekehrter Richtung.

7.2 Analyse levitierter Dieseltropfen

Ein Dieselmotor, 1893 von Rudolf Diesel erfunden, zeichnet sich durch die Selbstzündung des verdunsteten Kraftstoffes durch Kompression der Verbrennungsluft aus.^[116] Im Gegensatz zu anderen Verbrennungsmotoren verbrauchen Dieselmotoren weniger Kraftstoff und erreichen reale Wirkungsgrade von bis zu 55 %.^[12] Diese hohe Effizienz begründet sich im höheren Energiegehalt des Dieselkraftstoffes und der technischen Entwicklung des Motors in den letzten 125 Jahren. Daneben wurde fortwährend am Kraftstoff und an Additiven für diesen geforscht. Die europäische Norm EN 590 setzt bereits heute Maßstäbe bzgl. der Anforderungen an Dieselkraftstoff im internationalen Vergleich und wird regelmäßig auf den Stand der Technik aktualisiert.^[12] Neben diesen Anforderungen an den Kraftstoff werden Diesel diverse Additive zur Qualitätsverbesserung zugegeben. Hierbei lassen sich die Additive in verschiedene Gruppen einteilen. Eine Übersicht der verschiedenen Zusätze nach Verwendungszweck gibt Tab. 7.2.

Tab. 7.2: Überblick über verschiedene Additive für Dieselkraftstoff inkl. des Verwendungszweckes.^[12,117]

Additivgruppe	Verwendungszweck
Zündverbesserer	Erhöhung der Cetanzahl (Verkürzung des Zündverzugs)
Korrosionsinhibitor	Unterdrückung der Korrosion von metallischen Teilen
Fließverbesserer	Inhibitoren für das Wachstum von Wachskristallen bei kalten Temperaturen
Schmierfähigkeitsverbesserer	Verbesserte Schmierung von mechanisch beweglichen Teilen
Detergenzien	Abbau und Inhibition von Verkokungen an der Einspritzdüse und den Ventilen
Antischaummittel	Verhindern der Schaumbildung beim Tanken

Die Art der Additivierung von Diesel ist u. a. davon abhängig, ob FAME ein Bestandteil des Kraftstoffes ist. So ist der Zusatz von bspw. Schmierfähigkeitsverbesserer bei Biodiesel nicht von Nöten. Da es sich bei FAME jedoch um einen polaren Naturstoff handelt, hat die Verwendung in Diesel Auswirkungen auf die Kraftstoffeigenschaften. Inwieweit der FAME-Gehalt das Verdunstungsverhalten von Diesel beeinflusst, ist Gegenstand des Kapitels 7.2.1.

Daneben wurde gezielt versucht, die Verdunstungscharakteristik von Diesel mit einem neuen Typ von Zündverbesserern, s. g. *blowing agents*, zu beeinflussen. Hierbei wurde zunächst das AZDP als möglicher *blowing agent* genauer untersucht. Aufbauend auf TGA-IR-Analysen (Kapitel 7.2.3) wurde ein Zersetzungsmechanismus abgeleitet und die Auswirkung dieser Zersetzung auf die Verdunstung von Dieseltropfen untersucht (Kapitel 7.2.5). Inwieweit AZDP prinzipiell in der Lage ist, Gasbläschen in einem Tropfen zu erzeugen, wurde anhand von Tropfen, bestehend aus einer ionischen Flüssigkeit und Wasser, getestet (7.2.2). Basierend auf den Ergebnissen mit Zusatz von AZDP wurde ein Screeningverfahren entwickelt, um neuartige *blowing agents* schnell und zuverlässig zu erproben. Diese neuartigen *blowing agents* wurden anhand von strukturellen Eigenschaften des AZDPs gewählt und untersucht (7.2.7).

7.2.1 Einfluss einer Biokomponente auf die Verdunstung von Dieselkraftstoff

Bei FAME handelt es sich um Fettsäuremethylester, die durch eine säurekatalysierte Umesterung von Fetten und Ölen gewonnen werden. Ursprung dieses Öles ist in Europa vorwiegend Raps.^[12] Diese Öle enthalten i. d. R. verschiedene Fettsäuren. Die bei der Umesterung resultierenden Ester können dreifach (Abb. 7.26 a) oder zweifach (Abb. 7.26 b) oder einfach ungesättigt (Abb. 7.26 c) vorliegen.

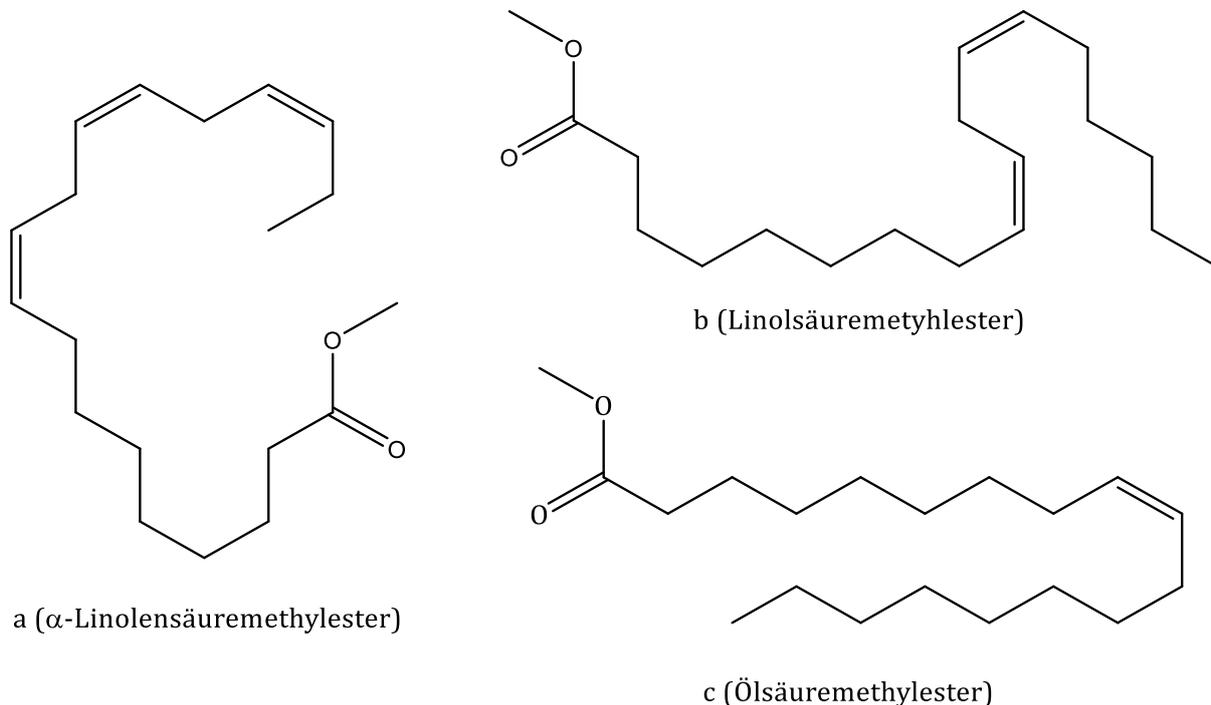


Abb. 7.26: Typische Fettsäureester, die bei der säurekatalysierten Umesterung von Rapsöl anfallen. Gezeigt als Beispiele sind α -Linolensäuremethylester (a), Linolensäuremethylester (b) und Ölsäuremethylester (c).

FAME wird in Europa als Biodieselkomponente verwendet, da es ein erklärtes politisches Ziel der Europäischen Union ist, den Anteil erneuerbarer Energien im Transportsektor bis 2020 auf 10 % zu steigern und hierfür FAME kostengünstig und in ausreichenden Mengen herstellbar ist.^[118]

Bei der Verwendung von FAME in Diesel können in der Praxis Probleme auftauchen. Der hohe Siedepunkt der Ester kann eine Kondensation an den Zylinderwänden nach sich ziehen. Hierdurch wird der Ester in das Motoröl eingetragen und angereichert. Diese Anreicherung hat eine verminderte Schmierwirkung und somit häufigere Ölwechsel zur Folge. Inwieweit FAME die Verdunstung eines Dieseltropfens beeinflussen kann, wurde anhand von Experimenten mit Einzeltropfen im akustischen Levitator aufgeklärt.

Zunächst wurden bei einer Temperatur von 250 °C Dieseltropfen ohne Zusatz von Additiven und reine FAME-Tropfen verdunstet (Abb. 7.27). Da es sich bei beiden Flüssigkeiten um ein Gemisch aus verschiedensten Verbindungen handelt, ändert sich die Verdunstungsrate mit der Zeit, sodass ein Tropfen immer langsamer verdunstet. Um statistisch valide Verdunstungsprofile zu erhalten, wurde das Verdunstungsverhalten von mindestens 20 Einzeltropfen untersucht.

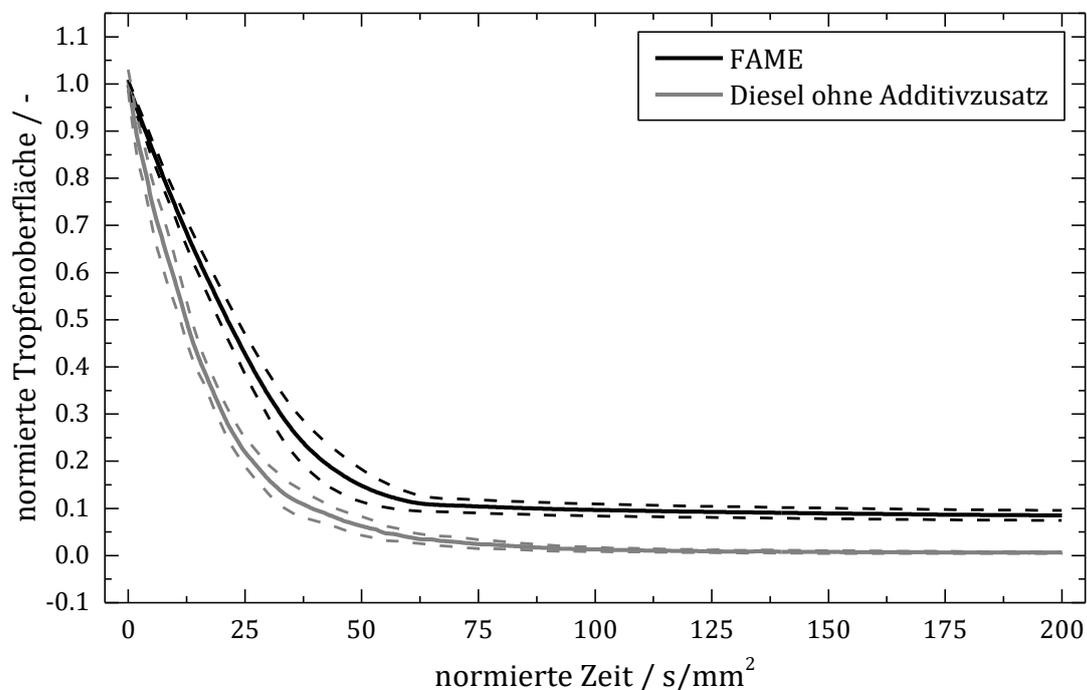


Abb. 7.27: Verdunstungsprofile von FAME- und Dieseltropfen ohne den Zusatz von Additiven. Beruhend auf zwanzig Einzelmessungen sind der jeweilige Mittelwert (durchgezogene Linien) und der Fehler in Form der einfachen Standardabweichung (gestrichelte Linie) dargestellt.

Ein Vergleich der normierten Tropfenoberfläche für Diesel- und FAME-Tropfen über die normierte Zeit zeigt einen deutlichen Unterschied im Verdunstungsverhalten. So verdunstet ein FAME-Tropfen signifikant langsamer und der zurückbleibende Rest nach Abschluss der Verdunstung ist um den Faktor 14 größer als bei einem vergleichbaren Dieseltropfen. Bezogen auf das Volumen bedeutet dies für die Tropfen folgendes: Am Ende der Verdunstung sind bei einem Dieseltropfen 99.95 % und bei einem FAME-Tropfen 97.56 % des initialen Volumens bei einer Temperatur von 250 °C in die Gasphase übergegangen. Es bleibt

also zunächst festzuhalten, dass Diesel und FAME unterschiedlich verdunsten und FAME hierbei eine schlechtere Charakteristik aufzeigt.

In einem nächsten Schritt wurde anhand von Einzeltropfenexperimenten der Einfluss von FAME auf die Verdunstung von Diesel untersucht. Um ein realistisches Mischungsverhältnis von FAME und Diesel zu wählen, wurde sich an entsprechenden Normen und dem Gesetzgeber orientiert. Entsprechend DIN Norm EN 590 kann Diesel bis zu 7 % FAME enthalten.^[119] Daneben ist der minimale FAME-Gehalt in Diesel gesetzlich in Deutschland zur Zeit 6.25 % festgesetzt.^[120,121] Daher wurde Massenanteil von 7 % FAME gewählt. Bei der Temperatur wurden 230 °C gewählt, um eine größere Messgenauigkeit der Tropfengröße zu Beginn der Verdunstung zu gewährleisten, da in diesem Zeitfenster die Verdunstung auf Grund volatiler Komponenten am schnellsten vonstattengeht. Erneut wurden die Einzeltropfenexperimente 20 Mal wiederholt, um statistisch valide Daten zu erhalten. Der Vergleich zwischen einem reinen Dieseltropfen und einem entsprechenden Tropfen mit FAME-Zusatz ist in Abb. 7.28 gezeigt.

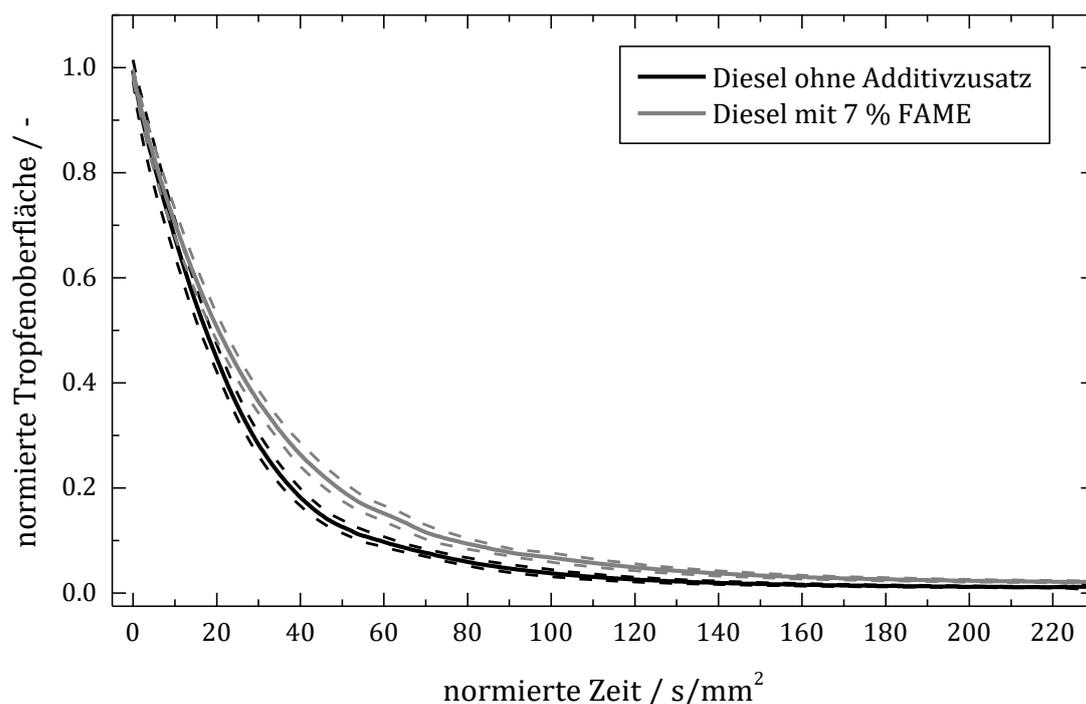


Abb. 7.28: Zeitliche Entwicklung des normierten Tropfendurchmessers für einen reinen Dieseltropfen und einen Dieseltropfen mit einem FAME-Gewichtsanteil von 7 % inkl. des Fehlers in Form der einfachen Standardabweichung.

Bereits der Zusatz von 7 % FAME führt zu einem deutlich langsameren Verdunstungsverhalten des Kraftstofftropfens. Der Unterschied zwischen beiden Trocknungskurven ist bereits nach 20 s/mm² signifikant. Daneben führt der FAME-Zusatz zu einem Tropfen mit einer um den Faktor zwei größeren Oberfläche am Ende der Verdunstung. Somit wirken sich die Schwersieder im FAME-Gemisch negativ auf die Verdunstung des Kraftstoffes aus,

wobei dieser Effekt erst signifikant nachweisbar ist, wenn bereits 50 % der initialen Tropfenoberfläche abgebaut ist. Es verdunsten also zunächst die volatilen Komponenten aus dem reinen Diesel, bevor der FAME-Zusatz in die Gasphase übergehen kann und die Trocknung des Tropfens retardiert. Eine langsamere Verdunstung sollte ebenfalls in einer höheren Tropfentemperatur resultieren. Daneben lässt die Tropfentemperatur eine direkt proportionale Aussage über die momentane Verdunstungsrate zu. Aus diesem Grund wurden zusätzliche Experimente (Abb. 7.29) durchgeführt, bei denen mit Hilfe eines Thermoelements die Tropfentemperatur gemessen wurde (Kapitel 6.1.3).

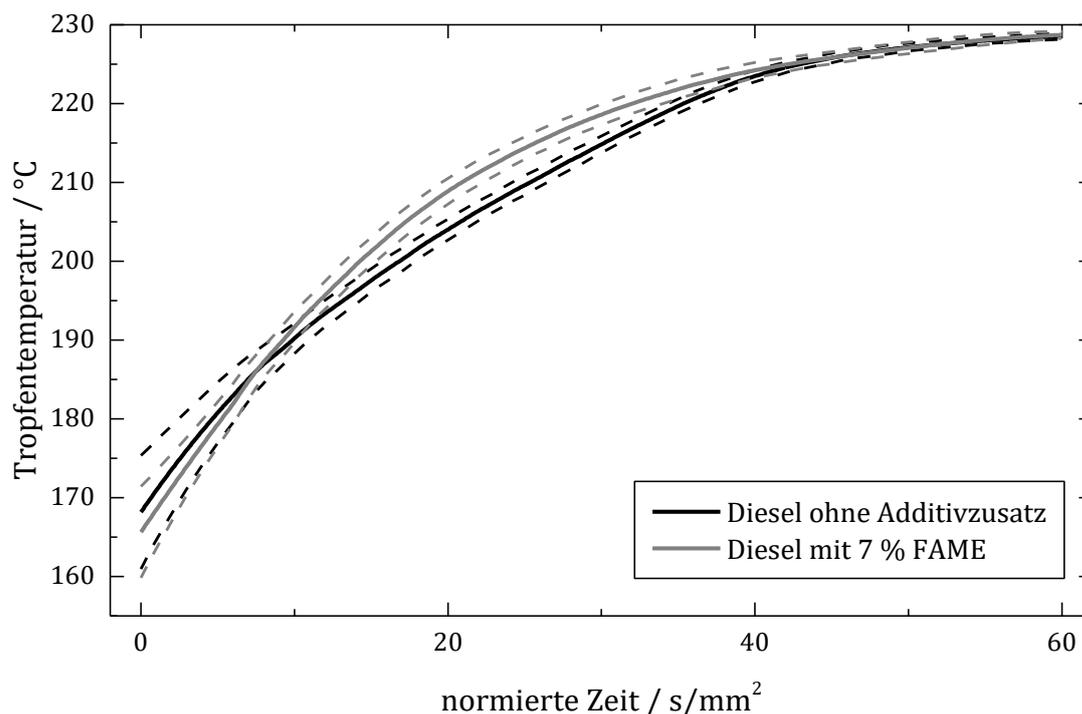


Abb. 7.29: Entwicklung der Tropfentemperatur über die normierte Zeit bei einer konstanten Trocknungstemperatur von 230 °C für Tropfen aus reinem Diesel und solchen denen einen Massenanteil von 7 % FAME beigemischt wurden. Zusätzlich ist der Fehler in Form der einfachen Standardabweichung dargestellt.

Wie bereits der Vergleich des Verlaufs der normierten Tropfenoberfläche nahegelegt hat, gibt es zu Beginn der Verdunstung keine messbaren Temperaturunterschiede. Ab einer normierten Zeit von 14 s/mm² ist ein signifikanter Unterschied erkennbar. Ab diesem Zeitpunkt beginnen beide Kurven zu divergieren, wobei die maximale Temperaturdifferenz bei 4.9 °C liegt. Hiernach nähern sich die Temperaturen wieder an und erreichen bereits nach 60 s/mm² die Umgebungstemperatur von 230 °C. Erneut lässt sich der Temperaturunterschied damit erklären, dass der Zusatz von FAME bedeutet, dass dem Diesel zusätzlich schwerer siedende Komponenten zugemischt werden. Somit sind die Temperaturmessungen konsistent mit den Ergebnissen der Shadowgraphie.

Von diesen Einzeltropfenexperimenten bleibt zusammenfassend festzuhalten, dass ein FAME-Zusatz zum Dieseldieselkraftstoff zu schlechteren Verdunstungseigenschaften führt und

der nicht verdunstende Rest zu einem größeren finalen Tropfen führt. Gerade dieser zurückbleibende Rest kann sich, wie eingangs erwähnt, im Motoröl akkumulieren und somit zu einer verminderten Schmierwirkung führen.

7.2.2 Wirkungsweise von 1,1'-(Azodicarbonyl)dipiperidin unter dem Blickpunkt der Verbesserung der Cetanzahl von Dieselkraftstoff

Immer kleiner werdende Grenzwerte für den Ausstoß von Schadstoffen durch Kraftfahrzeuge fordern immer neue technologische Fortschritte im Bereich der Motor- und Fahrzeugtechnik sowie in der Abgasnutzung und -behandlung. So kommen bedingt durch Abgasnormen wie die Euro 5 oder Euro 6 in Europa bspw. Technologien wie der Partikelfilter oder AdBlue im Kraftfahrzeugbereich zum Einsatz.^[13-15] Damit einher geht ebenfalls eine erhöhte Anforderung an den verwendeten Kraftstoff. So führt bspw. eine Erhöhung der Cetanzahl des verwendeten Kraftstoffs zu einem ruhiger laufenden Motor und zu geringeren NO_x-Emissionen.^[12,16] Aus diesem Grund fordert der Europäische Automobilherstellerverband eine generelle Erhöhung der Cetanzahl von Diesel von aktuell 51 auf 58.^[17] Additive, die die Cetanzahl erhöhen, werden Zündverbesserer genannt. Einer der Wenigen wirksamen Vertreter ist hierbei das 2-Ethylhexylnitrat. Dieser Zündverbesserer ist dazu in der Lage mit einem Massengehalt von 0.2 % die Cetanzahl um 6.3 zu steigern.^[18] Basierend auf einem Patent von Charles L. Levesque, das der Rohm & Haas Company 1959 zugeworfen wurde, meldete die Shell Oil Company 2017 ein Patent (Erfinder Arjun Prakash) auf eine neue Art Zündverbesserern an.^[18,19]

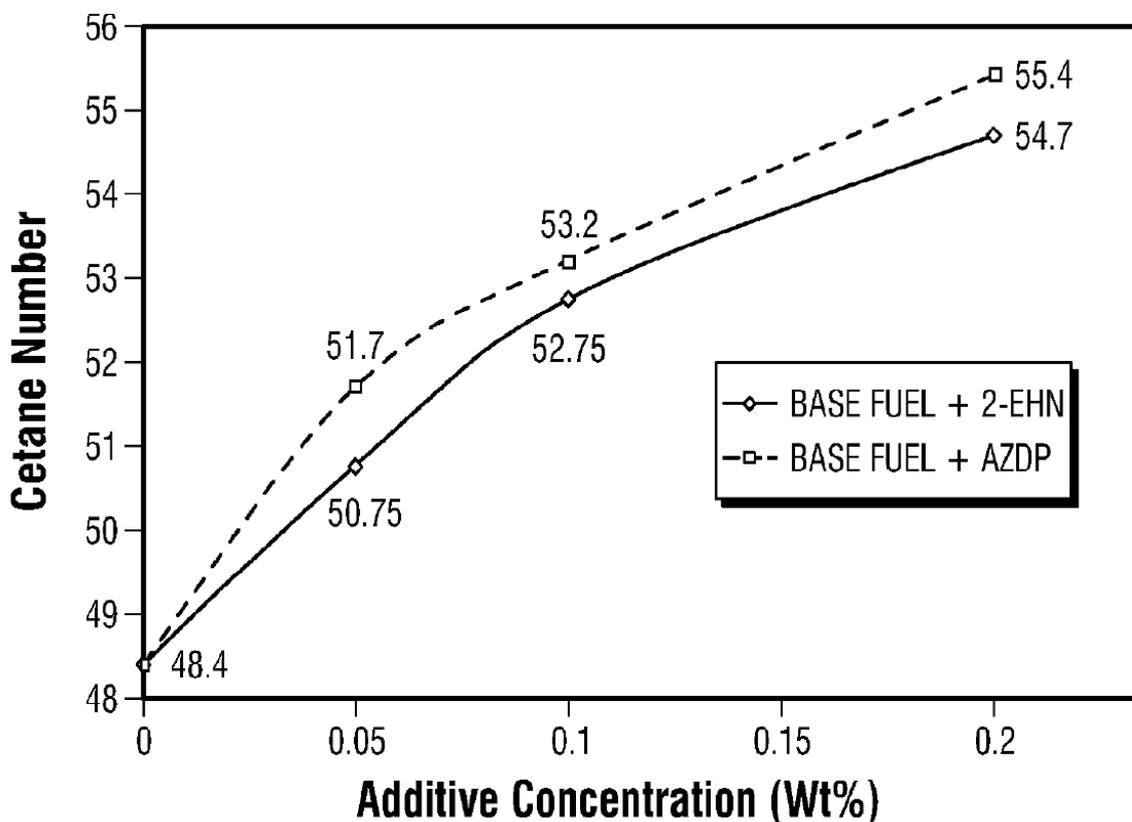


Abb. 7.30: Vergleich der Auswirkungen der Zündverbesserer 2-Ethylhexylnitrat und AZDP auf die Cetanzahl bei unterschiedlichen Gewichtsanteilen.^[18]

Hierbei handelt es sich um AZDP. Dieser neuartige Zündverbesserer hat eine 10 % höhere Auswirkung auf die Cetanzahl (Erhöhung um 7.0 bei einem Gewichtsanteil von 0.2 %) im Vergleich zum 2-Ethylhexylnitrat und zeigt entsprechend Abb. 7.30 ebenfalls bei sehr geringen Konzentrationen (<0.05 %) sehr gute Eigenschaften für einen Zündverbesserer. Die Erhöhung der Cetanzahl durch das AZDP begründet sich in der Annahme, dass sich das AZDP thermisch zersetzt und es hierbei zur Freisetzung von gasförmigen Molekülen kommt. Bezogen auf einen verdunstenden Dieseltropfen kann der Einsatz von AZDP zur Bildung von Gasblasen in einem Tropfen führen. Diese Eigenschaften des AZDP führen dazu, dass es zur Gruppe der *blowing agents* gehört.

Aufgrund der molekularen Struktur des AZDPs wurde für die thermische Zersetzung der folgende Mechanismus angenommen:

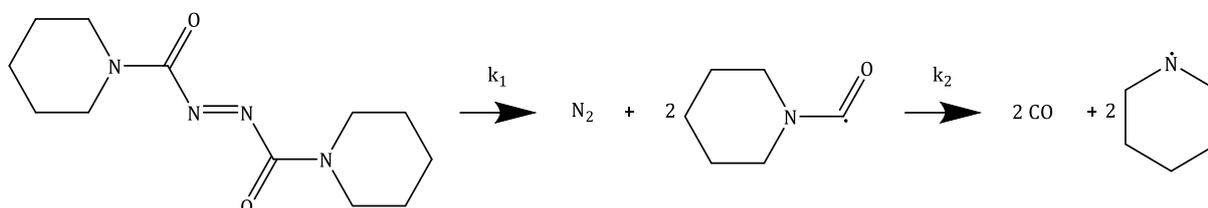


Abb. 7.31: Angenommener Mechanismus für die thermische Zersetzung von AZDP in zwei Schritten.

Entsprechend Abb. 7.31 zersetzt sich das AZDP in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird aus einem Mol AZDP ein Mol gasförmiger Stickstoff und zwei Mol des Piperidin-N-Carbonylradikals gebildet. Diese Radikale zerfallen bei einer Decarbonylierung zu Kohlenstoffmonoxid und Piperidin-Radikalen. Der weitere Zerfall spielt für die Anwendung des AZDPs eine untergeordnete und zu vernachlässigende Rolle. Der in Abb. 7.31 vorgeschlagene Zerfallsmechanismus wurde mit Hilfe der mit der IR-Spektroskopie gekoppelten TGA tiefgehend untersucht.

7.2.3 Aufklärung des Zerfallsmechanismus des 1,1'-(Azodicarbonyl)dipiperidin

Bei der Verwendung des AZDPs als *blowing agent* in Diesel, ist es essenziell, Kenntnisse über die thermische Zersetzung im Detail experimentell zu bestimmen. Grundlegend kann hierfür die TGA herangezogen werden. So kann ermittelt werden, ab welcher Temperatur bzw. in welchem Temperaturbereich sich das AZDP mit welcher Geschwindigkeit zersetzt. Die TGA-Analyse für AZDP bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre ist in Abb. 7.32 dargestellt. So beginnt sich AZDP bei einer Temperatur von 150 °C zu zersetzen. Die Zersetzung erreicht bei einer Temperatur von 250 °C die höchste Geschwindigkeit. Bereits ab einer Temperatur von 275 °C verlangsamt sich die Zersetzung deutlich und ist bei Temperatur von 350 °C komplett abgeschlossen.

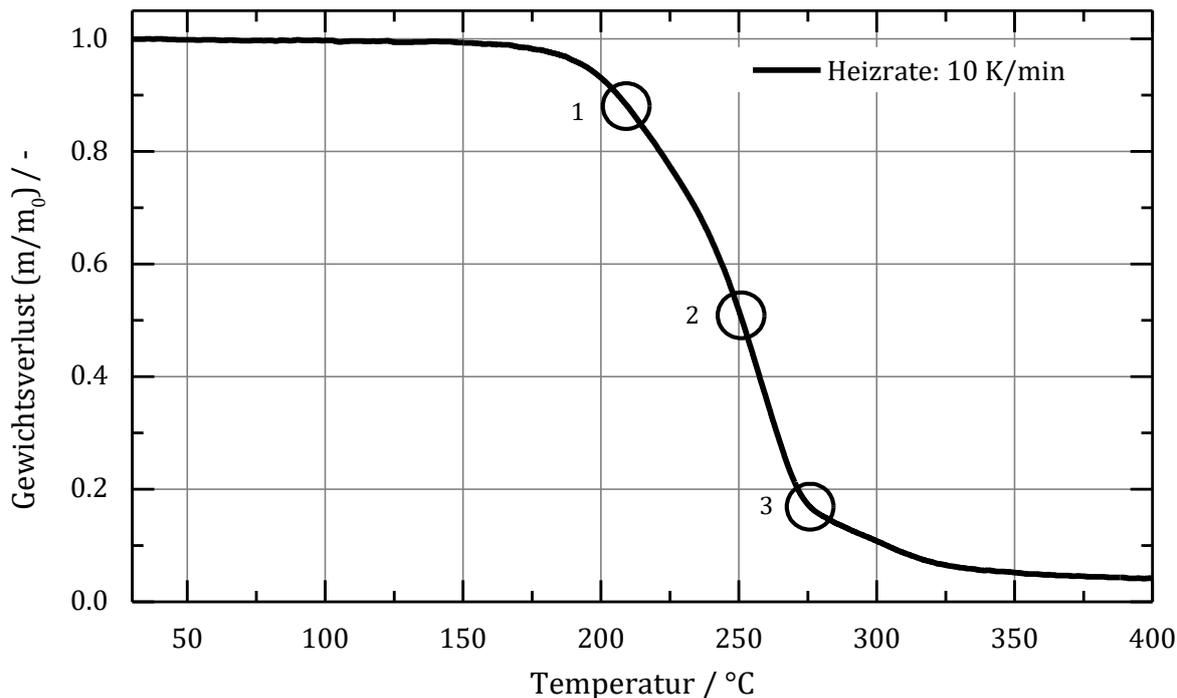


Abb. 7.32: Ergebnisse der TGA-Analyse, wobei der relative Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Temperatur analysiert wurde. Die Heizrate betrug hierbei 10 K/min unter einer Stickstoffatmosphäre. Die drei hervorgehobenen Punkte wurden zusätzlich IR-spektroskopisch untersucht.

Mithilfe der klassischen TGA-Analyse sind somit der Zersetzungsbereich und die -geschwindigkeit aufklärbar. Für die Aufklärung des Mechanismus ist es nötig, zusätzliche Analysemethoden anzuwenden. Eine mit der TGA-Analyse auf simple Weise koppelbare Methode ist hierbei die IR-Spektroskopie. Von den Zersetzungsprodukten, die im Laufe der thermischen Zersetzung entstehen, können IR-Spektren aufgezeichnet werden. In diesen Spektren lassen sich funktionelle Gruppen den verschiedenen Signalen zuordnen. Von Vorteil beim Einsatz der IR-Spektroskopie ist die Unempfindlichkeit gegenüber Stickstoff und Sauerstoff, sodass die Zersetzungsprodukte erfasst werden können.

Über den gesamten Zersetzungsverlauf während der TGA-Analyse wurden IR-Spektren aufgezeichnet. Das Spektrum bei einer Temperatur von 210 °C (Abb. 7.34) ist durch einen ausgeprägten Doppelpick im Bereich von 2400 bis 2250 cm^{-1} und zwei schwächeren Signalen im Bereich zwischen 3000 und 2850 cm^{-1} und bei einer Wellenzahl von 1665 cm^{-1} gekennzeichnet. Die Zuordnung der auftretenden Signale gestaltet sich wie folgt:

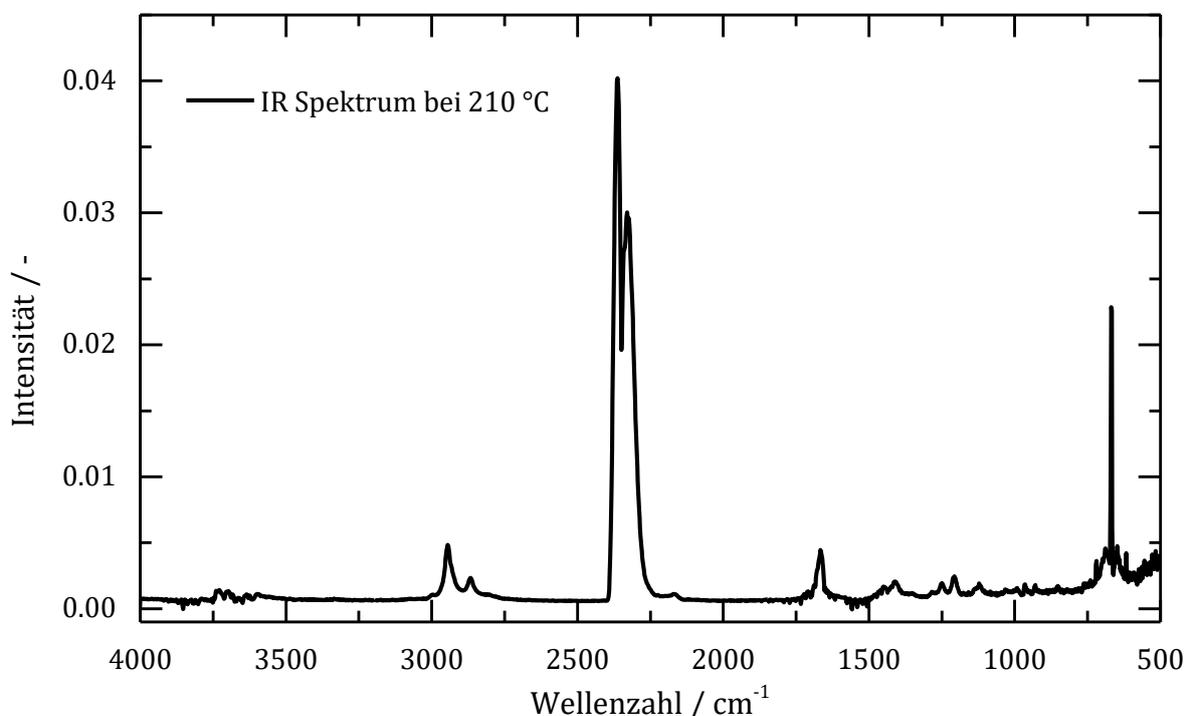
Tab. 7.3: Zuordnung der spektralen Signale des Spektrums aus Abb. 7.34.

Wellenzahl(-bereich) des Signals / cm^{-1}	Ursprung des Signals
3000 - 2850	CH_2 - und CH_3 -Valenzschwingung
2400 - 2250	Asymmetrische Streckschwingung von CO_2
1665	Valenzschwingung einer Doppelbindung eines niedermolekularen Kohlenwasserstoffs

Bezogen auf den angenommenen Mechanismus des thermischen Zerfalls von AZDP ist das Vorhandensein der asymmetrischen Streckschwingung von CO_2 ($2400 - 2250 \text{ cm}^{-1}$) von besonderer Bedeutung, wohingegen die restlichen Signale auf dem weiteren Zerfall des Piperidin-Radikals beruhen. Obgleich Kohlenstoffdioxid nicht im Verlauf des Zerfalls von AZDP gebildet wird, bildet es sich auf Grund des s. g. Boudouard-Gleichgewichts:

**Abb. 7.33: Das Boudouard-Gleichgewicht beschreibt die reversible Reaktion von zwei Molekülen Kohlenstoffmonoxids zu Kohlenstoff und Kohlenstoffdioxid.**

Das im Verlauf des thermischen Zerfalls des AZDPs gebildete Kohlenmonoxid reagiert unter den gegebenen Bedingungen nahezu instantan zum Kohlenstoffdioxid.^[122]

**Abb. 7.34: IR Spektrum der Zersetzungsprodukte von AZDP bei einer Temperatur von 210 °C.**

Die Betrachtung der Intensität der einzelnen Signale zeigt zudem, dass zu Beginn der Zersetzung des AZDPs vorwiegend Kohlenstoffmonoxid gebildet wird. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass der zweite Reaktionsschritt der thermischen Zersetzung sehr schnell verläuft im Vergleich zum ersten Reaktionsschritt, der somit geschwindigkeitsbestimmend ist.

Im weiteren zeitlichen Verlauf der TGA-Untersuchung kommt es in den IR-Spektren zu einer Änderung der Signalintensitäten (Abb. 7.35). So wird das Signal für das Kohlenstoffdioxid fortwährend kleiner, wohingegen die Intensität für niedermolekulare Kohlenwasserstoffe zunimmt, welche aus dem nachgelagerten Zerfall des Piperidin-Radikals resultieren.

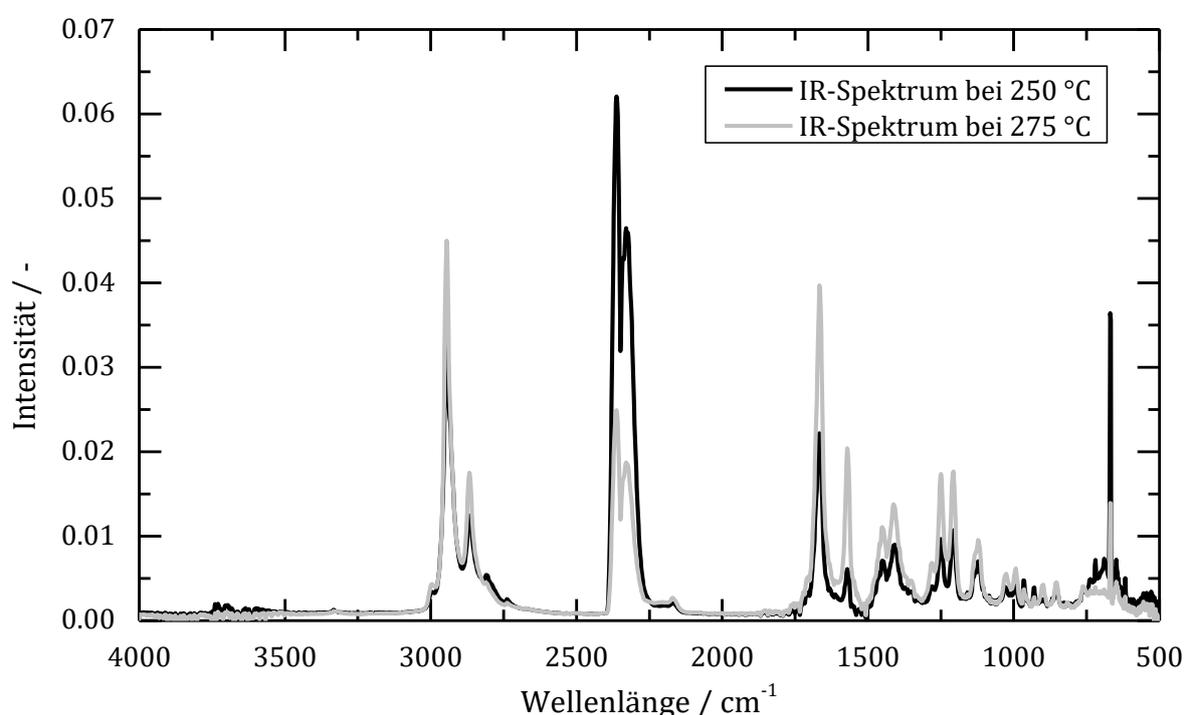


Abb. 7.35: IR-Spektren der Gase, die bei der Zersetzung des AZDPs freigesetzt werden. Gezeigt sind die Spektren bei einer Temperatur von 250 und 275 °C und einer Heizrate von 10 K/min.

Die Kombination der TGA-IR-Analyse mit den Temperaturmessungen aus Abb. 7.29 zeigt, dass die KGT zu Beginn der Dieselverdunstung (Temperatur des Trocknungsgases >200 °C) bereits die anfängliche Zersetzungstemperatur des AZDPs von 150 °C übersteigt. Somit kann bei der Verwendung des AZDPs in Diesel angenommen werden, dass direkt nach der Diesel-Tropfenerzeugung die Zersetzung des AZDPs beginnt. Bezogen auf die Untersuchung von Einzeltropfen denen AZDP zugesetzt wurde, kann mit einer Gasproduktion im Tropfen gerechnet werden, die zu einer Tropfenexpansion führt. Hierbei führt der Einsatz von einem Mol AZDP zur Entstehung von einem Mol Stickstoff und einem Mol Kohlenstoffdioxid. Auf Grund der technischen Rahmenbedingung des experimentellen Aufbaus sind Temperaturen oberhalb von 250 °C nicht relevant und die Zersetzung des entstehenden Piperidin-Radikals vernachlässigbar. Inwieweit AZDP geeignet ist, um

als *blowing agent* in Tropfen eingesetzt werden zu können, wurde im Folgenden anhand von Tropfen bestehend aus einer ionischen Flüssigkeit und Wasser grundlegend getestet.

7.2.4 Auswirkung von *blowing agents* auf die Verdunstungseigenschaften von Einzeltropfen

Der grundlegende Gedanke bei dem Einsatz von AZDP in Dieselkraftstoff ist, dass der *blowing agent* infolge einer thermischen Zersetzung zu einer Vergrößerung der Tropfenoberfläche und somit zu einer erhöhten Stoffaustauschfläche führt. Dies hat zwangsläufig eine schnelle Verdunstung des Kraftstoffes zur Folge. Da es sich bei einem *blowing agent* um ein Additiv handelt, sollte der Gehalt 1000 ppm nicht übersteigen. In Kapitel 7.2.3 konnte bereits gezeigt werden, dass ein Mol AZDP zur Freisetzung von zwei Mol gasförmiger Produkte führt. Im folgenden Beispiel ist umrissen, welche Auswirkung die instantane Zersetzung von 1000 ppm AZDP in einem Dieseltropfen mit einem Durchmesser von $d = 1.50$ mm hat.

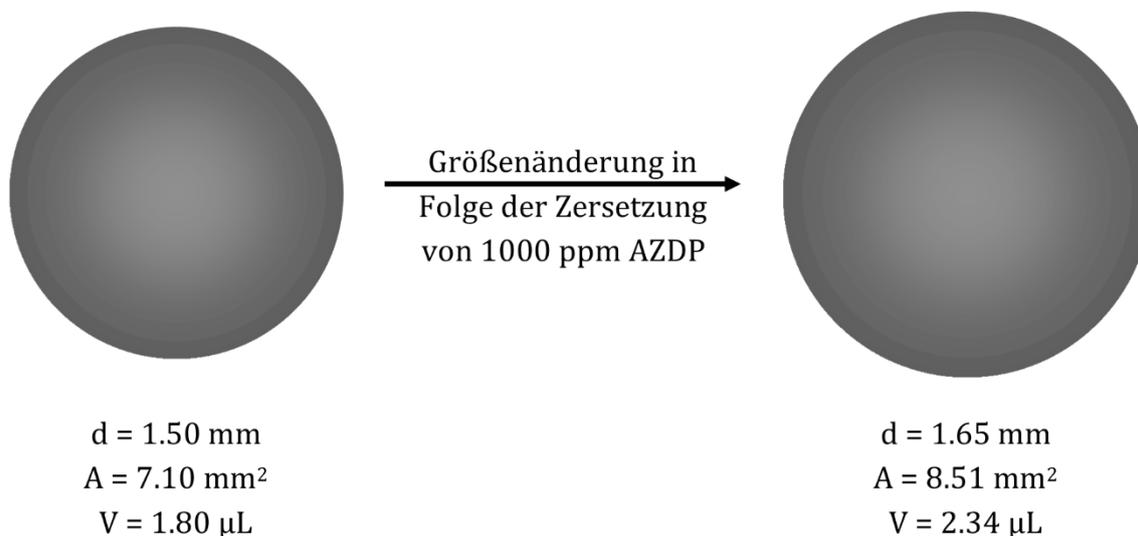


Abb. 7.36: Visualisierung der Expansion eines Tropfens ($d = 1.50$ mm), dem 1000 ppm des *blowing agents* AZDP zugegeben wurden. Zusätzlich angegeben ist die Veränderung des Tropfendurchmessers, der Oberfläche und des Volumens.

Entsprechend der DIN EN 590 kann für Dieselkraftstoff eine Dichte von 0.875 g/cm³ angenommen werden.^[119] Bezogen auf einen Tropfen mit einem Durchmesser von $d = 1.50$ mm entsprechen 1000 ppm des *blowing agents* AZDP einem Gewicht 1.575 mg bzw. einer Stoffmenge von $6.24 \cdot 10^{-9}$ mol. Im idealen Fall entspricht die Tropfentemperatur der Umgebungstemperatur von maximal 250°C. Das Volumen, das durch die Zersetzung des AZDPs freigesetzt wird, entspricht 0.534 µL. Die Vergrößerung des Tropfendurchmessers fällt mit 150 µm gering aus, wobei die Oberfläche um nahezu 20 % zunimmt. Im idealen Fall steht somit der gleichen Menge Kraftstoff durch die Zugabe von 1000 ppm *blowing agent* 20 % mehr Oberfläche für den Verdunstungsprozess zur Verfügung.

Inwieweit diese theoretischen Überlegungen experimentell nachweisbar sind, wurde anhand eines Modellsystems überprüft. Bei diesem Modell handelt es sich um eine Mischung aus Wasser und der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethanesulfonat im Verhältnis 1 zu 1. Dieses System weist als Modellsystem folgende Vorteile auf. Wasser kühlt den Tropfen bei der Verdunstung ab. Der Tropfen weist bspw. einer Trocknungstemperatur von 230 °C eine KGT von 53 °C auf (Kapitel 6.2). Somit muss zunächst das Wasser verdunsten, bevor sich das AZDP thermisch zersetzen kann. Zum einen bleibt somit genügend Zeit zum Platzieren des Tropfens im Ultraschallfeld und zum anderen kommt es nach Abschluss der Wasserverdunstung zu einem starken Temperatursprung auf die Umgebungstemperatur. Dies ist möglich, da sich ionische Flüssigkeiten durch einen extrem niedrigen Dampfdruck (bspw. 10^{-10} Pa bei 298 K)^[123] auszeichnen und somit praktisch nicht verdunsten. Der Tropfen heizt sich somit im gezeigten Beispiel (Abb. 7.37) in unter 5 s auf die Umgebungstemperatur nach Abschluss der Wasserverdunstung auf.

Bei Versuchen, bei denen dem Gemisch aus Wasser und der ionischen Flüssigkeit 1000 ppm AZDP zugesetzt wurden, konnten keine Gasbläschen im Tropfen nach der Verdunstung des Wassers nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde sich für eine deutlich höhere Konzentration des *blowing agents* von 1 % entschieden.

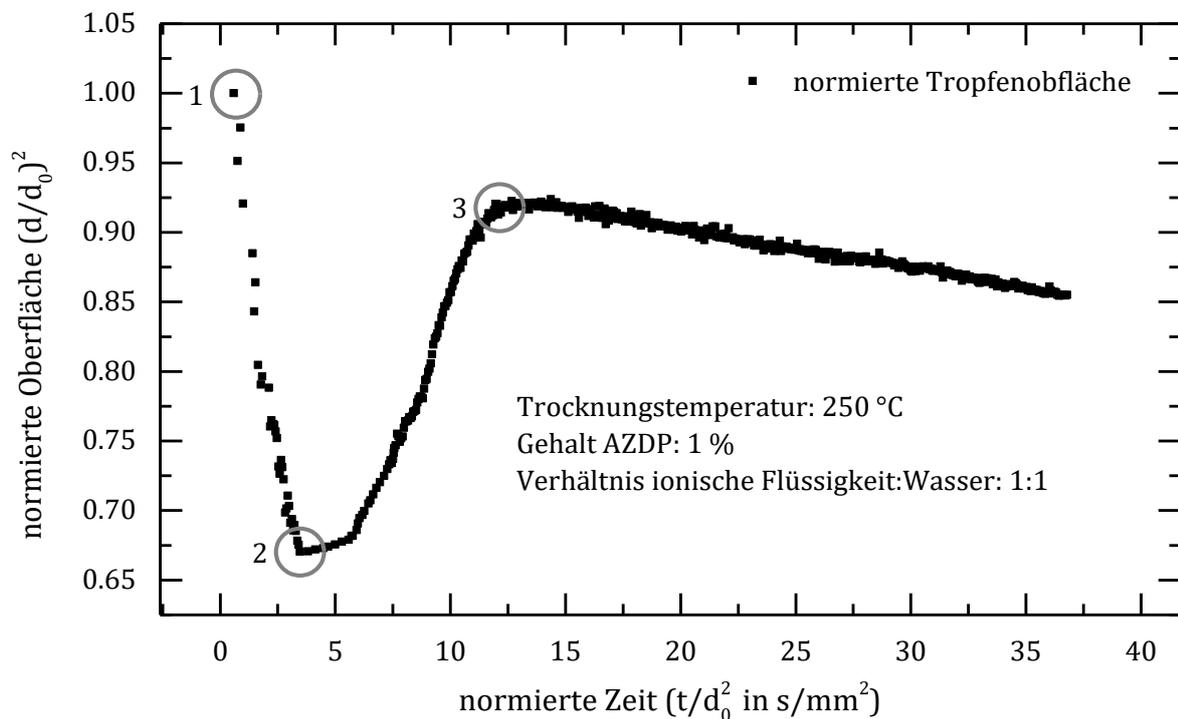


Abb. 7.37: Zeitliche Entwicklung der normierten Tropfenoberfläche für einen Tropfen bestehend aus Wasser und der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-methansulfonat im Verhältnis 1 zu 1 und dem Zusatz von einem Massenanteil von 1 % AZDP. Hervorgehoben sind zudem für die Verdunstung bzw. AZDP-Zersetzung drei entscheidende Punkte.

Der zeitliche Verlauf der normierten Tropfenoberfläche (Abb. 7.37) entwickelt sich qualitativ wie erwartet. Nach Einbringung des Tropfens in das Ultraschallfeld sind keine Blasen erkennbar (Abb. 7.38 a) und die Verdunstung des Wassers verläuft wie erwartet. Gegen

Ende der Verdunstung beginnt sich eine sichtbare Gasblase im Zentrum des Tropfens zu bilden (Abb. 7.38 b). Da die ionische Flüssigkeit bei einer Temperatur von 250 °C noch stabil ist, resultiert die entstandene Gasblase aus der thermischen Zersetzung des AZDPs. Im weiteren Verlauf nimmt die normierte Tropfenoberfläche und somit ebenso die Tropfengröße wieder zu. Entsprechend Abb. 7.38 c ist die Gasblase stetig weitergewachsen. Danach kommt die thermische Zersetzung des AZDPs zum Erliegen und das entstandene Gas diffundiert aus dem Tropfen, wodurch dieser wieder kleiner wird.

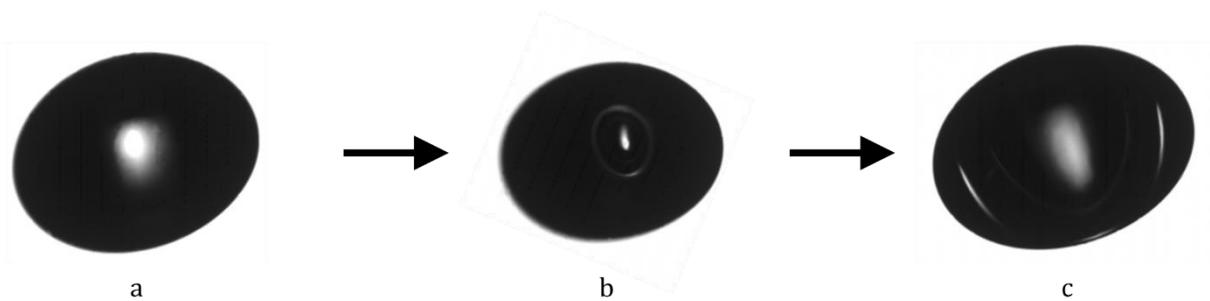


Abb. 7.38: Schattenbilder aus dem zeitlichen Verlauf der normierten Tropfenoberfläche aus Abb. 7.37. Die Bilder sind den drei hervorgehobenen Punkten zugeordnet. So entspricht a dem ersten, b dem zweiten und c dem dritten Punkt.

Die Untersuchung des Einzeltropfens mit einem AZDP-Gehalt von 1 % zeigt, dass parallel mehrere Prozesse im Tropfen stattfinden, die zu einer Größenänderung führen und diese zugleich beeinflussen. So führt die erhöhte Menge an AZDP neben einer höheren Gasentwicklung ebenso zu einer schnelleren Gasentwicklung. In dem gezeigten Beispiel ist die AZDP-Konzentration hinreichend groß, damit die Gasentwicklung zum einen sichtbar und zum anderen groß genug für eine Tropfenexpansion ist. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist als mäßig einzustufen. Die maximale Größe der Gasblase als auch die Dauer der Gasentwicklung variierte stark. Bei einzelnen Experimenten (Abb. 7.39) kam es bedingt durch eine starke Gasentwicklung zum Zerplatzen des Tropfens.

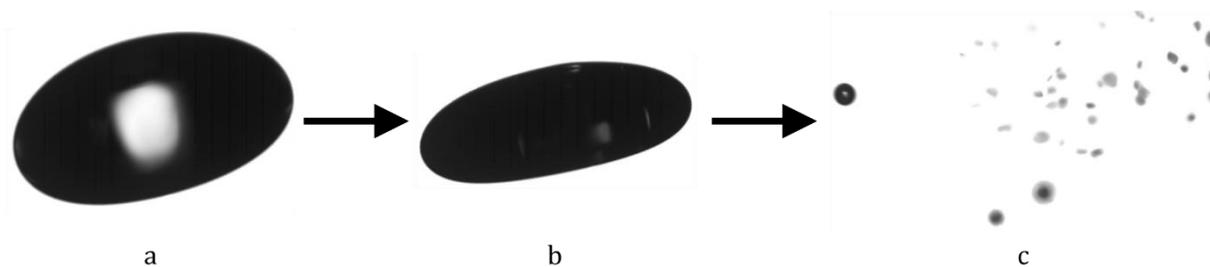


Abb. 7.39: Analoge Schattenbilder zu Abb. 7.37. Auf Grund starken Gasentwicklung kommt es jedoch zum Zerplatzen des Tropfens. Der gebildete Nebel agglomeriert sich im Knotenpunkt auf Grund des Ultraschallfeldes erneut zu einem Tropfen.

Für Tropfen bestehend aus einer Mischung von Wasser und einer ionischen Flüssigkeit führt der Einsatz von geringeren *blowing agent* Konzentrationen zu keiner mit der Shadowgraphie nachweisbaren Gasentwicklung. Da die KGT des Tropfens im Rahmen der Wasserverdunstung weit unterhalb des Zersetzungsbereichs des AZDPs liegt, konnte ebenfalls kein Einfluss auf die Wasserverdunstung festgestellt werden. Da hingegen die

KGT von Dieseltropfen bei Trocknungstemperaturen oberhalb von 200 °C im Temperaturbereich der Zersetzung des AZDPs liegt, ist eine Beeinflussung der Verdunstungseigenschaften durch den *blowing agent* nahliegend. Inwieweit AZDP in unterschiedlichen Konzentrationen die Verdunstung von verschiedenen Dieselsorten (mit und ohne den Zusatz von FAME) und zusätzlicher Variation der Trocknungstemperatur beeinflussen kann, ist im folgenden Kapitel erörtert.

7.2.5 Einfluss von AZDP auf die Verdunstung unterschiedlicher Dieselkraftstoffe

Die Anforderungen an Dieselkraftstoff ist in den vergangenen Jahren bedingt durch den Gesetzgeber und immer fortschrittlichere Motorentechnik stetig gestiegen. Ein wichtiges Kriterium hierbei stellt die Cetanzahl dar, die ein Maß für die Zündwilligkeit des Kraftstoffs ist. Sowohl eine Verminderung von Verbrennungsgeräuschen als auch eine Reduzierung der Emissionen kann durch Kraftstoffe mit einer höheren Cetanzahl erreicht werden. Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Cetanzahl ist die Verwendung von Zündverbessern.^[12] *Blowing agents* im Allgemeinen und das AZDP im Speziellen bewirken eine Cetanzahlerhöhung, indem die Stoffaustauschfläche von Kraftstofftropfen vergrößert wird. Der hierbei wirkende Mechanismus ist in Kapitel 7.2.3 erläutert. Inwieweit eine schnellere Verdunstung von Kraftstofftropfen experimentell durch den Einsatz von AZDP nachweisbar ist, soll im Folgenden für verschiedene Versuchsbedingungen gezeigt werden.

Zunächst wurden Versuche unter Variation der Trocknungstemperatur durchgeführt, um eine optimale initiale Tropfentemperatur zu erreichen. Eine optimale initiale Tropfentemperatur liegt hierbei signifikant oberhalb von 150 °C, der Temperatur, bei der AZDP sich beginnt zu zersetzen. Hierfür wurden Dieseltropfen auf die Spitze eines Thermoelements ($d = 150 \mu\text{m}$) bei Gastemperaturen von 210 °C, 230 °C und 250 °C aufgebracht und die initiale Tropfentemperatur ermittelt. In diesem Temperaturbereich verläuft die Verdunstung des Diesels hinreichend schnell und ist mit dem experimentellen Aufbau gut verfolgbar. Die Ergebnisse in Abb. 7.40 zeigen, dass ab einer Trocknungstemperatur von 230 °C eine hinreichend große Tropfentemperatur von $(168.5 \pm 6.9) \text{ °C}$ erreicht wird. Der große Fehler von 6.9 °C begründet sich in der manuellen Tropfeneinbringung. Diese Einbringungsmethode benötigt typischerweise zwei Sekunden.

Die stark volatilen Komponenten des Dieselkraftstoffes verdunsten schneller und früher als die restlichen Komponenten, wobei diese Verdunstung bei höheren Temperaturen zusätzlich beschleunigt wird. Da die Zeit für die Tropfeneinbringung von Experiment zu Experiment leicht variieren kann, können die volatilen Komponenten im Diesel zu leicht unterschiedlichen Verdunstungskurven führen. Um diesen Einfluss zu minimieren, wurden zunächst Untersuchungen bei 230 °C durchgeführt.

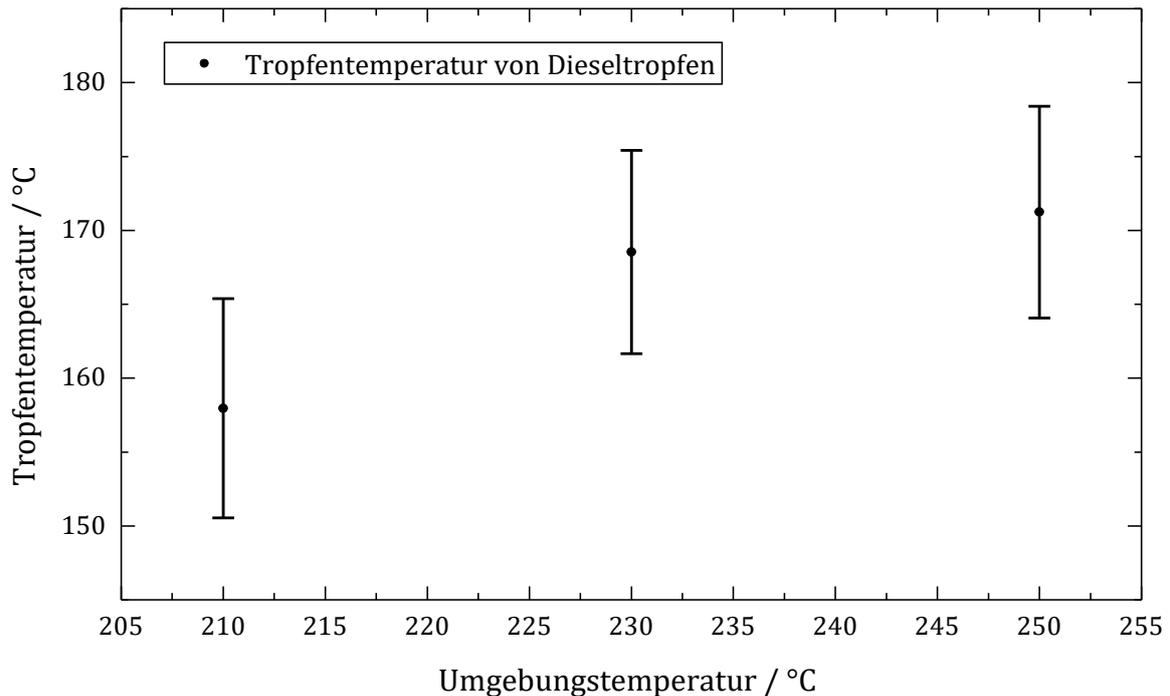


Abb. 7.40: Abhängigkeit der Tropfentemperatur eines Dieseltropfens von der Umgebungstemperatur. Der Fehler von mindestens 6.9 °C begründet sich in der manuellen Einbringung.

Bei AZDP handelt es sich um einen kristallinen Feststoff mit begrenzter Löslichkeit in Dieselmotorkraftstoff. Konzentrationen oberhalb von 1000 ppm des AZDPs sind in nicht additiviertem Diesel nur bei erhöhten Temperaturen (>50 °C) möglich. Hervorzuheben ist hierbei, dass AZDP in Diesel mit einem FAME-Gehalt von 7 % besser löslich ist, als in Kraftstoff, dem kein FAME zugemischt wurde.

Auf Grund der Kombinationen dieser Voraussetzungen wurden zunächst Untersuchungen an nicht additiviertem Diesel (B0) und entsprechendem Kraftstoff mit einem FAME-Anteil von 7 % (B7) bei einer Trocknungstemperatur von 230 °C und einem AZDP-Gehalt von Null bzw. 1000 ppm durchgeführt. Die in Abb. 7.41 gezeigten Ergebnisse beruhen auf der Analyse von jeweils 20 Einzeltropfen. Entsprechend Kapitel 6.4.1 sind die Shadowgraphie-Daten ausgewertet wurden. Da es sich bei Dieselmotorkraftstoff um ein komplexes Stoffgemisch mit unterschiedlich volatilen Komponenten handelt, ist der Verdunstungsverlauf der Tropfen wie folgt zu erklären: Zu Beginn des Versuchs verdunsten zunächst die volatilen Komponenten aus dem Tropfen. Hier gilt, dass je volatiler der verdunstende Stoff ist, desto schneller verläuft die Verdunstung bzw. desto höher ist die Verdunstungsrate. Anders als bei Reinstoffen oder Systemen, bei denen lediglich eine volatile Komponente vorliegt, ist die Verdunstungsrate nicht konstant, sondern zeit- bzw. zusammensetzungsabhängig. Nach Abschluss der Trocknung bleiben Komponenten in einem kleinen Tropfen (Durchmesser kleiner 50 µm) zurück.

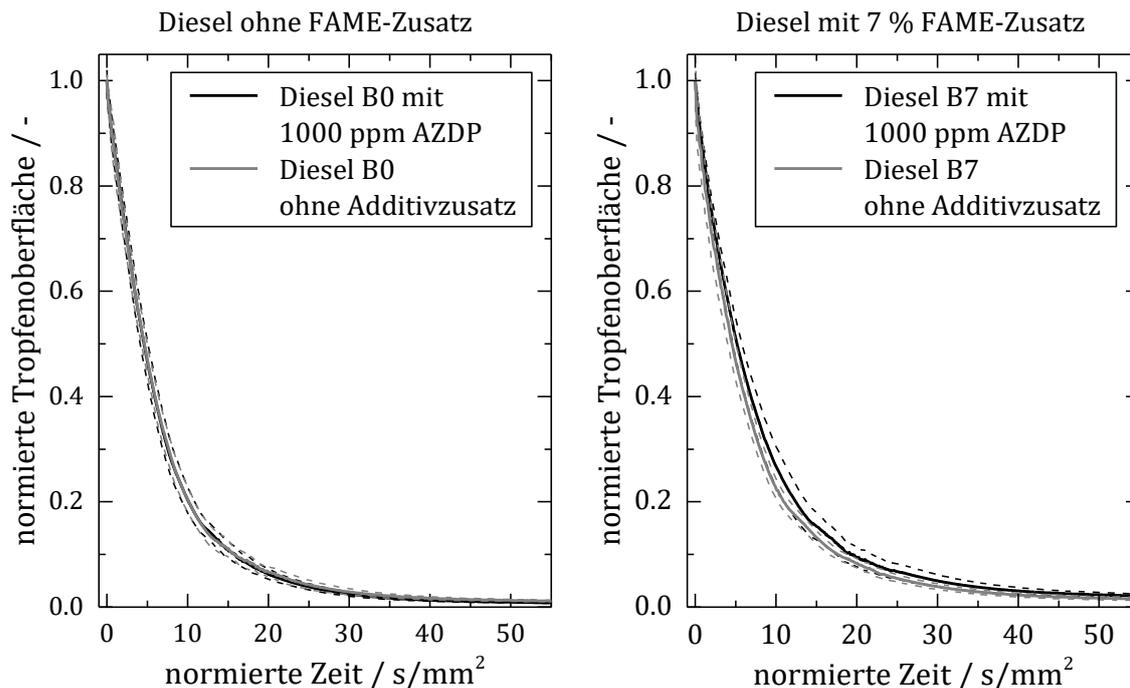


Abb. 7.41: Graphische Auftragung der Verdunstungskurven für B0 (links) und B7 (rechts) bei einer Trocknungstemperatur von 230 °C. Dargestellt ist je ein Versuchsset ohne Additivierung und eins mit dem Zusatz von 1000 ppm des *blowing agents* AZDP. In gestrichelten Linien ist zusätzlich die Standardabweichung der 20 zugrunde liegenden Experimente hervorgehoben.

Im nahezu gesamten Verlauf ist zunächst kein signifikanter Unterschied auf Grund des Einsatzes von AZDP, weder für Diesel ohne einen FAME-Zusatz noch bei entsprechenden Versuchen bei denen der FAME-Anteil bei 7 % liegt, zu erkennen. Die Betrachtung des Bereichs in dem hingegen schwersiedende Anteile des Diesels die Verdunstung dominieren, offenbart AZDP einen signifikanten Einfluss auf die Verdunstung des Dieselmotorkraftstoffs. Sowohl bei B0 als auch bei B7 führt der Zusatz von 1000 ppm zu kleineren Tropfen gegen Ende der Verdunstung (Abb. 7.42). Die Tatsache, dass eine Auswirkung des AZDPs nur im Bereich der schwersiedenden Dieselkomponenten zu erkennen ist, kann sowohl an der geringen Menge des *blowing agents* als auch an der Tropfentemperatur liegen, die im Verlauf der Trocknung gegen die Trocknungstemperatur von 230 °C strebt bzw. an der Kombination dieser Gegebenheiten.

Wie bereits in Kapitel 7.2.1 gezeigt, führt der FAME-Zusatz zum Diesel zu einer langsameren Verdunstung des Kraftstofftropfens. Der Zusatz von 1000 ppm AZDP kann, wie in Abb. 7.42 dargestellt, den Nachteil bezogen auf die finale Tropfengröße nahezu ausgleichen, sodass weniger schwersiedende Komponenten im Tropfen zurückbleiben.

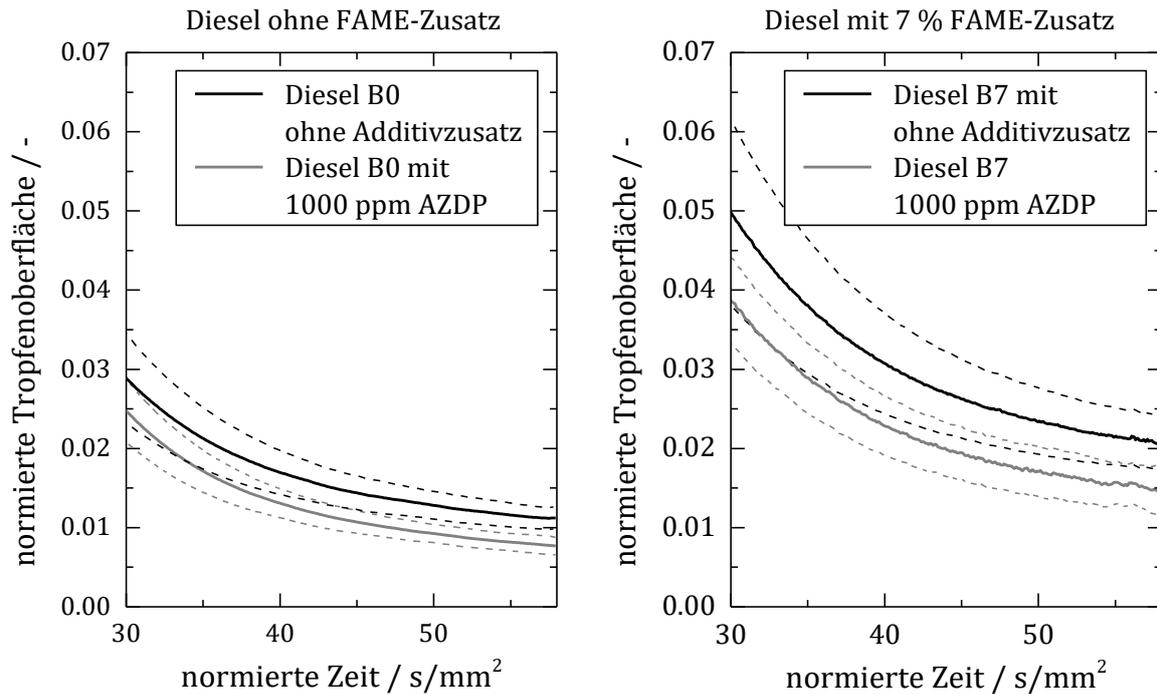


Abb. 7.42: Vergrößerte Auflösung der Verdunstung der schwersiedenden Dieselkomponenten von B0 und B7. Die Auftragung wurde analog zu Abb. 7.41 gewählt. Ein signifikanter Unterschied in der normierten Tropfenoberfläche ist gegen Ende des Versuchssets erkennbar.

In einem nächsten Schritt wurde die Auswirkung der AZDP-Konzentration auf die Verdunstung von Dieseldieselkraftstoff ohne Additivzusatz untersucht. Die Trocknungstemperatur wurde, wie bei den vorangegangenen Versuchen, auf 230 °C eingestellt. Für die AZDP-Konzentration wurde die maximal lösliche Menge von 5000 ppm gewählt. Eine höhere Auflösung im Bereich zwischen 2 und 12 s/mm² offenbart jedoch einen signifikanten Unterschied bzgl. der Verdunstungsrate. So verdunstet ein Kraftstofftropfen in dem 0.5 % AZDP gelöst sind, entsprechend Abb. 7.43 schneller als ein vergleichbarer Tropfen ohne Additivierung. Zusätzlich führt die Additivierung mit 5000 ppm zu kleineren finalen Tropfengrößen im Vergleich zu Diesel mit 1000 ppm oder keinem ADZP. Begründen lassen sich diese kleineren Tropfen durch schnellere Verdunstung der Tropfen mit 0.5 % AZDP.

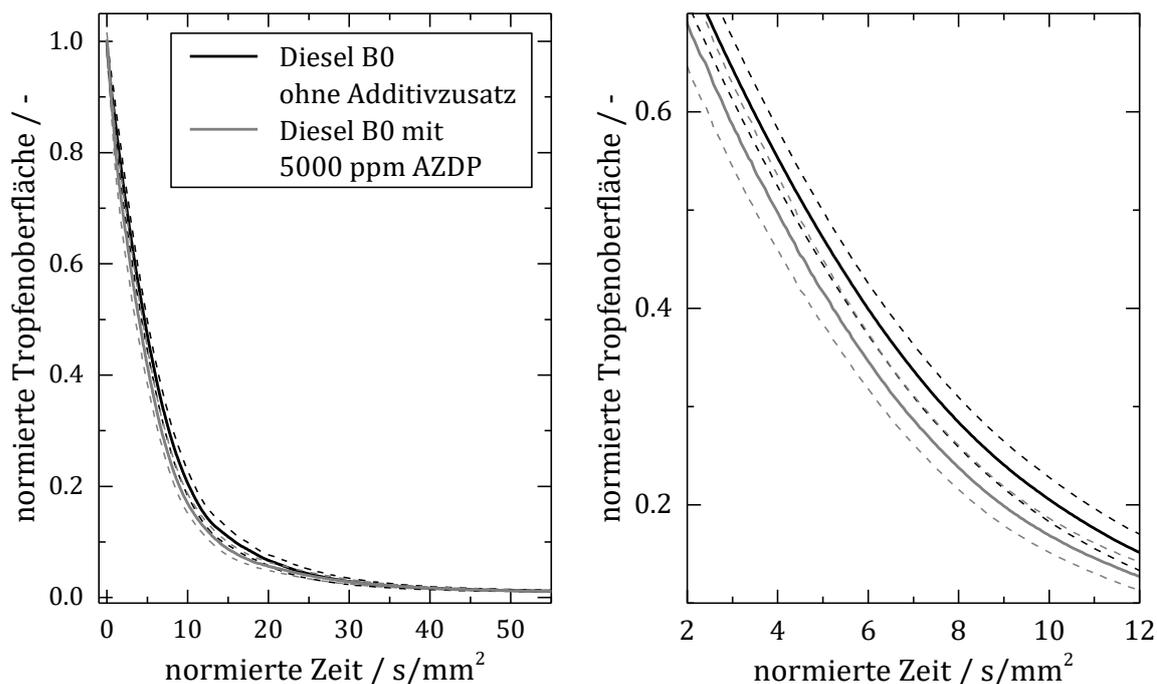


Abb. 7.43: Graphische Auftragung der Verdunstungskurven für B0 mit 5000 ppm AZDP bei einer Trocknungstemperatur von 230 °C. Der allgemeine Verdunstungsverlauf (links) ist ebenfalls in einer höheren Auflösung dargestellt (rechts). In gestrichelten Linien ist zusätzlich die Standardabweichung der 20 zugrunde liegenden Experimente hervorgehoben.

Neben den Versuchen mit nicht additiviertem Diesel wurden ebenfalls Untersuchungen mit der Dieselsorte B7 mit einem FAME-Anteil von 7 % durchgeführt. Die Versuchsbedingungen wurden analog zu den Versuchen aus Abb. 7.43 gewählt (Trocknungstemperatur von 230 °C und 5000 ppm AZDP-Zusatz).

Der Einfluss von 0.5 % AZDP auf die Verdunstung von B7 ist deutlich ausgeprägter im Vergleich auf die Auswirkung auf B0. Über nahezu dem gesamten Trocknungsverlauf verdunstet der Kraftstofftropfen mit *blowing agent*-Zusatz signifikant schneller. Der folgende Vergleich verdeutlicht den starken Unterschied aufgrund des AZDP-Zusatzes:

Ein Dieseltropfen mit 7 % FAME-Anteil, der initial 1.00 mm groß war, benötigt 30.0 s für den Verlust von 95 % der initialen Tropfenoberfläche. Der Zusatz von 0.5 % AZDP bewirkt eine Reduzierung der benötigten Zeit um 10.1 s auf 19.9 s. Somit benötigt ein entsprechender Tropfen ein Drittel weniger Zeit für den Verlust von 95 % seiner anfänglichen Oberfläche.

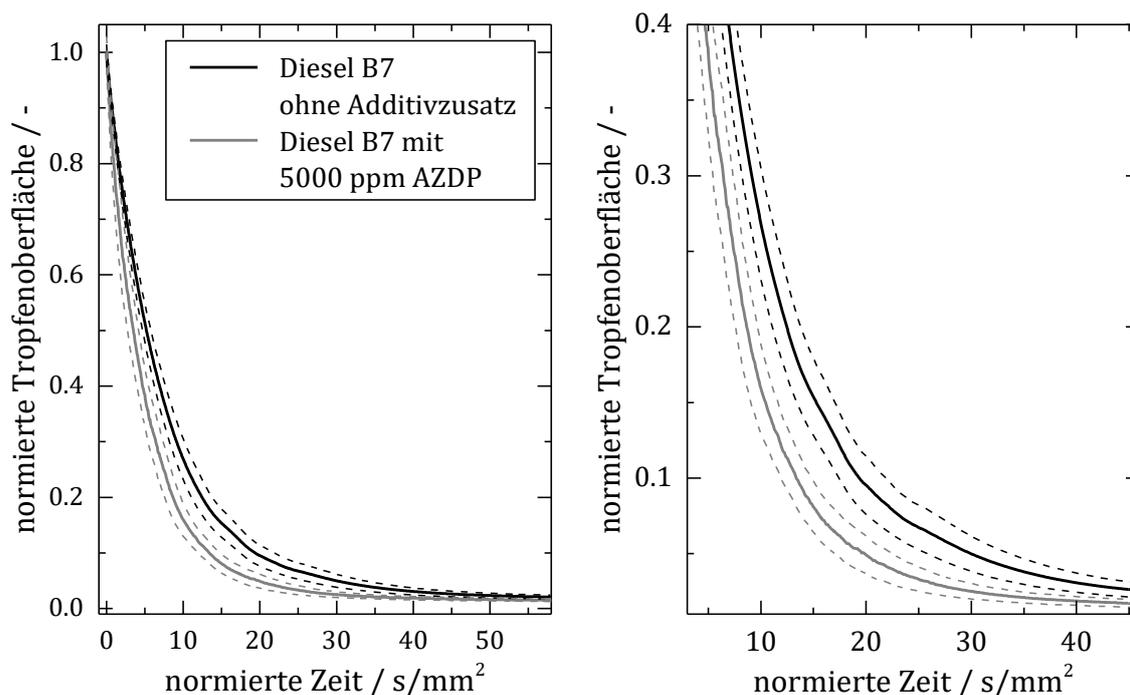


Abb. 7.44: Graphische Auftragung der Verdunstungskurven für B7 mit 0.5 % AZDP-Anteil bei einer Trocknungstemperatur von 230 °C. Der allgemeine Verdunstungsverlauf (links) ist ebenfalls in einer höheren Auflösung dargestellt (rechts). Die gestrichelten Linien sind hierbei die experimentelle Standardabweichung.

In einem nächsten Schritt wurde untersucht, inwiefern die Trocknungstemperatur den AZDP-Einfluss verstärken bzw. verändern kann. Hierfür wurden Dieseltropfen ohne bzw. mit 7 % FAME-Zusatz und einem AZDP-Gehalt von 0.5 % bei 250 °C im Ultraschallfeld verdunstet. Die Verfolgung der Verdunstung wurde erneut mit Hilfe der Shadowgraphie realisiert. Die Ergebnisse für B0 sind in Abb. 7.45 und für B7 in Abb. 7.46 zusammengefasst. Weder für B0 noch für B7 führt die Temperaturerhöhung zu einer Verstärkung des AZDP-Einflusses. Für beide Kraftstofftypen führt der Einsatz des *blowing agents* zu einer schnelleren Verdunstung des Diesels. Erneut hat AZDP im B7 eine stärkere Beeinflussung der Verdunstung zur Folge als im Vergleich zum B0.

Die deutlich bessere Löslichkeit des AZDPs in B7 ist ein möglicher Erklärungsansatz für die starke Auswirkung des *blowing agents* auf die Dieselveerdunstung. Dass die Temperaturerhöhung von 230 °C auf 250 °C weder für B0 noch für B7 eine geänderte AZDP-Auswirkung geführt hat, kann mit einer Betrachtung der Tropfentemperatur erklärt werden. Entsprechend Abb. 7.40 liegt bei einer Verdunstungstemperatur von 230 °C im Mittel eine Temperatur im Tropfen von 169 °C vor, wobei eine Erhöhung der Umgebungstemperatur auf 250 °C lediglich zu einer Veränderung im Tropfen um 3 °C auf 172 °C führt.

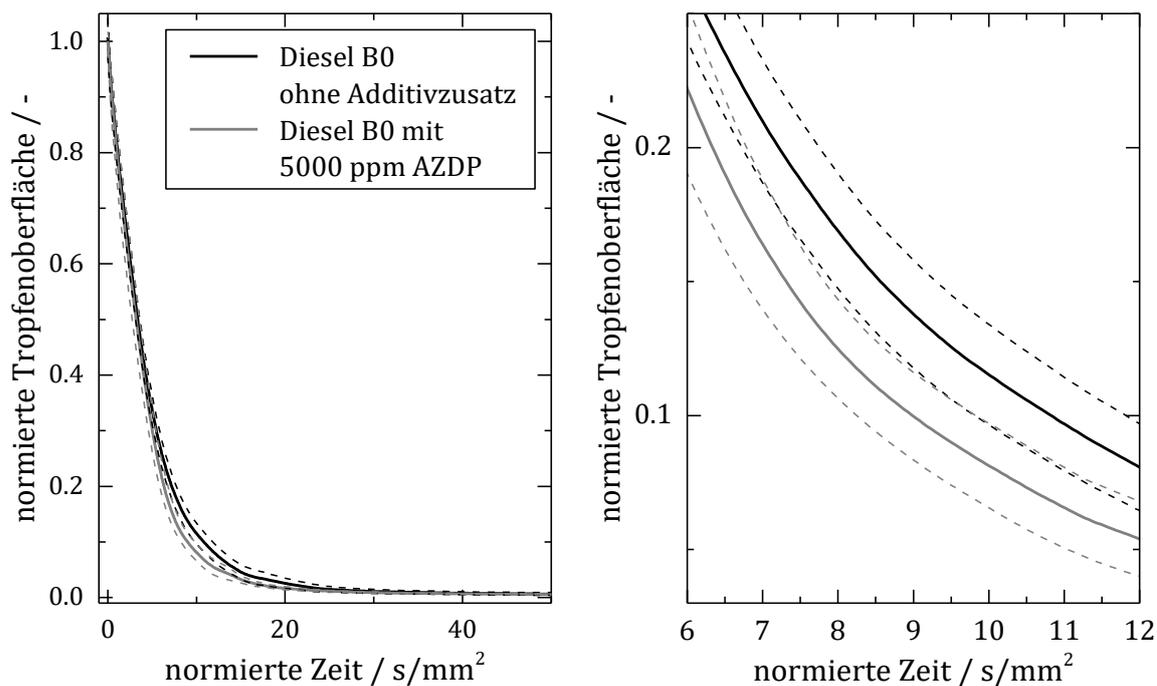


Abb. 7.45: Analoge Auftragung der Verdunstung von B0 mit dem Zusatz von 0.5 % AZDP zu Abb. 7.43, wobei eine Trocknungstemperatur von 250 °C gewählt wurde.

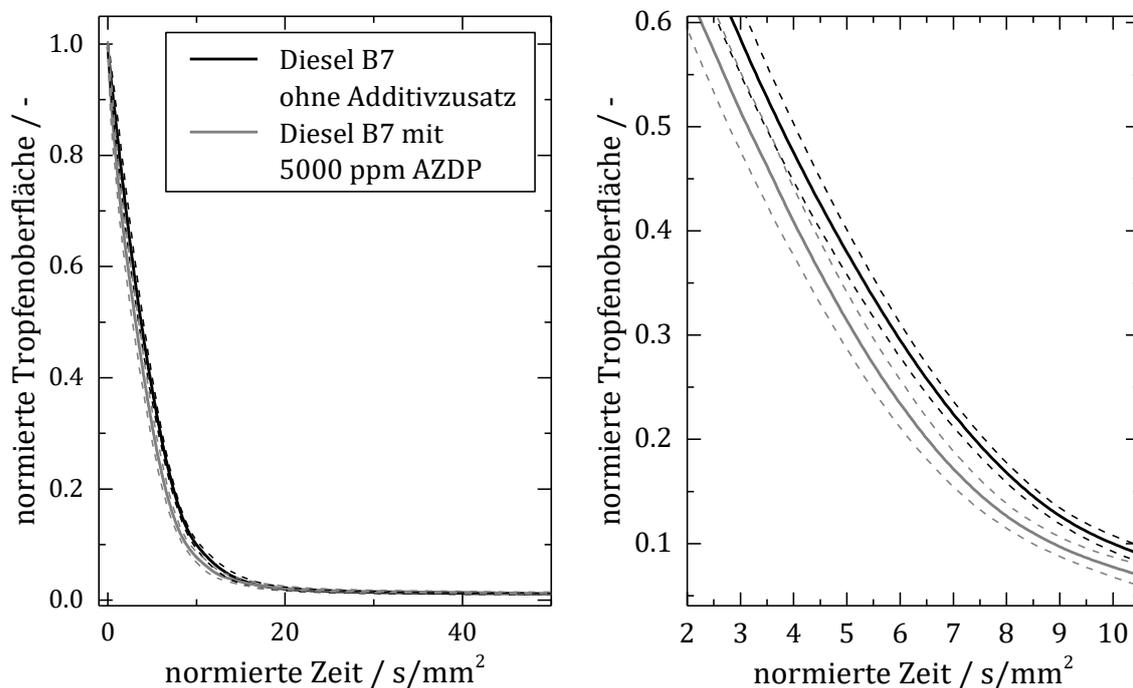


Abb. 7.46: Auftragung (in Anlehnung an Abb. 7.44) der Verdunstung von B7 mit dem Zusatz von 0.5 % AZDP bei einer Umgebungstemperatur von 250 °C.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass der Einsatz von AZDP in Dieselkraftstoff zu einer schnelleren und vollständigeren Verdunstung des Kraftstoffes führt.

7.2.6 Ableitung relevanter funktioneller Gruppen auf Basis der Wirkungsweise von 1,1'-(Azodicarbonyl)dipiperidin für neuartige *blowing agents*

Die Verwendung von AZDP als *blowing agent* in Dieselmotoren ist mit vielen in Kapitel 7.2.5 vorgestellten Vorteilen verknüpft. Allerdings kann die schlechte Löslichkeit des AZDPs in Diesel bei niedrigen Temperaturen zum Ausfallen des *blowing agents* führen. Zum einen kann ein ausgefälltes Additiv keine positive Wirkung mehr zeigen und zum anderen belastet es den Kraftstofffilter unnötig. Zusätzlich muss bei einem Einsatz des AZDPs bedacht werden, dass eine entsprechend große Menge zur Additivierung von Diesel notwendig ist. Die Betrachtung des Dieserverbrauchs in Deutschland 2015 (20 Mio. L)^[124] zeigt, dass bei einer Additivierung mit 500 ppm AZDP etwa 87000 t des *blowing agents* nötig wären. Daneben wird AZDP bisher vorwiegend als Reagenz für die Mitsunobu Reaktion für die gezielte Inversion eines Stereozentrums eingesetzt.^[125] Die Verwendung des AZDPs als Spezialchemikalie spiegelt sich zudem in dem Preis wieder (10.52 – 16.52 €/g).^[126,127] Bei diesem Preis würde eine Additivierung von einem Liter Diesel mit 500 ppm zwischen 5 und 7 Cent kosten.

Auf Grund der nachteiligen Eigenschaften des AZDPs wurden in der chemischen Struktur funktionelle Gruppen identifiziert (Abb. 7.47), die für neue und strukturell andere *blowing agents* von Interesse sind.

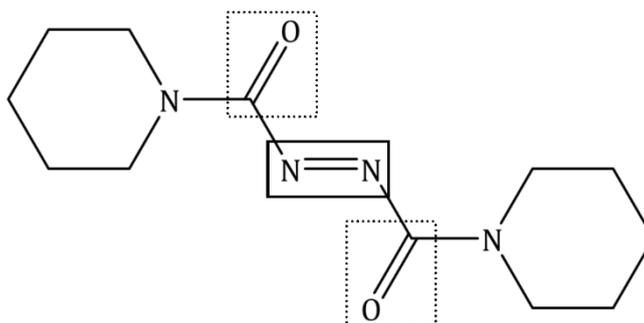


Abb. 7.47: Chemische Strukturformel vom AZDP mit der Hervorhebung von funktionellen Gruppen, die für neuartige *blowing agents* von Interesse sind. Hervorgehoben ist die zentrale Azogruppe in einem durchgezogenen Rahmen und die benachbarten Carbonylgruppen in einem gestrichelten Rahmen.

In Kapitel 7.2.3 konnte bereits gezeigt werden, dass im Verlauf der Zersetzung des AZDPs Stickstoff aufgrund der Azogruppe und Kohlenstoffdioxid auf Grund der Carbonylgruppe entsteht. Die Kombination beider funktioneller Gruppen in räumlicher Nähe in einem Molekül führt jedoch zu schlechter Löslichkeit in unpolaren Medien. Bei der Identifizierung neuer Stoffgruppen, die als *blowing agents* in Frage kommen, wurde eng mit der Shell Global Solution Deutschland GmbH zusammengearbeitet.

Die Tab. 7.4 gibt eine Übersicht über die Stoffgruppe mit der Nennung entsprechender funktioneller Gruppe. Da bei der Zersetzung des AZDPs festgestellt wurde, dass sich bildendes Kohlenmonooxid zu Kohlenstoffdioxid umsetzt, wurden Stoffgruppen mit einer

Carboxy- anstatt Carbonyl-Funktionalität als potenzielle *blowing agents* in Betracht gezogen.

Tab. 7.4: Übersicht über Stoffgruppen, die als potenzielle *blowing agents* eingesetzt werden können. Neben der Stoffgruppe sind funktionelle Gruppen aufgeführt.

Stoffgruppe	Funktionelle Gruppen
Ester	Carboxy-Gruppe
Oxalate	Zwei kombinierte Carboxy-Gruppen
Azoverbindungen	Azo-Gruppe
AIBN-Derivate	Azo-Gruppe mit benachbarter Nitrilfunktionalität

Entscheidend bei der Auswahl einzelner Chemikalien der Stoffgruppen aus Tab. 7.4 sind hierbei die Löslichkeit in unpolaren Medien, hinreichende thermische Stabilität, Freisetzung eines Gases bei einer thermischen Zersetzung (in einem Temperaturfenster von 100 bis 250 °C). Auf struktureller Basis wurden 17 Kandidaten in Betracht gezogen, die sich als *blowing agent* in Dieselkraftstoff eignen können.

Alle in Abb. 7.48 dargestellte Chemikalien wurden einem *Screening* unterzogen um festzustellen, ob es sich beim jeweiligen Kandidaten um einen möglichen *blowing agent* handelt. Das systematische Testverfahren beruht hierbei auf den Ergebnissen und Erkenntnissen der Untersuchung des AZDPs.

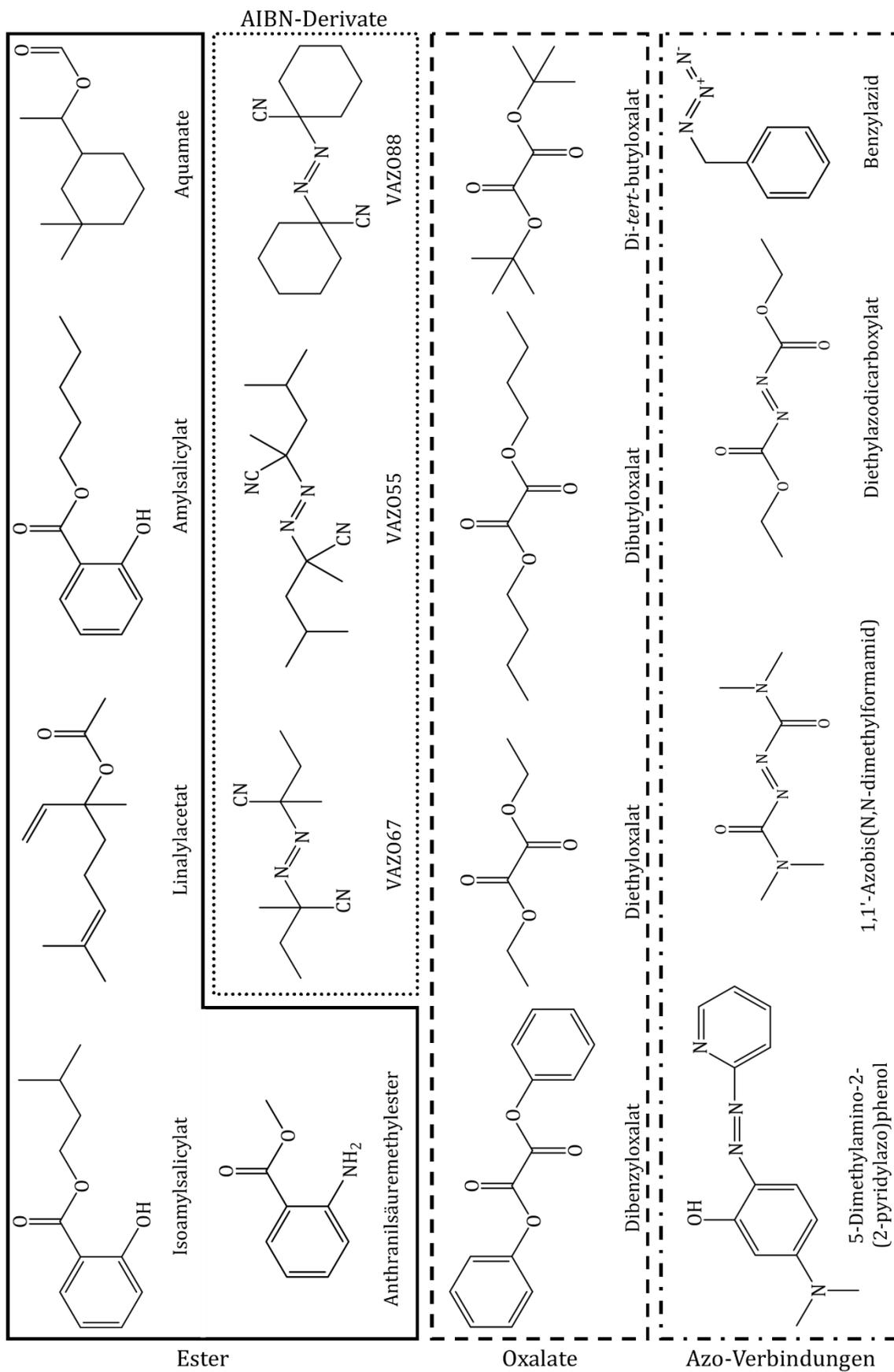


Abb. 7.48: Übersicht der 17 Kandidaten inkl. der Unterteilung in Stoffgruppen, die als neue blowing agents in Betracht kommen.

7.2.7 Ergebnisse des systematischen Testverfahrens zur Identifizierung neuartiger *blowing agents*

Basierend auf den Erkenntnissen und Ergebnissen der detaillierten Untersuchung zur Verwendung des AZDPs als *blowing agent* wurde das in Abb. 7.49 in Form eines Flussdiagramms dargestellte Testverfahren entwickelt.

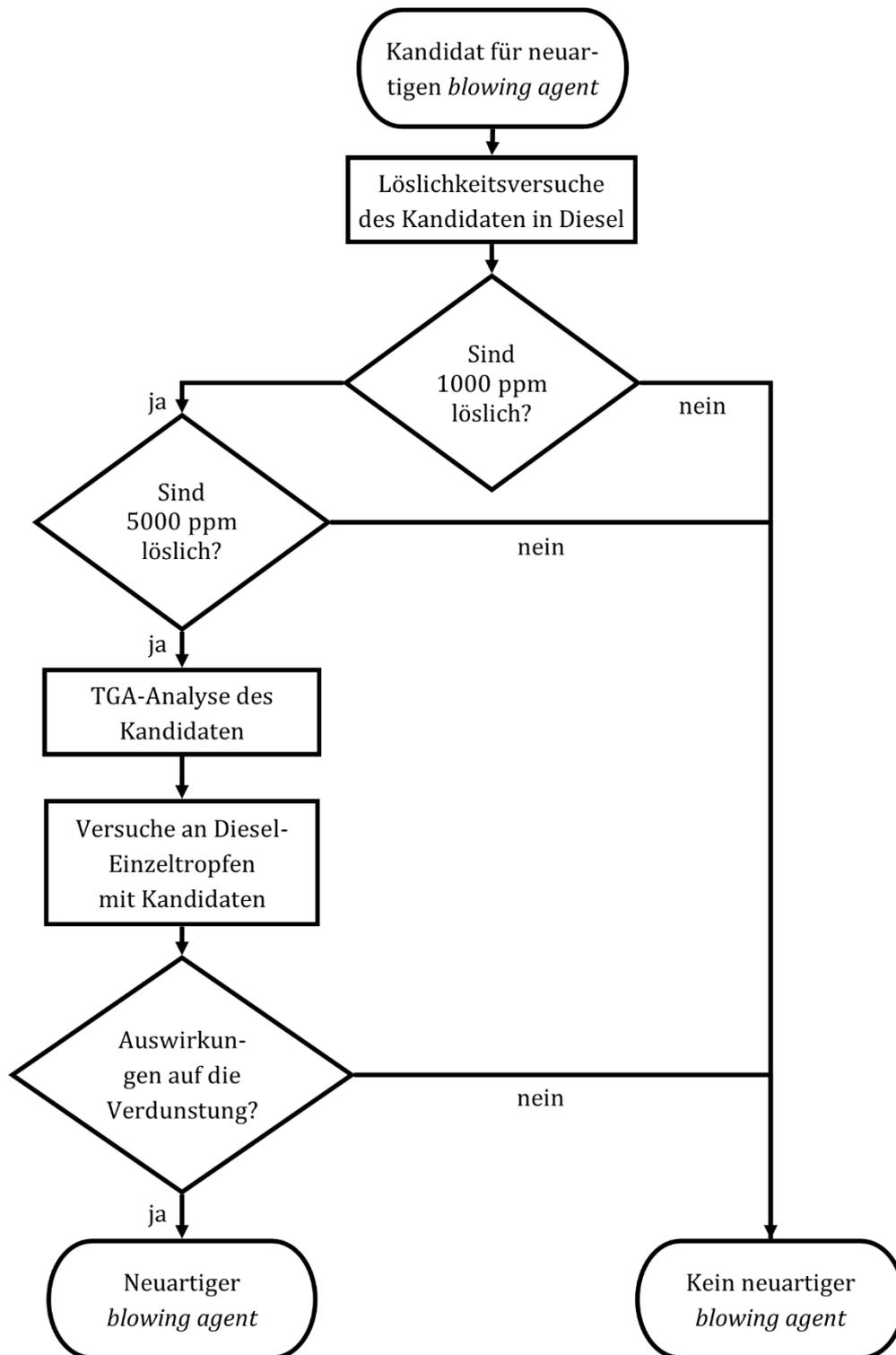


Abb. 7.49: Systematisches Testverfahren zur Identifizierung eines neuartigen *blowing agents*.

Ziel des Screenings der Kandidaten aus Abb. 7.48 ist die Entdeckung neuartiger und zudem effektiverer und vorzugsweise effizienterer *blowing agents* im Vergleich zum AZDP. Nicht geeignete Kandidaten sollen hierbei frühestmöglich erkannt werden.

In einem ersten Schritt wurde der potenzielle *blowing agent* hinsichtlich seiner Löslichkeit in Diesel (ohne FAME-Zusatz) untersucht. Zunächst wurde überprüft, ob 1000 ppm der Chemikalie löslich sind. Diese Menge kann als maximale Additivierung des Kraftstoffs angesehen werden. Im Fall der Löslichkeit von 1000 ppm wurde im zweiten Schritt die Additivierung auf das Niveau von 5000 ppm angehoben. Die Erhöhung ist hierbei als Sicherheitsaspekt anzusehen und dient zur Vergleichbarkeit mit Experimenten bei denen AZDP eingesetzt wurde. Bei den Löslichkeitsuntersuchungen disqualifizierten sich 5-Dimethylamino-2-(2-pyridylazo)phenol, 1,1'-Azobis(N,N-dimethylformamid), Dibenzylloxalat und Di-*tert*-butyloxalat.

Die anschließende TGA-Analyse der übrigen 13 Kandidaten zeigte, dass sich die übrigen potenziellen *blowing agents* in einem Temperaturbereich zwischen 100 und 220 °C thermisch zersetzen. In keiner TGA-Kurve war ein Verdampfen nachzuweisen. Die Betrachtung der Temperaturen, bei denen sich 80 % des jeweiligen Kandidaten zersetzen, zeigt, dass ein sehr breiter Temperaturbereich zugänglich wird, indem neue potenzielle *blowing agents* eingesetzt werden können. Abb. 7.50 fasst hierbei eine Reihe von TGA-Ergebnissen einer Auswahl neuartiger *blowing agents* im Vergleich zum AZDP zusammen.

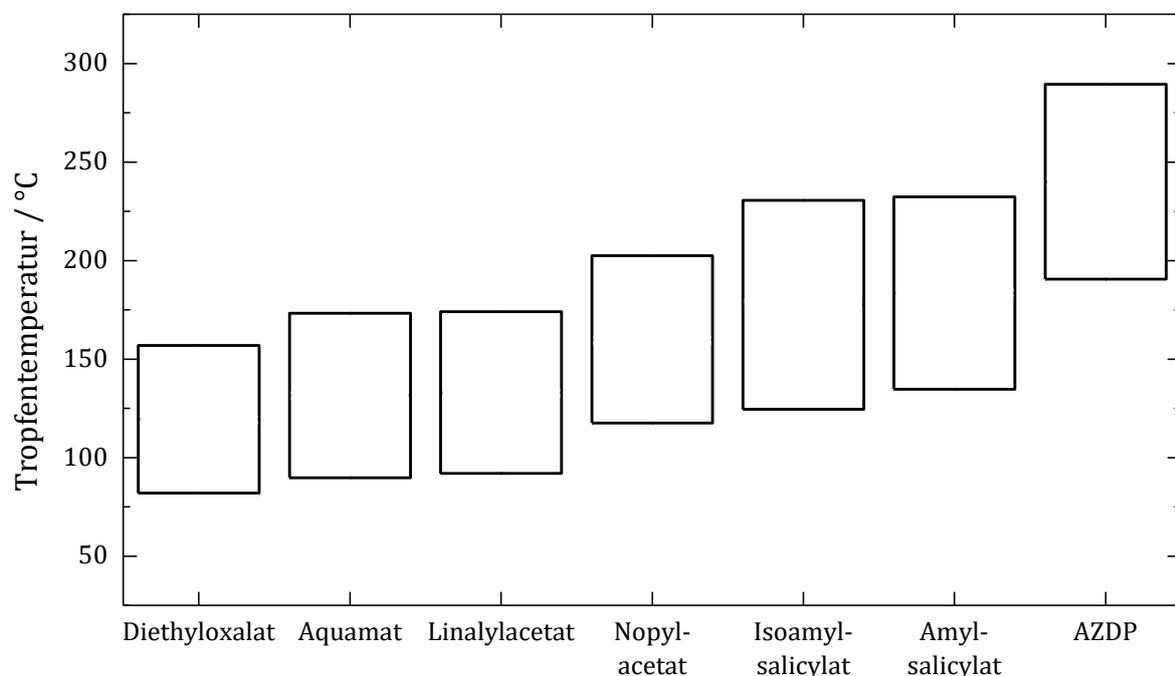


Abb. 7.50: Übersicht der TGA-Analysen verschiedener neuartiger blowing agents im Vergleich mit AZDP. Mit den verschiedenen Substanzen wird ein breiter Temperaturbereich zugänglich, indem diese Additive ihre Wirkung als Zündverbesserer entfalten können.

Die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen lassen jedoch keinen Rückschluss bzgl. der Aktivität als *blowing agent* zu. So kann die starke Verdünnung beim späteren Einsatz im Dieseldieselkraftstoff zu einer weniger stark ausgeprägten Zersetzung führen. Um abschließend zu klären, ob ein potenzieller Kandidat ein neuartiger *blowing agent* ist, sind Einzeltröpfenversuche von Nöten.

Für die restlichen Kandidaten wurden in Anlehnung zur AZDP-Untersuchung Einzeltröpfenexperimente bei einer Umgebungstemperatur von 230 °C durchgeführt. Hierbei wurden jeweils 5000 ppm des potenziellen *blowing agents* in Diesel ohne FAME-Zusatz gelöst und 20 Einzeltröpfen hinsichtlich ihrer Verdunstung untersucht. Die folgenden Kandidaten zeigten hierbei keine signifikante Auswirkung auf die Verdunstung des Kraftstoffes: alle AIBN-Derivate (VAZO67, VAZO55, VAZO88), Dibutyloxalat und Anthranilsäuremethylester.

Bei der Suche nach neuartigen *blowing agents* ist es ebenfalls ein Ziel, bessere Substanzen ausfindig zu machen, als bereits bekannt. Im Rahmen der Einzeltröpfenexperimente zeigte sich, dass Benzylazid, Diethylazodicarboxylat, Isoamylsalicylat und Aquamat weniger bzw. gleich stark die Verdunstung von Diesel wie das AZDP mit einem Gehalt von 5000 ppm beeinflussen können. Es konnte jedoch für die restlichen vier Kandidaten eine signifikant stärkere Beeinflussung der Kraftstoffverdunstung gefunden werden.

Die Ergebnisse der Einzeltröpfenversuche sind folgend aufsteigend nach Zersetzungstemperatur des jeweiligen *blowing agents* aufgeführt. Der erste erfolgreich getestete neuartige *blowing agent*, der effektiver die Verdunstung von Diesel im Vergleich mit AZDP beeinflusst, ist das Diethyloxalat (Abb. 7.51). Dieses zerfällt in einem Temperaturbereich von 93 bis 146 °C und somit frühzeitig zu Beginn der Tropfenverdunstung bzw. bereits bei der Tropfeneinbringung. Da sich bei der Einbringungsmethode für eine manuelle Variante entschieden wurde, differiert die Dauer für die Tropfeneinbringung leicht. Die Kombination aus der Varianz der Zeit, die benötigt wird den Tropfen im Ultraschallfeld zu platzieren und der niedrigen Zersetzungstemperatur, führen zu einer deutlich höheren Standardabweichung bzgl. des Verdunstungsprofils im Vergleich mit reinem Diesel und Diesel mit einem Zusatz von 5000 ppm AZDP. Die Betrachtung der normierten Tropfenoberfläche (Abb. 7.51) zeigt trotz der hohen Standardabweichung einen signifikanten Einfluss auf die Verdunstungsgeschwindigkeit von Diesel.

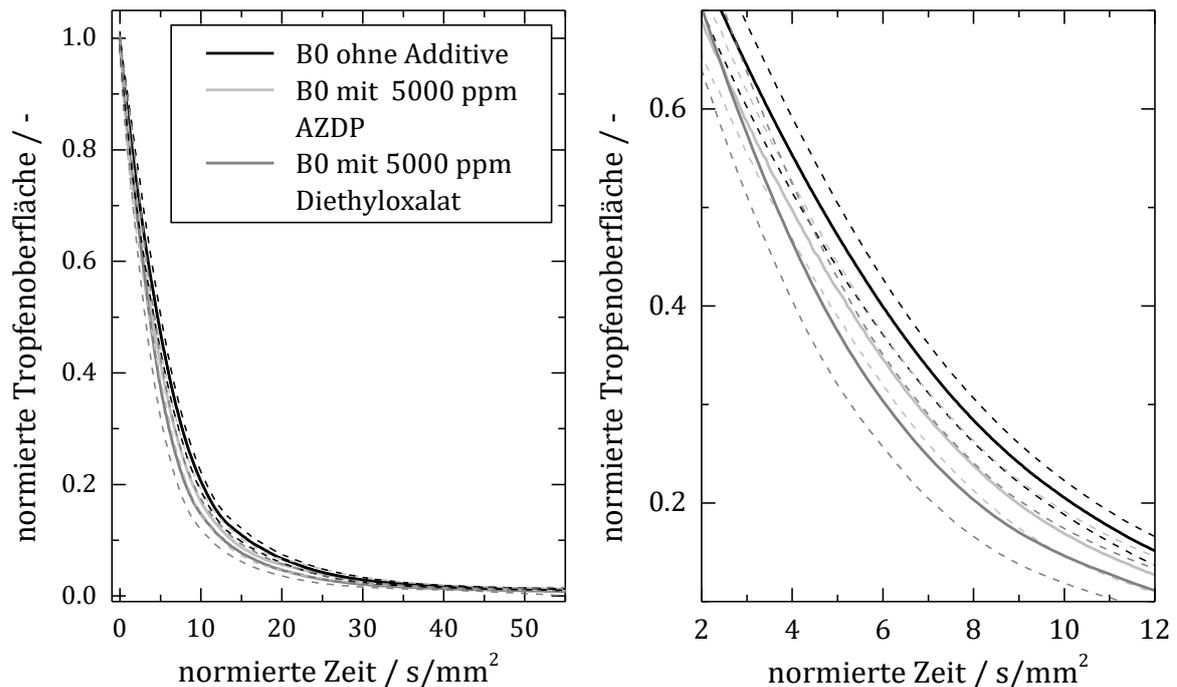


Abb. 7.51: Vergleich der Verdunstung bei 230 °C von Diesel ohne Zusätze, mit 5000 ppm AZDP bzw. Diethyloxalat, wobei links eine Gesamtübersicht gezeigt wird und rechts der Ausschnitt über den zeitlichen Bereich von 2 bis 12 s/mm². In gestrichelten Linien sind die jeweiligen Standardabweichungen angegeben.

Bei dem zweiten Kandidaten, der als neuartiger *blowing agent* identifiziert werden konnte, handelt es sich um das Nopylacetat. Bezogen auf die Übersicht der Zerfallstemperatur der *blowing agent* Kandidaten (Abb. 7.50) zerfällt Nopylacetat im mittleren Bereich bei Temperaturen zwischen 130 und 190 °C. Die Betrachtung der Verdunstungsprofile (Abb. 7.52) zeigt, dass ein Tropfen mit einem Nopylacetat-Gehalt von 5000 ppm schneller als ein vergleichbarer Tropfen ohne Additivierung oder mit 0.5 % AZDP verdunstet. Dieser Effekt ist sowohl signifikant als auch im Vergleich zu Experimenten bei denen Diethyloxalat verwendet wurde stärker ausgeprägt.

Wie bereits bei Versuchen mit ersten erfolgreichen *blowing agents* zu sehen war, wird die Verdunstung von Beginn an positiv beeinflusst. Signifikante Unterschiede in den Verdunstungsprofilen sind jedoch erst im späteren Verlauf der Verdunstung festzustellen. Die Divergenz zwischen den Kurven nimmt nach Durchschreiten eines Maximums jedoch wieder stetig ab.

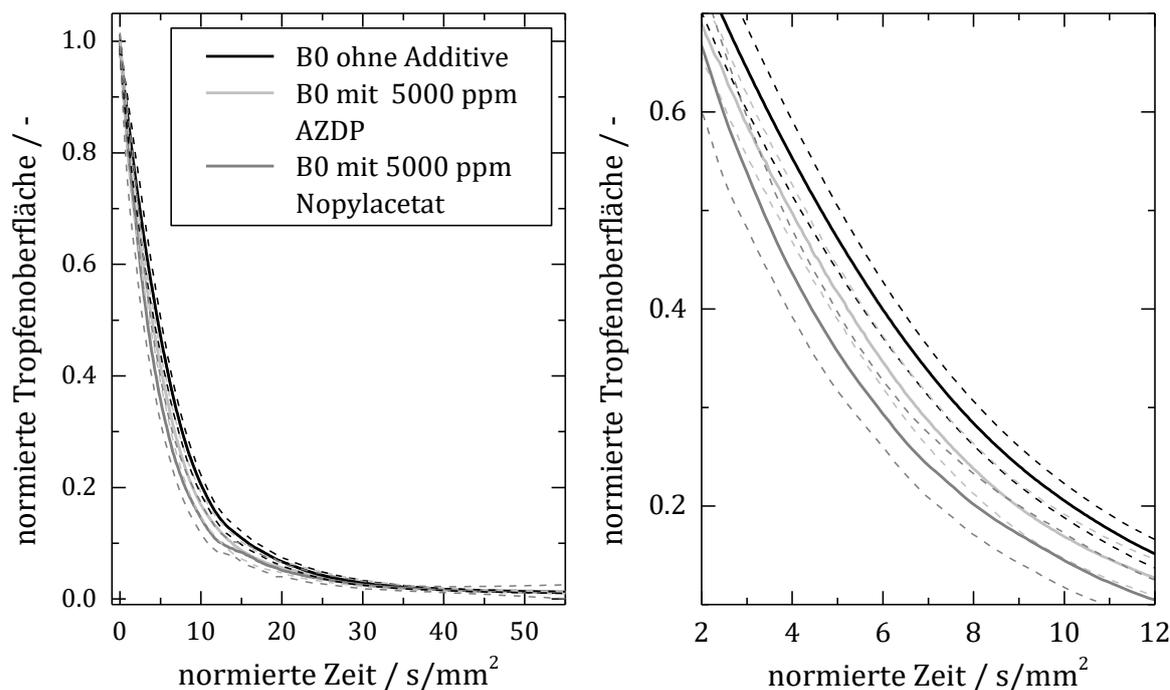


Abb. 7.52: Verdunstungskurven bei 230 °C von Diesel ohne FAME-Zusatz, mit einem Zusatz von 5000 ppm AZDP bzw. Nopylacetat. Links ist die Übersicht der gesamten Verdunstungskurve gezeigt, wohingegen die Darstellung rechts den Bereich der größten Beeinflussung der Verdunstung durch die Additive zeigt. In gestrichelten Linien sind die jeweiligen Standardabweichungen angegeben.

Dieses Verhalten ist bei dem Vergleich der Versuche, bei denen Diesel ohne Additivierung bzw. mit 5000 ppm Amylsalicylat untersucht wurde, besonders prägnant. Dieser *blowing agent* zerfällt bei Temperaturen von 149 bis 218 °C, also leicht höheren Temperaturen (~ 10 °C) im Vergleich zum Nopylacetat. Abb. 7.53 zeigt hierbei die Verdunstungskurven für nicht additivierten Diesel, Diesel mit 5000 ppm AZDP bzw. Amylsalicylat. Erneut zeigt dieser neuartige *blowing agent* eine effektivere positive Beeinflussung der Verdunstungsgeschwindigkeit von Dieselkraftstoff.

Dass Amylsalicylat effektiver als alle bisherigen Kandidaten und AZDP ist, kann zum einen an der Natur des *blowing agents* liegen oder daran, dass im Verlauf der Dieselverdunstung für dieses Additiv der optimale Temperaturbereich bzgl. der thermischen Zersetzung bei einer Umgebungstemperatur von 230 °C vorherrscht. Allerdings ist das Amylsalicylat bei den gegebenen Versuchsbedingungen nicht der effektivste *blowing agent*.

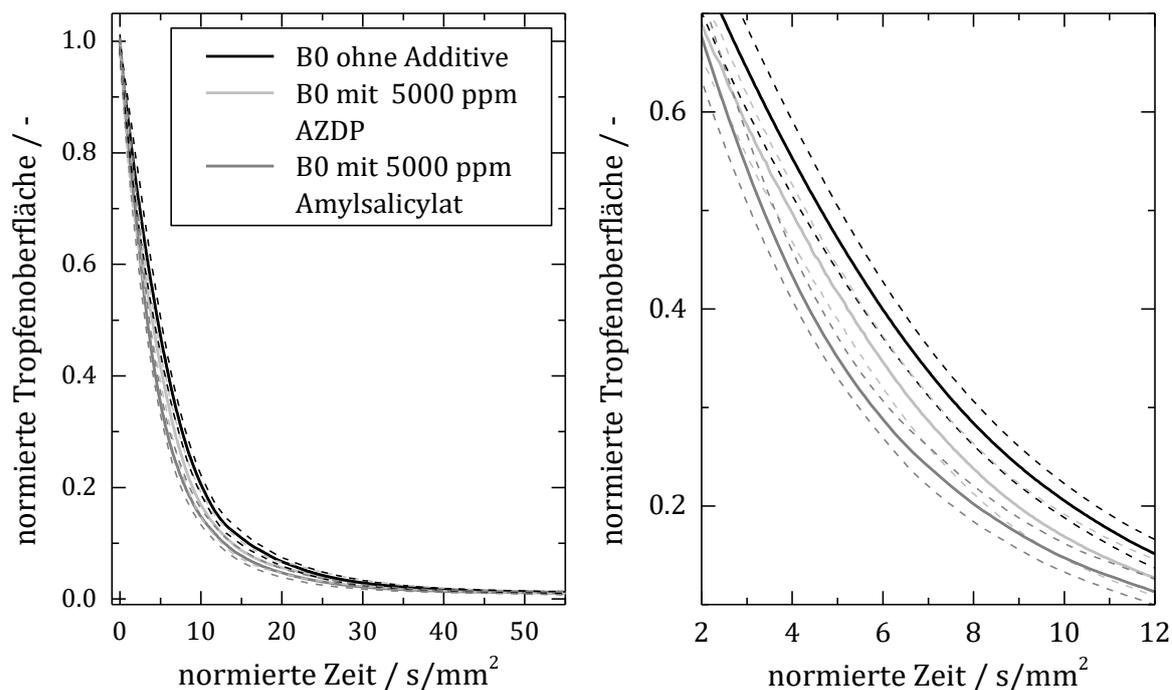


Abb. 7.53: Ergebnis der Einzeltropfenuntersuchung eines Gemischs aus B0 und 5000 ppm Amylsalicylat im Vergleich mit Messungen von Dieselkraftstoff B0 und entsprechenden Messungen mit 5000 ppm AZDP bei 230 °C.

Das Linalylacetat, das in einem Temperaturbereich von 104 bis 162 °C zerfällt, hat den größten Einfluss auf die Verdunstung des Dieseltropfens. Dieses Additiv beschleunigt die Verdunstung ausgeprägter, als alle anderen untersuchten *blowing agents*. Ein Vergleich der Verdunstungskurven von nicht additiviertem Diesel und entsprechendem Kraftstoff mit dem Zusatz von 5000 ppm Linalylacetat bzw. AZDP (Abb. 7.54) zeigt qualitativ die bereits mehrfach beschriebene positive Auswirkung eines *blowing agents* auf die Verdunstung eines Dieseltropfens.

Linalylacetat wird vorwiegend in Parfümen verwendet und ist eine Hauptkomponente von Lavendelöl.^[128] Daneben handelt es sich bei diesem *blowing agent* um eine s.g. *High Production Volume Chemical* (HPVC).^[129] Diese zeichnen sich durch eine Jahresproduktion von mehr als 1000 t aus. Aus diesem Grund wurde 2002 für diese Chemikalie ein Screening Information Dataset (SIDS) veröffentlicht, in dem zahlreiche Eigenschaften und sicherheitsrelevante Aspekte zusammengefasst sind.^[130] Bei diesem Additiv handelt es sich somit um eine gut erforschte Chemikalie mit einem entsprechend großen Markt. Neben der Tatsache, dass es sich beim Linalylacetat um den besten *blowing agent* bei einer Umgebungstemperatur von 230 °C und einem Gehalt von 0.5 % handelt, ist es gut verfügbar und zudem preislich deutlich günstiger (0.05 €/g) als die restlichen neuartigen *blowing agents*.^[131]

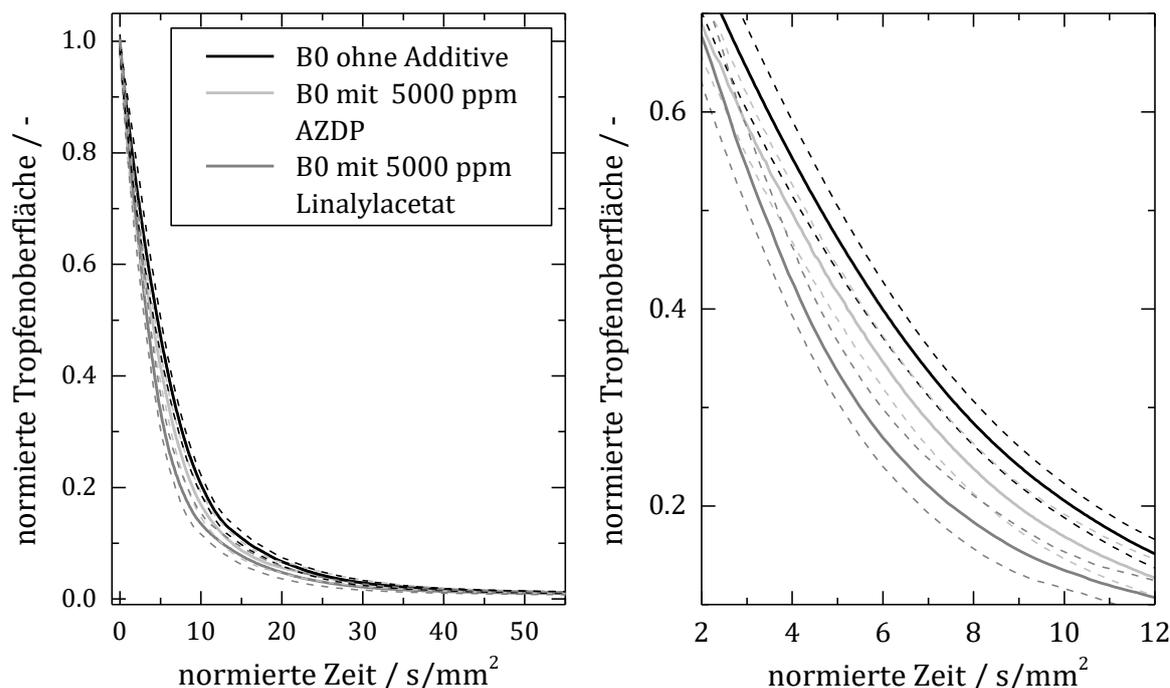


Abb. 7.54: Vergleich der Verdunstung bei 230 °C von B0, mit 5000 ppm AZDP bzw. Linalylacetat, wobei links eine Gesamtübersicht gezeigt wird und rechts der Ausschnitt über den zeitlichen Bereich von 2 bis 12 s/mm². In gestrichelten Linien sind die jeweiligen Standardabweichungen angegeben.

Eine simple Methode die Effektivität von *blowing agents* zu bewerten, ist die Auftragung der Differenz der Verdunstungskurven von Diesel ohne Additivierung und mit 5000 ppm des neuartigen *blowing agents*. Die Auftragung der Differenzen in Abb. 7.55 für die neuen Additive mit einer besseren Auswirkung auf die Dieselveerdunstung im Vergleich zum AZDP zeigt zum einen das zeitliche Wirkungsmaximum als auch den zeitlichen Wirkungsbereich. Die deutlich bessere Verdunstungsbeschleunigung des Linalylacetats im Vergleich zu den restlichen drei *blowing agents* wird hierbei besonders deutlich. Auffällig hierbei ist, dass bei einer normierten Zeit von (4.77 ± 0.351) s/mm² alle neuartigen *blowing agents* ihre maximale Wirkung aufweisen. Entsprechend der Versuche zur Bestimmung der Tropfentemperatur (Abb. 7.29) liegt die Temperatur im Tropfeninneren im Bereich der Wirkmaxima bei (180 ± 2) °C. Ein Vergleich mit den Zersetzungstemperaturen der Additive zeigt, dass bei einer solchen Tropfentemperatur jedes Additiv nahezu komplett thermisch zerfallen ist. Ausgehend von einem Tropfen mit einem Äquivalenzdurchmesser von 1 mm heizt sich der Tropfen somit binnen 4.77 s auf 180 °C auf. Eine solche extreme Heizrate führt zwangsläufig zu einer schnellen Zersetzung eines im Tropfen befindlichen *blowing agents*. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die neuartigen Additive bereits zu Beginn der Verdunstung zu einer Oberflächenvergrößerung führen, die eine nachgelagerte schnellere Verdunstung des Tropfens bewirkt.

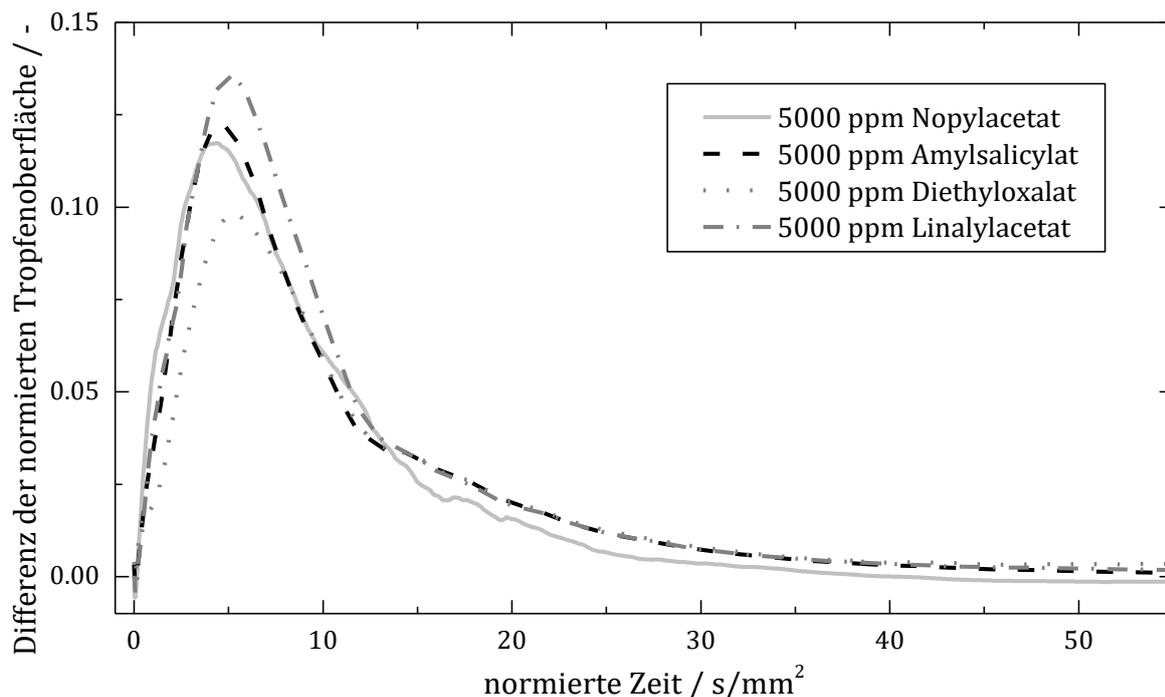


Abb. 7.55: Auftragung der Differenzen der Verdunstungsprofile von Diesel ohne Additivierung und mit 5000 ppm der neuartigen blowing agents Nopylacetat, Amylsalicylat, Diethyloxalat und Linalylacetat basierend auf Einzeltröpfchenexperimenten bei einer Umgebungstemperatur von 230 °C.

Die Suche nach neuartiger *blowing agents* auf Basis der chemischen Struktur des AZDPs sowie die Anwendung des entwickelten Testverfahrens zur Überprüfung der Wirksamkeit des jeweiligen Kandidaten verlief sehr erfolgreich. Aus ursprünglich 17 möglichen Substanzen konnten vier neue *blowing agents* gefunden werden, die im Vergleich zum AZDP die Dieseltropfenverdunstung effektiver beeinflussen. Zudem wurde mit dem Linalylacetat ein *blowing agent* entdeckt, welcher ein deutlich größeres Marktvolumen aufweist und zudem bedeutend günstiger gehandelt wird als das AZDP.

7.3 Verdunstungseigenschaften von Schmierstofftropfen

Als weiteres Mineralöl basiertes System wurden mithilfe der akustischen Levitation Basisöle für Motorenschmierstoffe hinsichtlich ihrer Verdunstungseigenschaften untersucht. Hauptaufgabe des Motoröls ist es, bei unterschiedlichsten Bedingungen Reibstellen im Motor vor Verschleiß und Korrosion zu schützen. Dabei haben die folgenden Eigenschaften die größte Auswirkung auf die Qualität und die Eignung als Motorenöl: Fließverhalten bei hohen und niedrigen Temperaturen und bei Schergefälle, Vermögen feste Fremdstoffe zu dispergieren, Reaktivität mit metallischen Oberflächen, Neutralisationsvermögen von sauren Produkten sowie das Abdichten und Kühlen.

Solch ein breites Anforderungs- bzw. Eigenschaftsprofil kann nicht allein vom Basisöl des späteren Schmierstoffs erfüllt werden. Aus diesem Grund kann bei speziellen Anwendungen die Additivierung 40 % des späteren Schmierstoffs ausmachen.^[132] Dennoch beeinflusst die Wahl des Basisöls maßgeblich die notwendige Additivierung und die Leistungsfähigkeit des Motoröls. Das ideale Basisöl sollte hierbei nicht verdunsten und gegen oxidative Prozesse unempfindlich sein.

Der bereits in Kapitel 5.4 vorgestellte NOACK-Test ermöglicht eine Kategorisierung von Basisölen in drei Klassen je nach Verdunstungs- und Verfärbungsgrad des Öls. Die hohe Messdauer des NOACK-Tests (mindestens 20 min) als auch mangelnde Möglichkeiten zum zeitlichen Verfolgen der Verdunstung sind entscheidende Nachteile. Die Untersuchung von levitierten Einzeltropfen bei den gleichen Umweltbedingungen wie beim NOACK-Test erfordern zum einen deutlich weniger Zeit (maximal 5 min) sowie Menge an Basisöl und zum anderen ist eine zeitliche Verfolgung der Verdunstung und der Farbveränderung infolge von Oxidation möglich.

Im Folgenden soll aufgezeigt werden, inwieweit Untersuchungen von akustisch levitierten Basisöltropfen mithilfe der Shadowgraphie herangezogen werden können, um auf Basis der Verdunstung des Tropfens eine Kategorisierung verschiedener Basisöle zu ermöglichen. Daneben wurden Versuche im Auflichtverfahren durchgeführt, um eine zeitliche Verfolgung der Farbveränderung zu erproben und oxidative Prozesse abzubilden.

7.3.1 Ermittlung der Verdunstungskinetik von Basisölen für Schmierstoffe

Für die Systeme wässriger Mannitollösung (Kapitel 7.1) und Dieselmotorkraftstoff (Kapitel 7.2) konnte bereits gezeigt werden, dass sich die akustische Levitation sehr gut dafür eignet, die Verdunstung solcher Systeme zu analysieren und die Auswirkung diverser Faktoren auf die Verdunstung zu quantifizieren.

Im Folgenden sollen die entwickelten Prozeduren zur Untersuchung der Verdunstungseigenschaften von Tropfen auf Basisöle für Schmierstoffe angewandt werden. Hierfür sollen Basisöle verschiedener Qualität untersucht werden.

Entsprechend des *American Petroleum Institute* lassen sich Basisöle in fünf verschiedenen Kategorien einordnen. Pauschal bedeutet eine höhere Gruppe ein höheren Qualitätsstandard. Die Gruppen I bis III basieren auf Mineralölen bzw. gecrackten Ölen. Synthetische Öle auf der Basis von Poly- α -olefinen werden der Gruppe 4 und alle restlichen synthetischen Basisöle der Gruppe V zugeordnet.^[133] Auf Grund der Eigenschaftsprofile wurde sich im Rahmen dieser Arbeit auf die Gruppe II und III konzentriert.

Aus der Gruppe II wurden die Basisöle Agip SN 90 und Motiva Star 4 untersucht. Die Basisöle Yubase 4 und GTL 4 wurden als Vertreter der Gruppe III analysiert. Es wurde sich in Anlehnung an die Untersuchungen von Dieselkraftstoff für eine manuelle Platzierung des Tropfens im Ultraschallfeld entschieden. Nach der ASTM D5800 Norm, die den NOACK-Test definiert, wurde die Umgebungstemperatur auf 250 °C festgesetzt. Für jedes Basisöl wurden 20 Einzeltropfen verdunstet und mithilfe der Shadowgraphie die Tropfengröße über die Zeit untersucht.

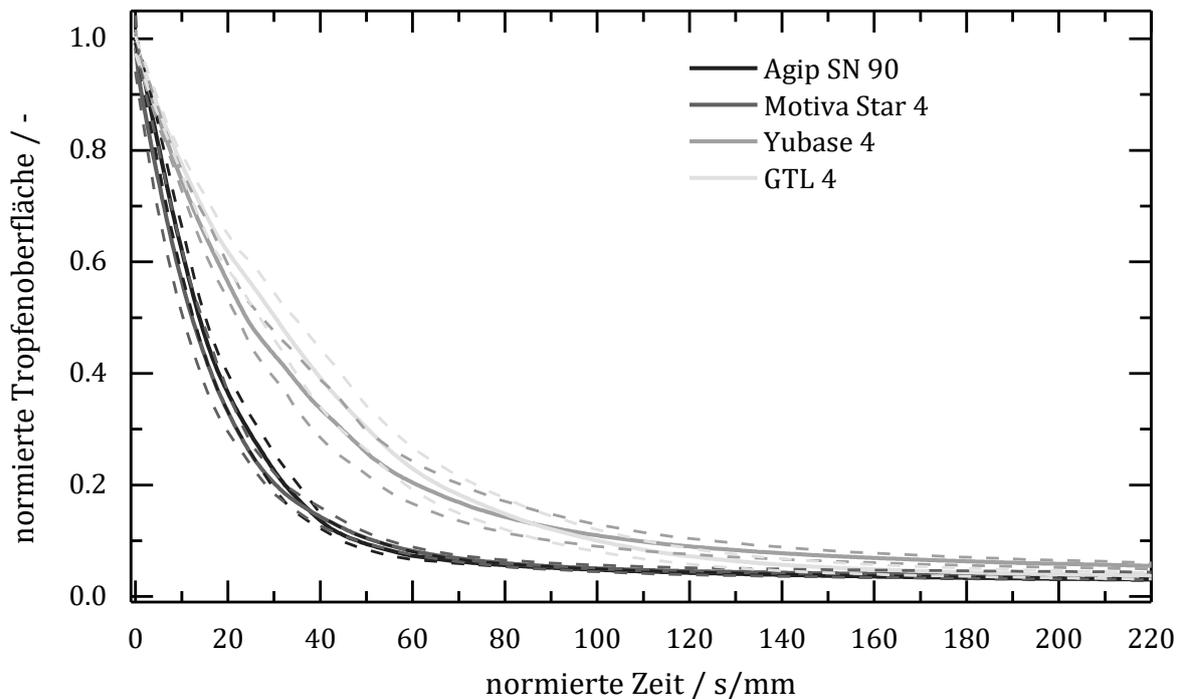


Abb. 7.56: Graphische Auftragung der Verdunstungskurven für die Basisöle Agip SN 90, Motiva Star 4, Yubase 4 und GTL 4 bei einer Trocknungstemperatur von 250 °C. Dargestellt ist je ein Versuchssatz ohne Additivierung. In gestrichelten Linien ist zusätzlich die Standardabweichung der 20 zugrunde liegenden Experimente dargestellt.

Die Verdunstungskurven (Abb. 7.56) zeigen zum einen die starken Unterschiede im Verdunstungsverhalten von den Basisölen der Gruppe II (Agip SN90, Motiva Star 4) und III (Yubase 4, GTL 4). So verdunsteten die Basisöle der Gruppe II (90 % der initialen Tropfenoberfläche nach im Schnitt 49.8 s/mm² abgebaut) deutlich schneller als die Vertreter der Gruppe III (90 % der initialen Tropfenoberfläche nach im Schnitt 104 s/mm² abgebaut).

Somit benötigen die Gruppe III Basisöle doppelt so viel Zeit ehe 90 % der initialen Tropfenoberfläche abgebaut sind. Zudem zeigt der Vergleich der Verdunstungskurven ebenfalls, dass die Gruppe II Basisöle nicht restlos verdunsten. Im Verdunstungsverhalten des Agip SN 90 und des Motiva Star 4 gibt es keine signifikanten Unterschiede. Ein Vergleich des Yubase 4 mit dem GTL 4 zeigt, dass das GTL 4 anfänglich langsamer verdunstet und erst gegen Ende der Versuche (140 s/mm^2) schneller bzw. noch immer verdunstet. Die schwer bzw. nicht verdunstenden Komponenten in den Basisölen können die Unterschiede bzgl. der finalen Tropfengröße erklären. Inwiefern diese Komponenten im Laufe der Verdunstung auf Grund oxidativer Prozesse gebildet werden oder bereits anfänglich im Tropfen vorhanden sind, lässt sich mit Hilfe der Shadowgraphie nicht herausfinden. Bereits das Ergebnis eines allgemeinen NOACK-Tests für verschiedene Basisöle (Abb. 5.3) zeigt einen deutlichen Unterschied hinsichtlich der Farbe nach Abschluss der Untersuchung. Eine Möglichkeit während der Verdunstung von Einzeltropfen ebenfalls die Änderungen in der Farbe festzustellen, ist die Beobachtung des Tropfens mit einer Farbkamera im Auflichtverfahren analog zu GRIESING.^[4]

7.3.2 Untersuchung der Oxidation von Basisölen unter Verwendung des Auflichtverfahrens

In Kapitel 6.4.2 wurde bereits gezeigt, wie Aufnahmen der Farbkamera genutzt werden können, um Verfärbungen eines verdunstenden Tropfens zu visualisieren. Bei der Qualitätsbewertung von Basisölen stellt die Stabilität gegenüber oxidativen Prozessen ein Hauptkriterium dar. Ein Indikator für solche Prozesse bei Basisölen kann eine stetige Verfärbung sein.

Inwieweit das Beobachten eines Basisöltropfens im Auflichtverfahren und mittels einer Farbkamera dazu geeignet ist, die Qualität eines Basisöls zu beurteilen, soll anhand eines beispielhaften Vergleichs von zwei Basisölen verschiedener Gruppen aufgezeigt werden. Als Basisöl der Gruppe II wurde das Agip SN 90 (Abb. 7.57) untersucht und als Öl der Gruppe III das GTL 4 (Abb. 7.58). Beide Tropfen haben ähnliche initiale Tropfenradien von etwa 1.5 mm und wurden bei einer Umgebungstemperatur von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ akustisch levitiert.

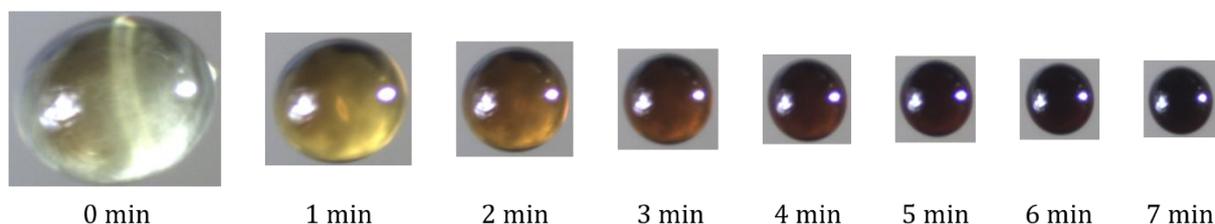


Abb. 7.57: Bildserie über sieben Minuten eines Tropfens bestehend aus dem Basisöl Agip SN 90. Gezeigt ist der Tropfen in Intervallen von einer Minute.

Das Basisöl Agip SN 90 zeigt bereits eine leichte initiale Gelbfärbung. Diese Verfärbung nimmt mit der Zeit rasch zu. Bereits nach der zweiten Minute ist der Tropfen bernsteinfarben. Im Anschluss verdunstet der Tropfen weit weniger stark als zuvor und färbt sich ab Minute fünf der Beobachtung schwarz. Diese starke Schwarzfärbung beruht in Teilen in der Aufkonzentrierung des initial gelblichen Basisöls, jedoch in größerem Ausmaß auf chemischen Reaktionen oxidativer Natur.

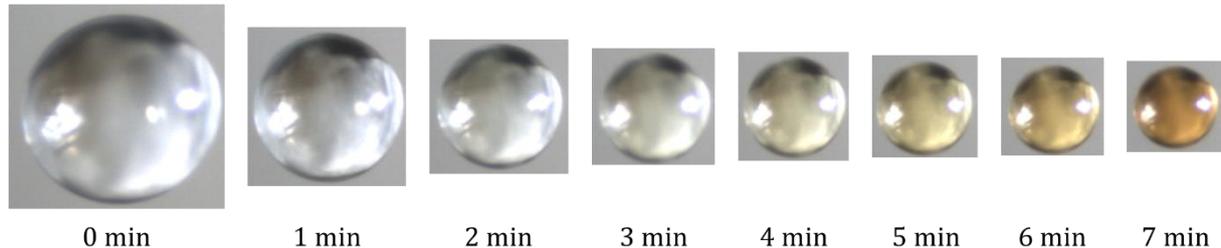


Abb. 7.58: Farbaufnahmen eines verdunstenden Tropfens bestehend aus GTL 4 über sieben Minuten. Die Tropfenentwicklung ist in einem Intervall von einer Minute gezeigt.

Das zu Beginn nahezu wasserklare GTL 4 färbt sich ebenfalls stetig mit der Zeit bernsteinfarben. Die Verfärbung ist bei weitem jedoch nicht so ausgeprägt wie beim Agip SN 90. Daneben verdunstet der GTL 4-Tropfen augenscheinlich deutlich langsamer als das Basisöl der Gruppe 2. Auf Basis der Bilder aus Abb. 7.58 kann davon ausgegangen werden, dass die oxidativen Prozesse, die zu einer Verfärbung führen, ebenfalls beim Gruppe III Basisöl vorkommen, diese jedoch erst später und nicht so ausgeprägt auftreten.

Der Vergleich der Farbaufnahmen beider Basisöle bei einer Temperatur von 250 °C zeigt eindrucksvoll, dass es sich beim GTL 4 um ein qualitativ höherwertiges Basisöl handelt als beim Agip SN 90. Daneben zeigen die Bildserien aus Abb. 7.57 und Abb. 7.58, dass neben der Verdunstung, ebenfalls Farbveränderungen eines Tropfens aufgezeichnet werden können. Beide Aspekte zusammengenommen können als Qualitätskriterium für Basisöle verwendet werden. Die vorgestellte Methode erlaubt zudem erstmalig, die Verfärbung von Basisöltropfen zu verfolgen und zeitgleich Aussagen über die Verdunstungskinetik zu treffen.

8 Ausblick

Die Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden verdeutlichen, dass die akustische Levitation in Verbindung mit verschiedenen Untersuchungsmethoden, wie bspw. der Shadowgraphie und der Raman-Spektroskopie, ideal für die Untersuchung von Multikomponenten-Tropfen geeignet ist. Basierend auf den Schlussfolgerungen und Resultaten dieser Arbeit werden im Folgenden unterteilt nach den verschiedenen Themengebieten Vorschläge aufgezeigt, welche zu einem noch besseren Verständnis der Prozesse führen können, die in der Umgebung, innerhalb des Tropfens und an der Grenzfläche zwischen Umgebung und Tropfeninneren stattfinden.

Bzgl. der Untersuchungen der Verdunstung und Kristallisation mannitolhaltiger Tropfen sind Vergleichsmessungen an einem anwendungsnahen Sprühturm naheliegend. Hierzu könnte der bestehende statistische Versuchsplan herangezogen und auf Basis dieses Versuchsplans die Ergebnisse, die mithilfe des akustischen Levitators erzielt wurden, validiert werden. Daneben könnte der statistische Versuchsplan erweitert werden, um ein verbessertes Verständnis der Morphologieumwandlung des Mannitols im Laufe der Trocknung zu generieren. Ein besonderes Augenmerk sollte hierbei auf die Wechselwirkung von Luftfeuchtigkeit und Temperatur gelegt werden.

Die Methodik zur Aufklärung der Mannitolkristallisation und deren Unterbindung bzw. Verzögerung in einem Tropfen, ließe sich ohne größeren Aufwand auf weitere für die Sprühtrocknung interessante System übertragen. So stellt Laktose ein weiteres Trägersystem dar, dass in Trockenpulverinhalatoren eingesetzt wird. Insbesondere bei wässrigen Laktosetropfen ist das Auftreten von amorphen als auch kristallinen Struktur während der Trocknung zu erwarten. Ob und wie es zur Ausbildung von kristallinen Phasen kommt, könnte mit dem bestehenden experimentellen Aufbau sehr gut untersucht werden. Insbesondere die Verwendung der Raman-Spektroskopie zur Verfolgung der Kristallisation und zur Differenzierung zwischen den Laktosemodifikationen wäre sinnvoll und eine probate Analysemethode, welches die gängige Verfolgung der Trocknung und Kristallisation mit der Shadowgraphie ergänzt.

Bei der Untersuchung und Identifikation von *blowing agents* für Dieselkraftstoff konnte ein Beitrag zur Weiterentwicklung und Effizienzsteigerung der Verdunstung von Kraftstoffen geleistet werden. Inwieweit sich die *blowing agents* im realen Verbrennungsmotor bewähren, gilt es noch zu testen. Nachdem erste Struktur-Wirkungs-Zusammenhänge entdeckt und beschrieben wurden, ist der nächste logische Schritt die gezielte Suche neuer *blowing agents* auf Basis der Struktur der bereits bekannten Additive. Eine weitere Möglichkeit, die Verdunstung von Dieseltropfen zu beschleunigen, könnte die Kombination verschiedener *blowing agents* sein, die bei verschiedenen Temperaturen ihr Wirkungsmaximum aufzeigen. Ein optimales Ergebnis einer solchen Kombination könnte eine Beschleunigung der Verdunstung über die komplette Lebensdauer eines Dieseltropfens sein.

Die Zersetzung der *blowing agents* könnte zudem mit einer spektroskopischen Methode, wie bspw. der Raman-Spektroskopie eingehender untersucht und so aufgeklärt werden, wie die Zersetzungsreaktion in Lösung abläuft.

Als weitere mineralölbasierte Flüssigkeiten wurden Basisöle für Schmierstoffe analysiert. Erste Versuche konnten bereits zeigen, dass die farbliche Veränderung eines Basisöltropfens sehr gut zu verfolgen ist. Der nächste Schritt in der Analyse solcher levitierten Tropfen wäre es, neben der Größe zusätzlich die Färbung über die Lebensdauer bzw. die Verdunstung automatisiert aufzuzeichnen und auszuwerten. So könnte neben der Verdunstung ebenfalls die Oxidation der Basisöle untersucht werden. Die bereits durchgeführten Studien an vier Ölen (Agip SN90, Motiva Star 4, Yubase 4 und GTL 4) könnten zudem auf weitere Basisöle wie beispielsweise das Yubase 4 Plus ausgeweitet werden. Da für eine Oxidation eines Tropfens zum einen Sauerstoff und zum anderen die Temperatur eine bedeutende Rolle spielen, ist es zudem sinnvoll, Basisöltropfen in anderen Atmosphären (bspw. Stickstoff-Atmosphäre) und anderen Temperaturbereichen (<200 °C) zu untersuchen. Um eine Oxidation des Basisöls im Tropfen zu verfolgen, wäre eine Möglichkeit der Einsatz spektroskopischer Analyseverfahren. Insbesondere die IR- und Raman-Spektroskopie eignen sich für diesen Zweck, da beide Methoden sehr sensitiv in Bezug auf Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen sind, welche unter anderem vermehrt während Oxidationsprozessen gebildet werden.

9 Literaturverzeichnis

- [1] U. Fritsching, *Process-Spray Functional Particles Produced in Spray Processes*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [2] J. Laackmann, *Aufbau und Automatisierung einer Versuchsapparatur zur Untersuchung der radikalischen Polymerisation in akustisch levitierten Einzeltropfen am Beispiel von N-Vinyl-2-pyrrolidon*, Universität Hamburg, **2014**.
- [3] R. Sedelmayer, *Untersuchung der radikalischen Polymerisation von N-Vinyl-2-pyrrolidon in akustisch levitierten Einzeltropfen*, Berlin : Wissenschaft & Technik Verlag, Berlin, **2016**.
- [4] M. Griesing, *Untersuchung der Trocknungskinetik und Strukturausbildung von Vinylacetat-Ethylen-Copolymerdispersionen in akustisch levitierten Einzeltropfen*, Universität Hamburg, **2015**.
- [5] S. Biedasek, M. Abboud, H.-U. Moritz, A. Stammer, *Online-Analysis on Acoustically Levitated Droplets*, *Macromol. Symp.* **2007**, 259, 390–396.
- [6] L. Cepelyte, *Aufbau und Optimierung einer akustischen Falle und experimentelle Untersuchungen an einem reaktiven schwebenden Einzeltropfen mittels optischer Online-Messmethoden*, **2010**.
- [7] H. Grosshans, M. Griesing, M. Mönckedieck, T. Hellwig, B. Walther, S. R. Gopireddy, R. Sedelmayer, W. Pauer, H. U. Moritz, N. A. Urbanetz, et al., *Numerical and experimental study of the drying of bi-component droplets under various drying conditions*, *Int. J. Heat Mass Transf.* **2016**, 96, 97–109.
- [8] H. Grosshans, M. Griesing, T. Hellwig, W. Pauer, H. U. Moritz, E. Gutheil, *A new model for the drying of mannitol-water droplets in hot air above the boiling temperature*, *Powder Technol.* **2016**, 297, 259–265.
- [9] M. Griesing, H. Grosshans, T. Hellwig, R. Sedelmayer, S. R. Gopireddy, W. Pauer, E. Gutheil, H. U. Moritz, *Influence of Air Humidity on the Particle Formation of Single Mannitol-Water Droplets during Drying*, *Chemie-Ingenieur-Technik* **2016**, 88, 929–936.
- [10] J. Cornel, P. Kidambi, M. Mazzotti, *Precipitation and transformation of the three polymorphs of d-mannitol*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 5854–5862.
- [11] S. N. Campbell Roberts, A. C. Williams, I. M. Grimsey, S. W. Booth, *Quantitative analysis of mannitol polymorphs. FT-Raman spectroscopy*, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2002**, 28, 1135–1147.
- [12] K. Reif, *Dieselmotor-Management*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2012**.
- [13] *Das Europäische Parlament, Verordnung 715/2007 des EU Parlamentes hins. der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen*, **2007**, 2006, 16.
- [14] U. Förstner, *Umweltschutztechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, Heidelberg, **2012**.
- [15] K. Schreiner, *Basiswissen Verbrennungsmotor*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2013**.
- [16] E. G. Giakoumis, C. D. Rakopoulos, A. M. Dimaratos, D. C. Rakopoulos, *Exhaust emissions of diesel engines operating under transient conditions with biodiesel fuel blends*, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, 38, 691–715.
- [17] ACEA; Alliance; AMA; JAMA, *World-wide fuel charter*, **2013**.

- [18] A. Prakash, Diesel fuel with improved ignition characteristics, **2017**, US20140230320A1.
- [19] C. L. Levesque, Diesel oil improvers, **1959**, US2877102 A.
- [20] K. Bücks, H. Müller, Über einige Beobachtungen an schwingenden Piezoquarzen und ihrem Schallfeld, *Zeitschrift für Phys.* **1933**, 75–86.
- [21] L. V. King, On the Acoustic Radiation Pressure on Spheres, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1934**, 147, 212–240.
- [22] R. C. Gauthier, S. Wallace, Optical levitation of spheres: analytical development and numerical computations of the force equations, *J. Opt. Soc. Am. B* **1995**, 12, 1680.
- [23] P.-F. Paradis, T. Ishikawa, S. Yoda, Electrostatic Levitation Research and Development at JAXA: Past and Present Activities in Thermophysics, *Int. J. Thermophys.* **2005**, 26, 1031–1049.
- [24] M. V Berry, a K. Geim, Of flying frogs and levitrons, *Eur. J. Phys.* **1997**, 18, 307–313.
- [25] J. K. R. Weber, S. Krishnan, P. C. Nordine, The use of containerless processing in researching reactive materials, *JOM* **1991**, 43, 8–14.
- [26] BOROSA Acoustic Levitation GmbH, kommerzieller Levitator von Borosa, can be found under <http://borosa.de/product/> (21.02.2018).
- [27] W. a. Oran, L. H. Berge, H. W. Parker, Parametric study of an acoustic levitation system, *Rev. Sci. Instrum.* **1980**, 51, 626.
- [28] B. Povh, E. Soergel, *Anschauliche Physik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [29] R. Sedelmayer, Diplomarbeit: Experimentelle Untersuchungen zur Anströmung levitierter Einzeltropfen (unveröffentlicht), Universität Hamburg, **2010**.
- [30] J. Laackmann, Diplomarbeit: Morphologiebildung akustisch levitierter Partikel (unveröffentlicht), Universität Hamburg, **2010**.
- [31] E. Lierke, Akustische Positionierung-Ein umfassender Überblick über Grundlagen und Anwendungen, *Acustica* **1996**, 82, 220–237.
- [32] a. L. Yarin, G. Brenn, O. Kastner, D. Rensink, C. Tropea, Evaporation of acoustically levitated droplets, *J. Fluid Mech.* **1999**, 399, 151–204.
- [33] Z. L. Yan, W. J. Xie, B. Wei, Vortex flow in acoustically levitated drops, *Phys. Lett. A* **2011**, 375, 3306–3309.
- [34] a. L. Yarin, M. Pfaffenlehner, C. Tropea, On the acoustic levitation of droplets, *J. Fluid Mech.* **1998**, 356, 65–91.
- [35] D. Rensink, Verdunstung akustisch levitierter schwingender Tropfen aus homogenen und heterogenen Medien, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), **2004**.
- [36] E. H. Trinh, J. Robey, A. Arce, M. Gaspar, Experimental Studies in Fluid Mechanics and Materials Science Using Acoustic Levitation, *MRS Proc.* **2011**, 87, 57.
- [37] M. Mezhericher, a. Levy, I. Borde, Theoretical Drying Model of Single Droplets Containing Insoluble or Dissolved Solids, *Dry. Technol.* **2007**, 25, 1025–1032.
- [38] D. Christen, Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik, *Handb. Unternehmensorganisation* **2009**, DOI 10.1007/b138137.

- [39] A. Fick, V. On liquid diffusion, *Philos. Mag. Ser. 4* **1855**, *10*, 30–39.
- [40] W. K. Lewis, W. G. Whitman, Principles of Gas Absorption., *Ind. Eng. Chem.* **1924**, *16*, 1215–1220.
- [41] D. Foresti, M. Nabavi, M. Klingauf, A. Ferrari, D. Poulidakos, Acoustophoretic contactless transport and handling of matter in air., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 12549–54.
- [42] D. Foresti, M. Nabavi, D. Poulidakos, Contactless transport of matter in the first five resonance modes of a line-focused acoustic manipulator., *J. Acoust. Soc. Am.* **2012**, *131*, 1029–38.
- [43] Y. Ochiai, T. Hoshi, J. Rekimoto, Three-dimensional mid-air acoustic manipulation by ultrasonic phased arrays., *PLoS One* **2014**, *9*, e97590.
- [44] N. Bjelobrk, D. Foresti, M. Dorrestijn, M. Nabavi, D. Poulidakos, Contactless transport of acoustically levitated particles, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 161904.
- [45] S. Santesson, J. Johansson, L. S. Taylor, I. Levander, S. Fox, M. Sepaniak, S. Nilsson, Airborne chemistry coupled to Raman spectroscopy., *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2177–80.
- [46] B. R. Wood, P. Heraud, S. Stojkovic, D. Morrison, J. Beardall, D. McNaughton, A portable Raman acoustic levitation spectroscopic system for the identification and environmental monitoring of algal cells., *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 4955–61.
- [47] S. Rehder, J. X. Wu, J. Laackmann, H.-U. Moritz, J. Rantanen, T. Rades, C. S. Leopold, A case study of real-time monitoring of solid-state phase transformations in acoustically levitated particles using near infrared and Raman spectroscopy., *Eur. J. Pharm. Sci.* **2013**, *48*, 97–103.
- [48] J. Leiterer, M. Grabolle, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Ziegler, T. Nann, U. Panne, Acoustically levitated droplets: a contactless sampling method for fluorescence studies., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2008**, *1130*, 78–84.
- [49] J. Leiterer, F. Emmerling, J. Radnik, U. Bentrup, A. Brückner, Flying droplets as model system for spray drying—An in situ synchrotron X-ray scattering study on complex oxides catalyst precursors, *Catal. Today* **2010**, *155*, 326–330.
- [50] J. Leiterer, F. Delissen, F. Emmerling, a F. Thünemann, U. Panne, Structure analysis using acoustically levitated droplets., *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391*, 1221–8.
- [51] A. H. Halfar, Einfluss des Stoff- und Wärmetransports auf die Partikelstruktur bei der Sprühpolymerisation -Der akustische Levitator als Modellsystem-, **2016**.
- [52] a Biswas, R. G. Pinnick, J. G. Xie, T. E. Ruekgauer, R. L. Armstrong, Observations of stimulated Raman scattering and laser-induced breakdown in millimeter-sized droplets., *Opt. Lett.* **1992**, *17*, 1569–71.
- [53] a. Biswas, Solidification of acoustically levitated o-terphenyl crystals: a Raman study, *J. Cryst. Growth* **1995**, *147*, 155–164.
- [54] V. Sprynchak, C. Esen, G. Schweiger, Enhancement of Raman scattering by deformation of microparticles., *Opt. Lett.* **2003**, *28*, 221–3.
- [55] C. Esen, T. Weigel, V. Sprynchak, G. Schweiger, Raman spectroscopy on deformed droplets: theory and experiment, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2004**, *89*, 79–85.
- [56] R. Tuckermann, L. Puskar, M. Zavabeti, R. Sekine, D. McNaughton, Chemical analysis

- of acoustically levitated drops by Raman spectroscopy., *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *394*, 1433–41.
- [57] S. J. Brotton, R. I. Kaiser, Novel high-temperature and pressure-compatible ultrasonic levitator apparatus coupled to Raman and Fourier transform infrared spectrometers., *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, *84*, 055114.
- [58] S. Santesson, S. Nilsson, Airborne chemistry: acoustic levitation in chemical analysis., *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *378*, 1704–9.
- [59] J. Schenk, L. Tröbs, F. Emmerling, J. Kneipp, U. Panne, M. Albrecht, Simultaneous UV/Vis spectroscopy and surface enhanced Raman scattering of nanoparticle formation and aggregation in levitated droplets, *Anal. Methods* **2012**, *4*, 1252.
- [60] L. Puskar, R. Tuckermann, T. Frosch, J. Popp, V. Ly, D. McNaughton, B. R. Wood, Raman acoustic levitation spectroscopy of red blood cells and Plasmodium falciparum trophozoites., *Lab Chip* **2007**, *7*, 1125–31.
- [61] J. Quiño, T. Hellwig, M. Griesing, W. Pauer, H. U. Moritz, S. Will, A. Braeuer, One-dimensional Raman spectroscopy and shadowgraphy for the analysis of the evaporation behavior of acetone/water drops, *Int. J. Heat Mass Transf.* **2015**, *89*, 406–413.
- [62] W. Ranz, W. Marshall, Evaporation from drops, *Chem. Eng. Prog* **1952**, *48*.
- [63] D. H. Charlesworth, W. R. Marshall, Evaporation from drops containing dissolved solids, *AIChE J.* **1960**, *6*, 9–23.
- [64] P. S. Kuts, C. Strumillo, I. Zbicinski, Evaporation kinetics of single droplets containing dissolved biomass, *Dry. Technol.* **1996**, *14*, 2041–2060.
- [65] G. Brenn, T. Wiedemann, D. Rensink, O. Kastner, A. L. Yarin, Modelling and Experimental Investigation of the Morphology of Spray-Dried Particles, *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24*, 1113–1116.
- [66] B. Abramzon, W. A. Sirignano, Droplet vaporization model for spray combustion calculations, *Int. J. Heat Mass Transf.* **1989**, *32*, 1605–1618.
- [67] A. L. Yarin, G. Brenn, D. Rensink, Evaporation of acoustically levitated droplets of binary liquid mixtures, *Int. J. Heat Fluid Flow* **2002**, *23*, 471–486.
- [68] G. Brenn, L. J. Deviprasath, F. Durst, C. Fink, Evaporation of acoustically levitated multi-component liquid droplets, *Int. J. Heat Mass Transf.* **2007**, *50*, 5073–5086.
- [69] G. Brenn, Concentration fields in evaporating droplets, *Int. J. Heat Mass Transf.* **2005**, *48*, 395–402.
- [70] S. Gopireddy, E. Gutheil, Modeling and Simulation of Water Evaporation from a Droplet of Polyvinylpyrrolidone (PVP) Aqueous Solution, *ilasseurope.org* **2012**, 1–8.
- [71] W. Säckel, U. Nieken, Modellierung reaktiver Sprühtrocknungsprozesse am Beispiel der Sprühpolymerisation, *Chemie Ing. Tech.* **2014**, *86*, 438–448.
- [72] H.-U. M. and E. G. Holger Grosshans, Matthias Griesing, Srikanth R. Gopireddy, Werner Pauer, Numerical and Experimental Study of the Evaporation and Solid Layer Formation of a Bi-Component Droplet Under Various Drying Conditions, in *ASME*, **2014**.
- [73] X. D. Chen, S. X. Q. Lin, Air drying of milk droplet under constant and time-dependent conditions, *AIChE J.* **2005**, *51*, 1790–1799.

- [74] S. X. Q. Lin, X. D. Chen, A Model for Drying of an Aqueous Lactose Droplet Using the Reaction Engineering Approach, *Dry. Technol.* **2006**, *24*, 1329–1334.
- [75] S. X. Q. Lin, X. D. Chen, The reaction engineering approach to modelling the cream and whey protein concentrate droplet drying, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2007**, *46*, 437–443.
- [76] M. Mezhericher, A. Levy, I. Borde, Modelling of particle breakage during drying, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2008**, *47*, 1404–1411.
- [77] K. C. Patel, X. D. Chen, S. X. Q. Lin, B. Adhikari, A composite reaction engineering approach to drying of aqueous droplets containing sucrose, maltodextrin (DE6) and their mixtures, *AIChE J.* **2009**, *55*, 217–231.
- [78] H. M. Berman, G. A. Jeffrey, R. D. Rosenstein, The crystal structures of the α' and β forms of D-mannitol, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1968**, *24*, 442–449.
- [79] C. E. Botez, P. W. Stephens, C. Nunes, R. Suryanarayanan, Crystal structure of anhydrous D-mannitol, *Powder Diffr.* **2003**, *18*, 214–218.
- [80] M. Mönckedieck, Particle-particle interactions between tailored mannitol carrier particles and drug particles for inhalation, Universität Kiel, **2016**.
- [81] M. J. Telko, A. J. Hickey, Dry powder inhaler formulation., *Respir. Care* **2005**, *50*, 1209–1227.
- [82] E. M. Littringer, A. Mescher, S. Eckhard, H. Schröttner, C. Langes, M. Fries, U. Griesser, P. Walzel, N. A. Urbanetz, Spray Drying of Mannitol as a Drug Carrier—The Impact of Process Parameters on Product Properties, *Dry. Technol.* **2012**, *30*, 114–124.
- [83] F. R. Fronczek, H. N. Kamel, M. Slattery, Three polymorphs (α , β , and δ) of D-mannitol at 100 K, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59*, o567–o570.
- [84] U. Seiffert, S. Pischinger, Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2013**.
- [85] D. S. Orrin, B. W. Coles, Effects of Engine Oil Composition on Oil Consumption, **1971**.
- [86] F. E. Didot, E. Green, R. H. Johnson, Volatility and Oil Consumption of SAE 5W-30 Engine Oil, in *SAE Int. J. ...*, **1987**.
- [87] ASTM International, Standard Test Method for Evaporation Loss of Lubricating Oils by the Noack Method, **1999**, 1–5.
- [88] ASTM D6375, Standard Test Method for Evaporation Loss of Lubricating Oils by Thermogravimetric Analyzer (TGA) Noack Method, **2011**.
- [89] W. Kaiser, Kunststoffchemie für Ingenieure, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2011**.
- [90] J. Banhart, Manufacturing Routes for very low specific, **2000**.
- [91] D. L. Wong, Redoxinitiierte Polymerisation von (teilneutralisierter) Acrylsäure und Natriumacrylat im akustisch levitierten Einzeltropfen, **2016**.
- [92] Owiz GmbH, Präzisions-Lineartische Datenblatt, Staufen i. Br., **2016**.
- [93] Auer Kunststofftechnik GmbH & Co. KG, Polytetrafluorethylen-Werkstoffdatenblatt, **2016**.
- [94] F. Bernhard, Handbuch der Technischen Temperaturmessung, Springer Berlin

- Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [95] Humidity Calculator, zu finden unter <http://www.humcal.com/index.php>.
- [96] A. Zoubir, Raman Imaging, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [97] R. Tuckermann, S. Bauerecker, B. Neidhart, Schwebende Tröpfchen: Levitation in Ultraschallfeldern, *Phys. unserer Zeit* **2001**, *32*, 69–75.
- [98] E. Wulsten, G. Lee, Surface temperature of acoustically levitated water microdroplets measured using infra-red thermography, *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 5420–5424.
- [99] J. Sloth, S. Kiil, A. D. Jensen, S. K. Andersen, K. Jørgensen, H. Schiffter, G. Lee, Model based analysis of the drying of a single solution droplet in an ultrasonic levitator, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 2701–2709.
- [100] M. SALTSMARCH, T. P. LABUZA, INFLUENCE OF RELATIVE HUMIDITY ON THE PHYSICOCHEMICAL STATE OF LACTOSE IN SPRAY-DRIED SWEET WHEY POWDERS, *J. Food Sci.* **1980**, *45*, 1231–1236.
- [101] P. Fäldt, B. Bergenståhl, Changes in Surface Composition of Spray-Dried Food Powders due to Lactose Crystallization, *LWT - Food Sci. Technol.* **1996**, *29*, 438–446.
- [102] T. Peng, S. Lin, B. Niu, X. Wang, Y. Huang, X. Zhang, G. Li, X. Pan, C. Wu, Influence of physical properties of carrier on the performance of dry powder inhalers, *Acta Pharm. Sin. B* **2016**, *6*, 308–318.
- [103] M. W. Woo, N. Fu, F. T. Moo, X. D. Chen, Unveiling the Mechanism of in situ Crystallization in the Spray Drying of Sugars, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 11791–11802.
- [104] N. Fu, M. W. Woo, F. T. Moo, X. D. Chen, Microcrystallization of lactose during droplet drying and its effect on the property of the dried particle, *Chem. Eng. Res. Des.* **2012**, *90*, 138–149.
- [105] L. S. Ferreira, J. O. Trierweiler, Modeling and simulation of the polymeric nanocapsule formation process, *IFAC Proc. Vol.* **2009**, *7*, 405–410.
- [106] B. O'Sullivan, B. Glennon, Application of in situ FBRM and ATR-FTIR to the monitoring of the polymorphic transformation of D-mannitol, *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 884–889.
- [107] A. Burger, J.-O. O. Henck, S. Hetz, J. M. Rollinger, A. A. Weissnicht, H. Stöttner, Energy/temperature diagram and compression behavior of the polymorphs of D-mannitol, *J. Pharm. Sci.* **2000**, *89*, 457–68.
- [108] G. S. Kell, Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0° to 150°C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale, *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*, 97–105.
- [109] WolframAlpha, density mannitol at 35 °C, zu finden unter <https://www.wolframalpha.com/input/?i=density+mannitol+at+35+%25C2%25B0C> (03.09.2017).
- [110] S. H. Yalkowsky, Y. He, P. Jain, Handbook Of Aqueous Solubility Data, **2010**.
- [111] J. W. Mullin, Crystallization, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2001**.
- [112] W. Ostwald, Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper, *Zeitschrift*

- für Phys. Chemie* **1897**, 22, 289–330.
- [113] H. A. Miers, F. Isaac, XLVII. The refractive indices of crystallising solutions, with especial reference to the passage from the metastable to the labile condition, *J. Chem. Soc., Trans.* **1906**, 89, 413–454.
- [114] J. Río, Solubility and Phase Transitions in Batch and Laminar-Flow Tubular Crystallizers, **2004**.
- [115] A. Bensouissi, B. Roge, M. Mathlouthi, Effect of conformation and water interactions of sucrose, maltitol, mannitol and xylitol on their metastable zone width and ease of nucleation, *Food Chem.* **2010**, 122, 443–446.
- [116] R. Diesel, Arbeitsverfahren und Ausführung für Verbrennungsmaschinen, **1892**, DE 67 207 A.
- [117] M. Ribeiro, A. C. Pinto, C. M. Quintella, G. O. Rocha, L. S. G. Teixeira, L. N. Guarieiro, C. Rangel, C. C. Veloso, M. J. C. Rezende, R. Serpa, et al., The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels : A Review Nu, **2007**, 2433–2445.
- [118] EU, Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG, *Amtsblatt der Eur. Gemeinschaften* **2009**, L, 16–62.
- [119] DIN EN 590 - **2014**, DIN Norm EN 590: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren, .
- [120] Bundesministerium der Finanzen, Bekanntmachung über das Inkrafttreten des Artikels 2 Nummer 2 Buchstabe a Doppelbuchstabe cc , Buchstabe b Doppelbuchstabe aa und des Artikels 2 Nummer 3 des Gesetzes zur Änderung der Förderung von Biokraftstoffen, **2009**.
- [121] Gesetz zur Änderung der Förderung von Biokraftstoffen, **2009**.
- [122] W. Hollemann, A.F., Lehrbuch für Anorganische Chemie, De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [123] D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, A. Heintz, Experimental Vapor Pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 7303–7306.
- [124] Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, Kraftstoffverbrauch von Pkw und Kombi in Millionen Litern, **2017**.
- [125] T. Tsunoda, Y. Yamamiya, S. Itô, 1,1'-(azodicarbonyl)dipiperidine-tributylphosphine, a new reagent system for mitsunobu reaction, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1639–1642.
- [126] Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Preis von AZDP bei Sigma Aldrich, zu finden unter <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=10465-81-3&interface=CASNo.&N=0&mode=matchpartialmax&lang=de®ion=DE&focus=product>, (14.07.2017).
- [127] Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Preis von AZDP bei Alfa Aesar, zu finden unter <https://www.alfa.com/en/catalog/H27719/> (14.07.2017).
- [128] K.-G. Fahlbusch, F.-J. Hammerschmidt, J. Panten, W. Pickenhagen, D. Schatkowski, K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, Flavors and Fragrances, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2003**.

-
- [129] OECD, The 2007 OECD List of High Production Volume Chemicals, **2009**.
- [130] OECD, SIDS Initial Assessment Report for Linalyl Acetate, **2002**.
- [131] S.-A. C. GmbH, Preis von Linalylacetat bei Sigma Aldrich, zu finden unter <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w263605?lang=en®ion=GB>, (02.05.**2018**).
- [132] U. J. Möller, J. Nassar, Schmierstoffe Im Betrieb, **2002**.
- [133] American Petroleum Institute, Annex E- API Base Oil Interchangeability guidelines for passenger car motor oils and diesel engine oils, *API Handbooks* **2015**, 1–13.

10 Anhang

10.1 Chemikalienverzeichnis

Chemikalie	Gefahren- piktogramme/ Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
1,1'- (Azodicarbonyl)dipiperidine	 Achtung	315-319- 335	261- 305+351+338
1,1'-Azobis(N,N-dimethylfor- mamid)	Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.		
1-Ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate	 Achtung	317-412	273-280
5-Dimethylamino-2- (2-pyridylazo)phenol	Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.		
Aceton	 Gefahr	225-319- 336-EUH066	210-261-281- 301+310-331
Amylsalicylat	 Achtung	315-411	273-391-501
Anthranilsäuremethylester	 Achtung	315-319	280- 605+351+338
Aquamat	 -	411	273-391-501
Benzylazid	 Achtung	351-373	281

Dibenzoyloxalat	Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.		
Dibutyloxalat	 Gefahr	315-317- 318-335	261-280- 305+351+338
Diesekraftstoff	 Gefahr	226-304- 332-315- 351-373- 411	210-260-273- 280- 301+310+331
Diethylazodicarboxylat	 Achtung	302-312- 315-319- 335	261-305+352- 305+351+338- 321-405-501
Diethyloxalat	 Achtung	302-319	305+351+338
Di-tert-butylloxalat	 Achtung	315-319	305+351+338
Ethanol	 Gefahr	225-302- 371	210-260
Isoamylsalicylat	Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.		
Linalylacetat	 Achtung	315-319- 411	305+351+338
Mannitol	Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.		
Polyvinylpyrrolidon	Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.		

VAZ055	  Gefahr	242-302	261- 305+351+338
VAZ067	  Gefahr	242-302	-
VAZ088	  Gefahr	242-315- 319-335	261- 305+351+338

10.2 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Prinzips der akustischen Levitation. a) Die levitierte Probe im Ultraschall befindet sich zwischen Sonotrode und Reflektor, die einen Abstand von einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge des Ultraschalls voneinander haben, in einem Druckknoten, wobei die Druckverteilung in b) dargestellt ist. Zudem zeigt c) die Schallschnelle und d) die axial wirkenden Kräfte. 14
- Abb. 4.2: Visualisierung der akustischen Strömung in der Nähe eines levitierten Tropfens.^[35]..... 15
- Abb. 4.3: Vereinfachte Darstellung des Stoff- und Wärmetransport an einem sphärischen Tropfen nach MEZHERICHER. Über den Wärmestrom Q wird Wärme in den Tropfen und dem Massen- bzw Verdunstungsstrom m Masse aus dem Tropfen transportiert.^[37] 16
- Abb. 4.4: Orts- und zeitabhängige Entwicklung der Konzentration einer Komponente nach der analytischen Lösung des zweiten FICKSchen Gesetz.^[38] 18
- Abb. 4.5: Verlauf der Konzentration beim Stoffdurchgang durch die Phasengrenzfläche zwischen zwei Phasen entsprechend der Zweifilmtheorie.^[38]..... 20
- Abb. 5.1: Radiale Zusammensetzungsprofile für zwei Tropfen mit anfänglichem Stoffmengenanteil des Acetons von 23 % (rechts) und 70 % (links) zu verschiedenen Zeitpunkten nach Einbringung.^[61]..... 24
- Abb. 5.2: a) Raman-Spektren der einzelnen Modifikationen des D-Mannitol b) mit den dazugehörigen Kristallstrukturen.^[10,83] 27
- Abb. 5.3: Ergebnis eines NOACK-Test für vier verschiedene Öle. Die Öle sind aufsteigend in ihrer Qualität aufgestellt. Ein qualitativ höherwertigeres Öl zeigt eine geringere Flüchtigkeit und eine geringere Verfärbung. 28
- Abb. 5.4: Nach dem vereinfacht Grundprinzip kommt es zu einem thermischer Zerfall eines organischen blowing agents und führt zur Bildung von kleinen Gasbläschen im Kraftstofftropfen wodurch die Tropfenoberfläche entsprechend vergrößert wird. 29
- Abb. 6.1: Schematische Zeichnung des von SEDELMAYER entwickelten Levitators inkl. Schnittdarstellung der Prozesskammer. Gezeigt ist das Kernstück des experimentellen Aufbaus ohne Regelungstechnik und dem bildgebenden Verfahren. Eine Erläuterung der einzelnen Komponenten ist dem umgebenden Text zu entnehmen.^[3] 31
- Abb. 6.2: Schematische Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus. Gegenüber SEDELMAYER wurde die Öffnung zur Tropfeneinbringung mit einem Saphirglasfenster (inkl. kleine Öffnung für die Tropfeneinbringung) verschlossen, sodass online die Ramanspektroskopie angewendet werden konnte..... 32
- Abb. 6.3: Schematische Darstellung des modifizierten Gasstrombefeuchters. Der aktiv gekühlte Kopf des Befeuchters wurde nicht modifiziert. Am Boden des Befeuchters wurde eine Grafit-Dichtung eingesetzt. 33
- Abb. 6.4: a) Größenvergleich einer verwendeten Kapillare aus Glas zur manuellen Einbringung flüssiger Proben.^[4] b) Beispielhafte Einbringung eines Wassertropfens unter Zuhilfenahme einer Kapillare binnen 2 s..... 34
- Abb. 6.5: Schattenbilder vom Aufbau eines Tropfen an der Spitze des Thermoelement unter Zuhilfenahme des *droplet on demand* Systems. Die Größe des Tropfens beträgt nach fünf Sekunden 500 μm 34
- Abb. 6.6: a) Das Thermoelement wurde durch die multifunktionale Reflektoröffnung

- zwischen Reflektor und Sonotrode platziert. b) Im Anschluss wurde auf der Spitze des Thermoelements ein Tropfen platziert und hiervon ein Schattenbild aufgenommen..... 36
- Abb. 6.7: Exemplarische Temperaturprofile für die Verdunstung eines Wassertropfens und eines Dieseltropfen an der Spitze eines Thermoelements bei einer Trocknungstemperatur von 230 °C..... 37
- Abb. 6.8: Schematische Darstellung des Wärmeeintrags des Thermoelements in den Tropfen mit den wichtigsten Größen (links) und den daraus resultierenden Temperatur(Verteilungen) für den Tropfen (Tr) und dem Thermoelement (TE) im Gleichgewichtszustand (rechts).^[3]..... 39
- Abb. 6.9: Statistischer Versuchsplan zur Untersuchung der Auswirkung des Thermoelements, der Trocknungstemperatur und des Gasstroms durch die Prozesskammer auf die Verdunstungskinetik von Wasser. Für jeden Versuchspunkt wurde die Verdunstungsgeschwindigkeit von Wasser mit und ohne Einsatz des Thermoelements und die Tropfentemperatur je fünf Mal ermittelt..... 41
- Abb. 6.10: Graphische Darstellung der Modelle aus Gl. 6.2 und Gl. 6.3 mit einem Sicherheitsintervall von 95 %, das jeweils in gestrichelter Linie darstellt ist...42
- Abb. 6.11: Graphische Auftragung des Modells für die Tropfentemperatur in Abhängigkeit der Temperatur mit dem 95 %igen Sicherheitsintervall in gestrichelten Linien. Zusätzlich ist vergleichend die theoretisch berechnete KGT dargestellt..... 42
- Abb. 6.12: Raman-Spektren eines wässrigen Mannitolropfens vor Anwendung der Vorbehandlung (links oben) und nach erfolgreicher Datenvorbehandlung (rechts oben). Für den späteren Partikel sind ebenfalls die Spektren in Rohform (links unten) und nach der Vorbehandlung (rechts unten) gezeigt.46
- Abb. 6.13: Bildserie von Schattenaufnahme eines Wassertropfens, der über die Zeit verdunstet und kleiner wird. Die Trocknungstemperatur lag bei 30 °C und der initiale Äquivalenzdurchmesser des Tropfens bei 965 µm..... 47
- Abb. 6.14: Geometrische Transformation eines oblaten Rotationsellipsoiden auf Basis der Haupt- und Nebenachse zu einer Kugel mit gleicher Oberfläche und einem entsprechenden Äquivalenzdurchmesser. 48
- Abb. 6.15: Zeitliche Entwicklung eines Tropfens mit einem initialen Durchmesser von 1889 µm (links) und der Normierung entsprechend dem D²-Gesetz..... 49
- Abb. 7.1: Die chemischen Strukturen von a) Mannitol, dem Zuckeralkohol von b) D-Mannose und dem alternativen Trägermaterial für Trockenpulverinhalatoren c) Lactose 52
- Abb. 7.2: Sprühgetrocknete Mannitolpartikel, die mit Salbutamolsulfat-Partikel beladen sind. a) sphärische Mannitolpartikel und b) Partikel mit tiefen Dellen in denen sich die Wirkstoffpartikel angesammelt haben.^[80]..... 53
- Abb. 7.3: Schematische Darstellung der Wirkweise eines Trockenpulverinhalators mit der Aerosolbildung und der infolge auftretenden Verteilung des Wirkstoffes in den Atemwegen.^[102]..... 53
- Abb. 7.4: Graphische Darstellung des Parameterraums des statistischen Versuchsplan zur Untersuchung der drei Faktoren Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Mannitolgehalt auf die Größen: Verdunstungsrate, normierter Zeitpunkt der Hüllbildung, normierte Partikelgröße, das Auftreten der verschiedenen Polymorphe des Mannitols und die initiale Tropfengröße..... 55
- Abb. 7.5: Exemplarischer Verlauf der zeitlichen Änderung des Äquivalentdurchmesser eines wässrigen Mannitolropfens. Nach Positionierung des Tropfens im Ultraschallfeld nimmt die Tropfengröße mit konstanter Verdunstungsrate bis

- zur Hüllbildung ab. Hiernach kann es je nach Trocknungsbedingungen zu einer Partikelexpansion kommen. 56
- Abb. 7.6: Auftragung des normierten quadratischen Durchmessers gegen die normierte Zeit für einen wässrigen Mannitoltröpfchen. Zusätzlich dargestellt ist eine lineare Regression des ersten Trocknungsabschnitts und die Hervorhebung des Zeitpunkts der Hüllbildung. 57
- Abb. 7.7: Konturdiagramm des Modells Gl. 7.1 zur Beschreibung der Verdunstungsrate von wässrigen Mannitoltröpfchen bei erhöhten Luftfeuchten in Abhängigkeit der Temperatur und Luftfeuchtigkeit. 58
- Abb. 7.8: Konturdiagramm für das Modell aus Gl. 7.2 zur Beschreibung der Dauer bis zur Hüllbildung von wässrigen Mannitoltröpfchen bei erhöhten Luftfeuchten in Abhängigkeit der Temperatur und Luftfeuchtigkeit für Gewichtsanteile des Mannitols von 5 (links) und 15 % (rechts). 60
- Abb. 7.9: Konturdiagramm der Modellgleichung aus Gl. 7.3 zur Beschreibung der relativen Größe des Protopartikels nach Abschluss des ersten Trocknungsabschnitts für wässrigen Mannitoltröpfchen für einen Mannitolgehalt von 5 % (rechts) und 15 % (links) in Abhängigkeit der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit. 62
- Abb. 7.10: Konturdiagramm für das Modell aus Gl. 7.4 zur Beschreibung der Dauer bis zur Hüllbildung von wässrigen Mannitoltröpfchen bei erhöhten Luftfeuchten in Abhängigkeit der Temperatur und Luftfeuchtigkeit für Gewichtsanteile des Mannitols von 5 (links) und 15 % (rechts). 63
- Abb. 7.11: Qualitativer Vergleich der Trocknungsverlauf einer wässrigen Mannitollösung mit einem Gewichtsanteil von 15 % Mannitol bei einer Trocknungstemperatur von 120 °C und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von a) 5 % und b) 15 %. 65
- Abb. 7.12: Beispielhaftes *solubility-supersolubility* Diagramm zur Erläuterung des Kristallisationsprozess und des thermodynamisch metastabilen Ostwald-Miers-Bereichs.^[111]..... 66
- Abb. 7.13: a) Ein Mannitoltröpfchen mit einem Feststoffanteil von 15 % zu Beginn des Experiments mit einer initialen Tropfengröße von 940 µm, der über die Zeit bei 100 °C und 1 % r.H. getrocknet wird. b) Ein Tropfen mit gleichen Feststoffanteil und Temperatur mit einer initialen Tropfengröße von 981 µm und einer r. H. von 15 % und c) der in Abb. b) gezeigte Tropfen am Ende der Trocknung nach dem Querschnitt..... 67
- Abb. 7.14: Entwicklung des Äquivalentdurchmesser mit der Zeit (links) und der Tropfentemperatur (rechts) für wässrige Mannitoltröpfchen mit einem initialen Mannitolgehalt von 15 % bei einer relativen Luftfeuchte von 1 bzw. 15 %.... 68
- Abb. 7.15: Vergleich der Raman Spektren von einem nicht kristallisierenden Tropfen und einer Mannitolschmelze. 69
- Abb. 7.16: Ausschnitt aus den Raman Spektren aus der Abb. 7.15 für den Wellenzahlbereich von 1150 bis 950 cm⁻¹. In diesem Bereich ist ein signifikanter Unterschied zwischen den Spektren zu beobachten..... 69
- Abb. 7.17: Zeitlicher Verlauf der Spektren für Trocknung eines wässrigen Mannitoltröpfchens bei 100 °C und einer relativen Luftfeuchte von 15 % bei dem es zu keiner Kristallisierung nach Abschluss des ersten Trocknungsabschnitts kommt. 70
- Abb. 7.18: Mit Hilfe der MCR-ALS berechneten Spektren. Der Algorithmus hat ein Spektrum ermittelt, das dem von wässrigen Mannitol entspricht und ein Spektrum, das Wasser zugewiesen werden kann. 71
- Abb. 7.19: Zeitlicher Konzentrationsverlauf für Wasser und wässrigem Mannitol, der

- Unterzuhilfenahme des MCR-ALS-Algorithmus berechnet wurde. Daneben ist die normierte Tropfenoberfläche dargestellt. 72
- Abb. 7.20: Zeitlicher Verlauf der Spektren für Trocknung eines wässrigen Mannitoltropfens bei 100 °C und einer relativen Luftfeuchte von unter 1 % bei dem es zu einer Kristallisierung kommt. 73
- Abb. 7.21: Der MCR-ALS-Algorithmus hat Spektren berechnet die. wässrigem Mannitol, Wasser und kristallisiertem Mannitol zugewiesen werden konnten. 73
- Abb. 7.22: Zeitliche Konzentrationsverläufe für wässriges Mannitol, Wasser und kristallinem Mannitol, die Unterzuhilfenahme des MCR-ALS-Algorithmus berechnet wurden. Zusätzlich ist die normierte Tropfenoberfläche über die Zeit dargestellt. 74
- Abb. 7.23: Zeitliche Entwicklung der Raman Spektren für die Trocknung eines wässrigen Mannitoltropfens bei 100 °C, 15 r.H. und einem initialen Mannitolgehalt von 7 %. Die Spektren zeigen den Übergang von wässrigem Mannitol zum α D-Mannitol und abschließend zum β Polymorph. 76
- Abb. 7.24: Zeitliche Entwicklung der Raman Spektren für die Trocknung eines wässrigen Mannitoltropfens bei 80 °C, 5 r.H. und einem initialen Mannitolgehalt von 15 %. Die Spektren zeigen den Übergang von wässrigem Mannitol zum β D-Mannitol und abschließend zum γ Polymorph. 77
- Abb. 7.25: Konturdiagramm für das Modell aus Gl. 7.5 zur Beschreibung des Anteils an β D-Mannitol am getrockneten bei erhöhten Luftfeuchten in Abhängigkeit der Gewichtsanteile des Mannitols und Luftfeuchtigkeit für Temperaturen von 80 (links) und 120 °C(rechts). 78
- Abb. 7.26: Typische Fettsäureester, die bei der säurekatalysierten Umesterung von Rapsöl anfallen. Gezeigt als Beispiele sind α -Linolensäuremethylester (a), Linolsäuremethylester (b) und Ölsäuremethylester (b). 80
- Abb. 7.27: Verdunstungsprofile von FAME- und Dieseltropfen ohne den Zusatz von Additiven. Beruhend auf zwanzig Einzelmessungen sind der jeweilige Mittelwert (durchgezogene Linien) und der Fehler in Form der einfachen Standardabweichung (gestrichelte Linie) dargestellt. 81
- Abb. 7.28: Zeitliche Entwicklung des normierten Tropfendurchmessers für einen reinen Dieseltropfen und einen Dieseltropfen mit einem FAME-Gewichtsanteil von 7 % inkl. des Fehlers in Form der einfachen Standardabweichung. 82
- Abb. 7.29: Entwicklung der Tropfentemperatur über die normierte Zeit bei einer konstanten Trocknungstemperatur von 230 °C für Tropfen aus reinem Diesel und solchen denen einen Massenanteil von 7 % FAME beigemischt wurden. Zusätzlich ist der Fehler in Form der einfachen Standardabweichung dargestellt. 83
- Abb. 7.30: Vergleich der Auswirkungen der Zündverbesserer 2-Ethylhexylnitrat und AZDP auf die Cetanzahl bei unterschiedlichen Gewichtsanteilen.^[18] 84
- Abb. 7.31: Angenommener Mechanismus für die thermische Zersetzung von AZDP in zwei Schritten. 85
- Abb. 7.32: Ergebnisse der TGA-Analyse, wobei der relative Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Temperatur analysiert wurde. Die Heizrate betrug hierbei 10 K/min unter einer Stickstoffatmosphäre. Die drei hervorgehobenen Punkte wurden zusätzlich IR-spektroskopisch untersucht. 86
- Abb. 7.33: Das Boudouard-Gleichgewicht beschreibt die reversible Reaktion von zwei Molekülen Kohlenstoffmonoxids zu Kohlenstoff und Kohlenstoffdioxid. 87
- Abb. 7.34: IR Spektrum der Zersetzungsprodukte von AZDP bei einer Temperatur von 210 °C. 87

- Abb. 7.35: IR-Spektren der Gase, die bei der Zersetzung des AZDPs freigesetzt werden. Gezeigt sind die Spektren bei einer Temperatur von 250 und 275 °C und einer Heizrate von 10 K/min..... 88
- Abb. 7.36: Visualisierung der Expansion eines Tropfens ($d = 1.50 \text{ mm}$), dem 1000 ppm des *blowing agents* AZDP zugegeben wurden. Zusätzlich angegeben ist die Veränderung des Tropfendurchmessers, der Oberfläche und des Volumens. 89
- Abb. 7.37: Zeitliche Entwicklung der normierten Tropfenoberfläche für einen Tropfen bestehend aus Wasser und der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-methansulfonat im Verhältnis 1 zu 1 und dem Zusatz von einem Massenanteil von 1 % AZDP. Hervorgehoben sind zudem für die Verdunstung bzw. AZDP-Zersetzung drei entscheidende Punkte. 90
- Abb. 7.38: Schattenbilder aus dem zeitlichen Verlauf der normierten Tropfenoberfläche aus Abb. 7.37. Die Bilder sind den drei hervorgehobenen Punkten zugeordnet. So entspricht a dem ersten, b dem zweiten und c dem dritten Punkt. 91
- Abb. 7.39: Analoge Schattenbilder zu Abb. 7.37. Auf Grund starken Gasentwicklung kommt es jedoch zum Zerplatzen des Tropfens. Der gebildete Nebel agglomeriert sich im Knotenpunkt auf Grund des Ultraschallfeldes erneut zu einem Tropfen. 91
- Abb. 7.40: Abhängigkeit der Tropfentemperatur eines Dieseltropfens von der Umgebungstemperatur. Der Fehler von mindestens 6.9 °C begründet sich in der manuellen Einbringung. 93
- Abb. 7.41: Graphische Auftragung der Verdunstungskurven für B0 (links) und B7 (rechts) bei einer Trocknungstemperatur von 230 C. Dargestellt ist je ein Versuchsset ohne Additivierung und eins mit dem Zusatz von 1000 ppm des *blowing agents* AZDP. In gestrichelten Linien ist zusätzlich die Standardabweichung der 20 zugrunde liegenden Experimente hervorgehoben. 94
- Abb. 7.42: Vergrößerte Auflösung der Verdunstung der schwersiedenden Dieselkomponenten von B0 und B7. Die Auftragung wurde analog zu Abb. 7.41 gewählt. Ein signifikanter Unterschied in der normierten Tropfenoberfläche ist gegen Ende des Versuchssets erkennbar. 95
- Abb. 7.43: Graphische Auftragung der Verdunstungskurven für B0 mit 5000 ppm AZDP bei einer Trocknungstemperatur von 230 °C. Der allgemeine Verdunstungsverlauf (links) ist ebenfalls in einer höheren Auflösung dargestellt (rechts). In gestrichelten Linien ist zusätzlich die Standardabweichung der 20 zugrunde liegenden Experimente hervorgehoben..... 96
- Abb. 7.44: Graphische Auftragung der Verdunstungskurven für B7 mit 0.5 % AZDP-Anteil bei einer Trocknungstemperatur von 230 °C. Der allgemeine Verdunstungsverlauf (links) ist ebenfalls in einer höheren Auflösung dargestellt (rechts). Die gestrichelten Linien sind hierbei die experimentelle Standardabweichung..... 97
- Abb. 7.45: Analoge Auftragung der Verdunstung von B0 mit dem Zusatz von 0.5 % AZDP zu Abb. 7.43, wobei eine Trocknungstemperatur von 250 °C gewählt wurde..98
- Abb. 7.46: Auftragung (in Anlehnung an Abb. 7.44) der Verdunstung von B7 mit dem Zusatz von 0.5 % AZDP bei einer Umgebungstemperatur von 250 °C..... 98
- Abb. 7.47: Chemische Strukturformel vom AZDP mit der Hervorhebung von funktionellen Gruppen, die für neuartige *blowing agents* von Interesse sind. Hervorgehoben ist die zentrale Azogruppe in einem durchgezogenen Rahmen und die benachbarten Carbonylgruppen in einem gestrichelten Rahmen. 99
- Abb. 7.48: Übersicht der 17 Kandidaten inkl. der Unterteilung in Stoffgruppen, die als

neue blowing agents in Betracht kommen.....	101
Abb. 7.49: Systematisches Testverfahren zur Identifizierung eines neuartigen <i>blowing agents</i>	102
Abb. 7.50: Übersicht der TGA-Analysen verschiedener neuartiger blowing agents im Vergleich mit AZDP. Mit den verschiedenen Substanzen wird ein breiter Temperaturbereich zugänglich, indem diese Additive ihre Wirkung als Zündverbesserer entfalten können.....	103
Abb. 7.51: Vergleich der Verdunstung bei 230 °C von Diesel ohne Zusätze, mit 5000 ppm AZDP bzw. Diethyloxalat, wobei links eine Gesamtübersicht gezeigt wird und rechts der Ausschnitt über den zeitlichen Bereich von 2 bis 12 s/mm ² . In gestrichelten Linien sind die jeweiligen Standardabweichungen angegeben.....	105
Abb. 7.52: Verdunstungskurven bei 230 °C von Diesel ohne FAME-Zusatz, mit einem Zusatz von 5000 ppm AZDP bzw. Nopylacetat. Links ist die Übersicht der gesamten Verdunstungskurve gezeigt, wohingegen die Darstellung rechts der Bereich der größten Beeinflussung der Verdunstung durch die Additive zeigt. In gestrichelten Linien sind die jeweiligen Standardabweichungen angegeben.....	106
Abb. 7.53: Ergebnis der Einzeltropfenuntersuchung eines Gemischs aus B0 und 5000 ppm Amylsalicylat im Vergleich mit Messungen von Dieselmotoren B0 und entsprechenden Messungen mit 5000 ppm AZDP bei 230 °C.....	107
Abb. 7.54: Vergleich der Verdunstung bei 230 °C von B0, mit 5000 ppm AZDP bzw. Linalylacetat, wobei links eine Gesamtübersicht gezeigt wird und rechts der Ausschnitt über den zeitlichen Bereich von 2 bis 12 s/mm ² . In gestrichelten Linien sind die jeweiligen Standardabweichungen angegeben.....	108
Abb. 7.55: Auftragung der Differenzen der Verdunstungsprofile von Diesel ohne Additivierung und mit 5000 ppm der neuartigen blowing agents Nopylacetat, Amylsalicylat, Diethyloxalat und Linalylacetat basierend auf Einzeltropfenexperimenten bei einer Umgebungstemperatur von 230 °C...109	109
Abb. 7.56: Graphische Auftragung der Verdunstungskurven für die Basisöle Agip SN 90 Motiva, Star 4, Yubase 4 und GTL 4 bei einer Trocknungstemperatur von 250 °C. Dargestellt ist je ein Versuchsset ohne Additivierung. In gestrichelten Linien ist zusätzlich die Standardabweichung der 20 zugrunde liegenden Experimente dargestellt.....	111
Abb. 7.57: Bildserie über sieben Minuten eines Tropfens bestehend aus dem Basisöl Agip SN 90. Gezeigt ist der Tropfen in Intervallen von einer Minute.....	112
Abb. 7.58: Farbaufnahmen eines verdunstenden Tropfens bestehend aus GTL 4 über sieben Minuten. Die Tropfenentwicklung ist in einem Intervall von einer Minute gezeigt.....	113

10.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 6.1:	Stützpunkte für die Basislinienkorrektur für die wässrige Mannitollösung.....	45
Tab. 6.2:	Minütlich Aufnahme der Verdunstung des Basisöls Agip SN 90 sowohl im Auflichtverfahren und in Farbe, als auch im Shadowgraphieverfahren.	50
Tab. 7.1:	Übersicht über signifikante Peaks im spektralen Bereich von 1150 bis 950 cm^{-1} für die α β und γ Form des Mannitols.	75
Tab. 7.2:	Überblick über verschiedene Additive für Dieselkraftstoff inkl. des Verwendungszweckes. ^[12,117]	79
Tab. 7.3:	Zuordnung der spektralen Signale des Spektrums aus Abb. 7.34.....	87
Tab. 7.4:	Übersicht über Stoffgruppen, die als potenzielle <i>blowing agents</i> eingesetzt werden können. Neben der Stoffgruppe sind funktionelle Gruppen aufgeführt.....	100
Tab. 11.1:	Versuchsplan für die Untersuchung der Trocknungskinetik von Wassertropfen ohne den Einsatz des Thermoelements. Aufgelistet sind sowohl die Versuchsbedingung als auch die Ergebnisse für die Zielgröße der Verdunstungsrate.....	139
Tab. 11.2:	Versuchsplan für die Untersuchung der Trocknungskinetik von Wassertropfen bei der Verwendung des Thermoelements. Aufgelistet sind sowohl die Versuchsbedingung als auch die Ergebnisse für die Zielgrößen der Verdunstungsrate und der Tropfentemperatur.....	140
Tab. 11.3:	Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung der Verdunstungsrate von Wassertropfen ohne Einsatz des Thermoelements für den Versuchsplan und den Ergebnissen aus Tab. 11.1.....	141
Tab. 11.4:	Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung der Verdunstungsrate von Wassertropfen unter Verwendung des Thermoelements für den Versuchsplan und den Ergebnissen aus Tab. 11.2.....	142
Tab. 11.5:	Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung der Temperatur von Wassertropfen unter Verwendung des Thermoelements für den Versuchsplan und den Ergebnissen aus Tab. 11.2.....	143
Tab. 11.6:	Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung der Verdunstungsrate von Wassertropfen ohne Einsatz des Thermoelements für den Versuchsplan und den Ergebnissen aus Tab. 11.1. Angegeben ist die Gleichung in codierten und tatsächlichen Termen.	144
Tab. 11.7:	Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung der Verdunstungsrate von Wassertropfen unter Verwendung des Thermoelements für den Versuchsplan und den Ergebnissen aus Tab. 11.1. Angegeben ist die Gleichung in codierten und tatsächlichen Termen.....	144
Tab. 11.8:	Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung der Tropfentemperatur für den Versuchsplan und den Ergebnissen aus Tab. 11.1. Angegeben ist die Gleichung in codierten und tatsächlichen Termen.....	145
Tab. 11.9:	Zusammenfassung der Versuchsbedingung für die 20 Versuchspunkte für die Untersuchung der wässrigen Mannitoltropfen.	146
Tab. 11.10:	Zusammenfassung der Zielgrößen des Versuchsplans (Tab. 11.9) für die Untersuchung der Trocknungskinetik. Es sind alle Daten, die für die Berechnung der relativen Zielgrößen nötig sind aufgeführt.....	147
Tab. 11.11:	Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung der Verdunstungsrate von wässrigen Mannitoltropfen für den Versuchsplan	

aus Tab. 11.9 und Ergebnissen aus Tab. 11.10.....	148
Tab. 11.12: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung der Zeit zwischen Tropfeneinbringung und dem Moment der Hüllbildung von wässrigen Mannitoltröpfchen für den Versuchsplan aus Tab. 11.9 und Ergebnissen aus Tab. 11.10.....	149
Tab. 11.13: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung des relativen Durchmessers des Protopartikels bei der Hüllbildung von wässrigen Mannitoltröpfchen für den Versuchsplan aus Tab. 11.9 und Ergebnissen aus Tab. 11.10.....	151
Tab. 11.14: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung des relativen Partikeldurchmessers von wässrigen Mannitoltröpfchen für den Versuchsplan aus Tab. 11.9 und Ergebnissen aus Tab. 11.10.	152
Tab. 11.15: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung der Verdunstungsrate von wässrigen Mannitoltröpfchen. Angegeben ist die Gleichung in codierten und tatsächlichen Termen.	154
Tab. 11.16: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung des relativen Durchmessers des Protopartikels bei der Hüllbildung wässrigen Mannitoltröpfchen. Angegeben sind die jeweiligen Gleichungen mit codierten und tatsächlichen Termen.	154
Tab. 11.17: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung der Dauer bis zur Ausbildung einer Hülle für wässrige Mannitoltröpfchen.....	155
Tab. 11.18: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung der relativen Endgrößen des Partikels für wässrige Mannitoltröpfchen.	155
Tab. 11.19: Zusammenfassung der Zielgrößen des Versuchsplans (Tab. 11.9) für die Untersuchung der Polymorphie. Angegeben sind die realtiven Gehälter der Polymorphe je Auftreten in Partikel einer Messreihe. Die unterschiedlichen Wertungen begründen sich experimentell. Nicht jeder Versuch resultierte in einen raman spektroskopisch untersuchbaren Partikel.....	156
Tab. 11.20: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung des Gehalts des β D-Mannitol von getrockneten Partikel aufbauend auf den Versuchsplan aus Tab. 11.9 und Ergebnissen aus Tab. 11.19.	157
Tab. 11.21: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung des Gehalts des γ D-Mannitol von getrockneten Partikel aufbauend auf den Versuchsplan aus Tab. 11.9 und Ergebnissen aus Tab. 11.19.	159
Tab. 11.22: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung des Gehalts des β D-Mannitol von getrockneten Partikel.	161
Tab. 11.23: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung des Gehalts des γ D-Mannitol von getrockneten Partikel.	161

10.4 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ALS	engl. <i>alternating least squares</i>
ANOVA	Engl. <i>analysis of variance</i> , Varianzanalyse
AZDP	1,1'-(Azodicarbonyl)dipiperidin
B0	nicht additiver Diesel
B7	Diesel mit einem Massenanteil von 7 % FAME
CCD	engl. <i>charge-coupled device</i> , ladungsgekoppeltes Bauelement
COPD	chronischen ob-struktiven Lungenerkrankungen
DoE	<i>Design of experiment</i>
ESA	<i>European Space Agency</i>
FAME	Fettsäuremethylester
IR	Infrarot
KGT	Kühlgrenztemperatur
Laser	engl. <i>light amplification by stimulated emission of radiation</i> , Licht-Verstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung
MCR	engl. <i>multivariate curve resolution</i>
MLR	Multiple lineare Regression
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NCO	<i>non-contact optic</i>
NIR	Nahinfrarot
PCA	engl. <i>principal component analysis</i> , Hauptkomponentenanalyse
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PVP	Polyvinylpyrrolidon

r. H.	engl. <i>relative humidity</i> , relative Luftfeuchte
SFG	SAVITZKY-GOLAY-Filter
Tab.	Tabelle
TGA	thermogravimetrischer Analyse

10.5 Symbolverzeichnis

E_{kin}	kinetische Energie	[J]
E_{pot}	potentielle Energie	[J]
F_{axial}	axiale Positionierungskraft	[N]
F_{radial}	radiale Positionierungskraft	[N]
I_{Anteil}	Integralanteil	-
K_{Hc}	Henry-Koeffizient	[mol L ⁻¹ Pa ⁻¹]
p_0	Referenzdruck	[Pa]
u_0	Geschwindigkeit der Ultraschallwelle	[m s ⁻¹]
ρ_s	spezifische Dichte	[kg m ⁻¹]
h	Abstand zwischen Sonotrode und Reflektor	[m]
β	Stoffübergangskoeffizient	[m s ⁻¹]
A	Oberfläche	[m ²]
B	Massentransportzahl	-
D	binärer Diffusionskoeffizient	[m ² s ⁻¹]
M	Molmasse	[kg mol ⁻¹]
N	Natürliche Zahl	-
\dot{Q}	Wärmestrom	[W]
R	ideale Gaskonstante	[kg m ² s ⁻² mol ⁻¹ K ⁻¹]
Sh	Sherwoodzahl	-
T	Temperatur	[°C]
V	Volumen	[m ³]

a	Hauptachse	[m]
b	Verdunstungsrate	[m ² s ⁻¹]
c	Nebenachse	[m]
c_i	Konzentration der Komponente i	[mol L ⁻¹]
d_0	Starttropfengröße	[m]
f	Frequenz	[Hz]
m	Masse	[kg]
\dot{m}	Massenstrom	[kg s ⁻¹]
p	Druck	[Pa]
r	Radius	[m]
rH	relative Feuchte	[%]
t	Zeit	[s]
v	Geschwindigkeit	[m s ⁻¹]
x	Stoffmengenanteil	-
δ	Grenzschichtdicke der inneren akustischen Strömung	[m]
λ	Wellenlänge	[m]
ρ	Dichte	[kg m ⁻³]
ω	Winkelgeschwindigkeit	[s ⁻¹]
ϵ	Exzentrizität	-
ϕ	Phasenverschiebung	-

10.6 Kenndaten der statistischen Versuchspläne

10.6.1 Charakterisierung der Auswirkung des Thermoelements auf die Verdunstungskinetik von Wassertropfen

Für die Untersuchung des Einflusses des Thermoelements in dem Temperaturbereich zwischen 40 und 230 °C und einem Gasstrom durch die Prozesskammer von 1 bis 6 L/min auf die Verdunstungskinetik von Wassertropfen wurde die Auswertung für zwei leicht verschiedene Versuchspläne angefertigt. Grund hierfür sind geringe Abweichung bei den eingestellten Temperaturen (max. ± 5 °C) während der Versuchsdurchführung.

Tab. 11.1: Versuchsplan für die Untersuchung der Trocknungskinetik von Wassertropfen ohne den Einsatz des Thermoelements. Aufgelistet sind sowohl die Versuchsbedingung als auch die Ergebnisse für die Zielgröße der Verdunstungsrate.

Run	Temperatur / °C	Gasstrom / L/min	Verdunstungsrate / $\mu\text{m}^2/\text{s}$
1	229.946	6	-55335.1
2	95.07	4.8	-22698.2
3	221.908	3.5	-63867.8
4	40.4283	1	-4900.17
5	135.294	6	-27684.8
6	170.9	2.3	-38854.4
7	44.3117	3.5	-7416.55
8	185.512	4.5	-45235.1
9	128.86	3.5	-25003.5
10	222.3	1	-58263.5
11	228.642	3.5	-62393.6
12	136.58	6	-24165.9
13	40.51	6	-4960.46
14	226.604	1	-60826.9
15	81.5	3.1	-12641.6
16	131.07	1	-28537.2
17	134.288	3.5	-26163.6
18	37.548	3.5	-5772.43
19	80.1275	1.8	-13962.4

Tab. 11.2: Versuchsplan für die Untersuchung der Trocknungskinetik von Wassertropfen bei der Verwendung des Thermoelements. Aufgelistet sind sowohl die Versuchsbedingung als auch die Ergebnisse für die Zielgrößen der Verdunstungsrate und der Tropfentemperatur.

Run	Temperatur / °C	Gasstrom / L/min	Verdunstungsrate / $\mu\text{m}^2/\text{s}$	Tropfentemperatur / °C
1	132.908	1	-28875	42.15
2	37.58	3.5	-4934.21	18.64
3	229.314	6	-67995.5	52.478
4	228.954	1	-58248.9	53.544
5	228.43	3.5	-60975.8	52
6	223.248	3.5	-60223.2	52.89
7	46.91	3.5	-7707.43	21.8975
8	131.702	3.5	-27380.3	39.74
9	130.832	3.5	-26096.1	38.712
10	183.438	4.8	-44337.7	47.936
11	139.693	6	-26633.2	40.2125
12	82.4475	1.8	-14455.5	32.002
13	42.1567	1	-5231.77	20.662
14	86.938	4.8	-15474.9	33.438
15	84.05	3.1	-14647.6	31.8475
16	216.062	1	-64606.6	53.544
17	139.404	6	-20786.5	39.48
18	40.61	6	-5476.02	18.02
19	174.098	2.3	-43837.3	45.228

Tab. 11.3: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung der Verdunstungsrate von Wassertropfen ohne Einsatz des Thermoelements für den Versuchsplan und den Ergebnissen aus Tab. 11.1.

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic model Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Model	7,79E+12	2	3,90E+12	469.52	6.21E-15	
A-Temperatur	6,96E+12	1	6,96E+12	838.67	2.99E-15	
A^2	1,19E+11	1	1,19E+11	14.34	0.0016	
Residual	1,33E+11	16	8,30E+09			
Cor Total	7,93E+12	18				
Std. Dev.	2880.90	R-Squared	0.9832			
Mean	-30983.33	Adj R-Squared	0.9812			
C.V. %	9.30	Pred R-Squared	0.9760			
PRESS	1.90E+08	Adeq Precision	49.062			
-2 Log Likelihood	353.36	BIC	362.19			
AICc	360.96					
Coefficient	Standard Estimate	95% CI	95% CI			
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF
Intercept	-26395.05	1	1036.14	-28591.58	-24198.53	1.05
A-Temperatur	-28701.59	1	991.09	-30802.59	-26600.58	1.05
A^2	-6536.49	1	1726.41	-10196.32	-2876.66	1.05

Tab. 11.4: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung der Verdunstungsrate von Wassertropfen unter Verwendung des Thermoelements für den Versuchsplan und den Ergebnissen aus Tab. 11.2.

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	
Model	9,09E+12	2	4,54E+12	400.68	5.00E-15	
A-Temperatur	7,95E+12	1	7,95E+12	701.23	2.92E-15	
A ²	2,00E+11	1	2,00E+11	17.67	0.0006	
Residual	1,93E+11	17	1,13E+10			
Cor Total	9,28E+12	19				
Std. Dev.	3,37E+03	R-Squared	9,79E-01			
Mean	-3,26E+04	Adj R-Squared	9,77E-01			
C.V. %	1,03E+01	Pred R-Squared	0.9712			
PRESS	2,67E+11	Adeq Precision	45.30			
-2 Log Likelihood	378.38	BIC	387.37			
AICc	385.88					
Coefficient	Standard	95% CI	95% CI			
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF
Intercept	-25865.14	1	1202.14	-28401.43	-23328.85	1.05
A-Temperatur	-30218.20	1	1141.14	-32625.79	-27810.61	1.05
A ²	-8644.76	1	2056.25	-12983.07	-4306.45	1.05

Tab. 11.5: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung der Temperatur von Wassertropfen unter Verwendung des Thermoelements für den Versuchsplan und den Ergebnissen aus Tab. 11.2.

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Model	2,68E+03	2	1,34E+03	668.25	3,84E-13	
A-Temperatur	2,67E+03	1	2,67E+03	1330.98	7,83E-14	
A^2	5,92E+01	1	5,92E+01	29.56	5,48E-02	
Residual	3,21E+01	16	2,00E+00			
Cor Total	2,71E+03	18				
Std. Dev.	1,42E+00	R-Squared	9,88E-01			
Mean	3,87E+01	Adj R-Squared	9,87E-01			
C.V. %	3,66E+00	Pred R-Squared	0.9839			
PRESS	4,36E+01	Adeq Precision	59.89			
-2 Log Likelihood	63.86	BIC	72.69			
AICc	71.46					
Coefficient	Standard	95% CI	95% CI			
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF
Intercept	39.80	1	0.51	38.72	40.89	1.05
A-Temperatur	17.89	1	0.49	16.85	18.93	1.05
A^2	-4.70	1	0.86	-6.53	-2.87	1.05

Tab. 11.6: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung der Verdunstungsrate von Wassertropfen ohne Einsatz des Thermoelements für den Versuchsplan und den Ergebnissen aus Tab. 11.1. Angegeben ist die Gleichung in codierten und tatsächlichen Termen.

Final Equation in Terms of Coded Factors:		
Verdunstungsrate ohne Thermoelement	=	
	-26395	
	-28702	* A
	-6536.5	* A ²
Final Equation in Terms of Actual Factors:		
Verdunstungsrate ohne Thermoelement	=	
	-129.66	
	-117.07	* Temperatur
	-0.65365	* Temperatur ²

Tab. 11.7: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung der Verdunstungsrate von Wassertropfen unter Verwendung des Thermoelements für den Versuchsplan und den Ergebnissen aus Tab. 11.1. Angegeben ist die Gleichung in codierten und tatsächlichen Termen.

Final Equation in Terms of Coded Factors:		
Verdunstungsrate mit Thermoelement	=	
	-25865	
	-30218	* A
	-8644.8	* A ²
Final Equation in Terms of Actual Factors:		
Verdunstungsrate mit Thermoelement	=	
	-1191.13	
	-77.4182	* Temperatur
	-0.864476	* Temperatur ²

Tab. 11.8: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung der Tropfentemperatur für den Versuchsplan und den Ergebnissen aus Tab. 11.1. Angegeben ist die Gleichung in codierten und tatsächlichen Termen.

Final Equation in Terms of Coded Factors:		
Tropfentemperatur	=	
		39.80243687
		17.89428181 * A
		-4.701599537 * A^2
Final Equation in Terms of Actual Factors:		
Tropfentemperatur	=	
		8.594167306
		0.301184406 * Temperatur
		-4.70E-04 * Temperatur^2

10.6.2 Trocknung wässriger Mannitollösung bei erhöhten Luftfeuchten

Tab. 11.9: Zusammenfassung der Versuchsbedingung für die 20 Versuchspunkte für die Untersuchung der wässrigen Mannitoltropfen.

Versuch	Temperatur / °C	relative Luftfeuchtigkeit / %	Mannitolgehalt / w%
1	104.06	8.795	15
2	118.11	14.84	15
3	93.999	5.123	10
4	81.050	14.64	5.0
5	118.44	11.53	5.0
6	79.987	8.488	10
7	117.35	5.443	5.0
8	99.631	10.24	7.0
9	117.51	5.583	11
10	97.480	16.06	10
11	82.189	4.974	15
12	78.803	10.52	10
13	93.265	5.667	5.0
14	79.374	9.428	9.0
15	116.97	8.334	15
16	77.872	16.61	15
17	97.037	11.11	15
18	96.607	11.28	6.0
19	109.79	15.46	5.0
20	102.05	17.15	10

Tab. 11.10: Zusammenfassung der Zielgrößen des Versuchsplans (Tab. 11.9) für die Untersuchung der Trocknungskinetik. Es sind alle Daten, die für die Berechnung der relativen Zielgrößen nötig sind aufgeführt.

Versuch	Verdunstungsrate / $\mu\text{m/s}$	Tropfendurchmesser bei der Hüllbildung / μm	relativer Tropfendurchmesser bei der Hüllbildung / -	Zeit bis zur Hüllbildung / $\text{s}/\mu\text{m}$	initialer Tropfendurchmesser / μm	Partikeldurchmesser / μm	normierter Partikeldurchmesser / -
1	-4320.88	829.439	0.557821	129.828	1486.93	1185.34	0.793523
2	-4312.68	642.269	0.560363	248.393	1146.17	676.354	0.592109
3	-4317.88	599.994	0.551924	159.539	1087.10	747.658	0.675093
4	-2686.93	484.627	0.405630	323.740	1194.75	531.290	0.44105
5	-5650.75	575.410	0.380772	170.716	1511.17	993.227	0.674029
6	-3034.47	675.797	0.531782	243.711	1270.82	685.078	0.542612
7	-5911.48	496.073	0.414718	155.045	1196.17	712.706	0.593813
8	-3666.27	436.026	0.464987	252.309	937.716	502.809	0.512883
9	-6085.62	609.069	0.533658	127.09	1141.31	1064.06	0.909274
10	-4440.88	540.414	0.459651	221.685	1175.70	593.772	0.497623
11	-2350.06	627.309	0.68769	231.593	912.197	722.066	0.758251
12	-2798.52	690.063	0.596936	230.768	1156.01	702.86	0.606578
13	-3953.41	444.459	0.425511	217.085	1044.53	503.079	0.486391
14	-3256.00	715.964	0.543327	238.872	1317.74	744.886	0.557455
15	-5234.22	780.316	0.601945	135.336	1296.32	1121.03	0.86268
16	-2747.26	678.170	0.620950	241.417	1092.15	798.896	0.726893
17	-3403.04	639.128	0.616730	197.127	1036.32	843.968	0.798324
18	-3887.26	457.389	0.440479	244.689	1038.39	538.680	0.508254
19	-4257.42	443.557	0.364564	243.142	1216.68	504.223	0.413351
20	-3971.69	632.589	0.523044	207.206	1247.54	800.780	0.639180

Tab. 11.11: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung der Verdunstungsrate von wässrigen Mannitoltröpfen für den Versuchsplan aus Tab. 11.9 und Ergebnissen aus Tab. 11.10.

ANOVA for Response Surface Reduced Linear model									
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]									
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F				
Model	1,87E+10	2	9,33E+09	44.34	1.8E-07				
A-temperature	1,75E+10	1	1,75E+10	82.95	6.0E-08				
B-rel humidity	7,61E+08	1	7,61E+08	3.62	0.0743				
Residual	3,58E+09	17	2,10E+08						
Cor Total	2,22E+10	19							
Std. Dev.	458.72	R-Squared	0.8391						
Mean	-4014.34	Adj R-Squared	0.8202						
C.V. %	Nov 43	Pred R-	0.7617						
PRESS	5.30E+06	Adeq Precision	17.51						
-2 Log Likelihood	298.64	BIC	307.63						
AICc	306.14								
Coefficient	Standard	95% CI	95% CI						
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF			
Intercept	-4166.55	1.00	104.39	-4386.79	-3946.31				
A-temperature	-1298.07	1.00	142.53	-1598.77	-997.36	1.00			
B-rel humidity	243.99	1.00	128.31	-26.73	514.71	1.00			

Tab. 11.12: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung der Zeit zwischen Tropfeneinbringung und dem Moment der Hüllbildung von wässrigen Mannitoltropfen für den Versuchsplan aus Tab. 11.9 und Ergebnissen aus Tab. 11.10.

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Model	39471.91	6	6578.65	9.28	4.453E-	4.453E-
A-temperature	21196.66	1	21196.66	29.91	1.077E-	1.077E-
B-rel humidity	10970.23	1	10970.23	15.48	1.711E+0	1.711E+0
C-mass fraction of mannitol	6243.17	1	6243.17	8.81	1.089E+0	1.089E+0
AB	2062.09	1	2062.09	2.91	1.118E+0	1.118E+0
AC	1982.34	1	1982.34	2.80	1.183E+0	1.183E+0
C^2	2745.16	1	2745.16	3.87	7.075E+0	7.075E+0
Residual	9212.92	13	708.69			
Cor Total	48684.83	19				
Std. Dev.	26.62	R-Squared	0.8108			
Mean	210.96	Adj R-Squared	0.7234			
C.V. %	12.62	Pred R-	0.4632			
PRESS	26131.95	Adeq Precision	13.112			
-2 Log Likelihood	179.41	BIC	200.38			
AICc	202.74	df	Mean			

Coefficient Factor	Standard		95% CI		95% CI		VIF
	Estimate	df	Error	Low	High	Error	
Intercept	187.58	1	10.4	165.1	210.05	10.4	1.13
A-temperature	-47.93	1	8.76	-66.87	-29.00	8.76	1.03
B-rel humidity	29.63	1	7.53	13.36	45.91	7.53	1.02
C-mass fraction of mannitol	-23.01	1	7.75	-39.77	-6.26	7.75	1.04
AB	18.23	1	10.69	-4.86	41.32	10.69	1.05
AC	17.86	1	10.68	-5.21	40.93	10.68	1.13
C^2	27.04	1	13.74	-2.64	56.71	13.74	

Tab. 11.13: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung des relativen Durchmessers des Protopartikels bei der Hüllbildung von wässrigen Mannitoltropfen für den Versuchsplan aus Tab. 11.9 und Ergebnissen aus Tab. 11.10.

ANOVA for Response Surface Linear model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	
Model	0.143	3	0.048	70.94	1.85E-09	
A-temperature	0.013	1	0.013	19.05	4.82E-04	
B-rel humidity	0.007	1	0.007	10.23	5.59E-03	
C-mass fraction of mannitol	0.119	1	0.119	177.26	4.50E-10	
Residual	0.011	16	0.001			
Cor Total	0.154	19				
Std. Dev.	0.026	R-Squared	0.9301			
Mean	0.514	Adj R-Squared	0.9170			
C.V. %	5.049	Pred R-	0.8974			
PRESS	0.016	Adeq Precision	25.56			
-2 Log Likelihood	-93.75	BIC	-81.77			
AICc	-83.09					
Coefficient	Standard	95% CI	95% CI			
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF
Intercept	0.515	1	0.00591	0.503	0.528	
A-temperature	-0.035	1	0.00808	-0.052	-0.018	1.01
B-rel humidity	-0.023	1	0.00726	-0.039	-0.008	1.00
C-mass fraction of mannitol	0.100	1	0.00749	0.084	0.116	1.00

Tab. 11.14: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung des relativen Partikeldurchmessers von wässrigen Mannitoltropfen für den Versuchsplan aus Tab. 11.9 und Ergebnissen aus Tab. 11.10.

ANOVA for Response Surface Reduced 2FI model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	0.312	4	0.078	16.58	2.22E-05	
A-temperature	0.04	1	0.04	8.5	1.07E-02	
B-rel humidity	0.0557	1	0.0557	11.83	3.65E-03	
C-mass fraction of mannitol	0.2115	1	0.2115	44.95	7.05E-06	
AB	0.0339	1	0.0339	7.21	1.69E-02	
Residual	0.0706	15	0.0047			
Cor Total	0.3826	19				
Std. Dev.	0.0686	R-Squared	0.8156			
Mean	0.6295	Adj R-Squared	0.7664			
C.V. %	10.897	Pred R-	0.6163			
PRESS	0.147	Adeq Precision	12.91			
-2 Log Likelihood	-56.180	BIC	-41.2			
AICc	-41.894					

Coefficient	Standard	95% CI	95% CI	Error	Low	High	VIF
Factor	Estimate	df	Error	Low	High		
Intercept	0.6426	1	10.4	0.6092	0.6759		
A-temperature	0.0625	1	8.76	0.0168	0.1083		1.02
B-rel humidity	-0.0665	1	7.53	-0.1077	-0.0253		1.02
C-mass fraction of mannitol	0.1328	1	7.75	0.0905	0.175		1.01
AB	-0.0735	1	10.69	-0.1319	-0.0152		1.03

Tab. 11.15: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung der Verdunstungsrate von wässrigen Mannitoltropfen. Angegeben ist die Gleichung in codierten und tatsächlichen Termen.

Final Equation in Terms of Coded Factors:		
Verdunstungsrate	=	
		-4166
		-1298 * A
		244.0 * B
Final Equation in Terms of Actual Factors:		
Verdunstungsrate	=	
		1835
		-64.90 * temperature
		48.80 * rel humidity

Tab. 11.16: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung des relativen Durchmessers des Protopartikels bei der Hüllbildung wässrigen Mannitoltropfen. Angegeben sind die jeweiligen Gleichungen mit codierten und tatsächlichen Termen.

Final Equation in Terms of Coded Factors:		
rel. diameter at shell formation	=	
		0.515
		-0.0353 * A
		-0.0232 * B
		0.0997 * C
Final Equation in Terms of Actual Factors:		
rel. diameter at shell formation	=	
		0.539
		-1.76E-03 * temperature
		-4.65E-03 * rel humidity
		0.0199 * mass fraction of mannitol

Tab. 11.17: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung der Dauer bis zur Ausbildung einer Hülle für wässrige Mannitoltröpfchen.

Final Equation in Terms of Coded Factors:

moment of shell formation	=	
		187.58
		-47.93 * A
		29.63 * B
		-23.01 * C
		18.23 * AB
		17.86 * AC
		27.04 * C ²

Final Equation in Terms of Actual Factors:

moment of shell formation	=	
		883.089
		-6.006 * temperature
		-12.305 * rel humidity
		-44.093 * mass fraction of mannitol
		0.182 * temperature * rel humidity
		0.179 * temperature * mass fraction of mannitol
		1.081 * mass fraction of mannitol ²

Tab. 11.18: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung der relativen EndgröÙes des Partikels für wässrige Mannitoltröpfchen.

Final Equation in Terms of Coded Factors:

rel EndgröÙe	=	
		0.643
		0.0625 * A
		-0.0665 * B
		0.133 * C
		-0.0735 * AB

Final Equation in Terms of Actual Factors:

rel EndgröÙe	=	
		-0.538
		0.0105 * temperature
		0.0602 * rel humidity
		0.0266 * mass fraction of mannitol
		-7.35E-04 * temperature * rel humidity

Tab. 11.19: Zusammenfassung der Zielgrößen des Versuchsplans (Tab. 11.9) für die Untersuchung der Polymorphie. Angegeben sind die relativen Gehälter der Polymorphe je Auftreten in Partikel einer Messreihe. Die unterschiedlichen Wertungen begründen sich experimentell. Nicht jeder Versuch resultierte in einen raman spektroskopisch untersuchbaren Partikel.

Versuch	α D-Mannitol Gehalt / -	β D-Mannitol Gehalt / -	γ D-Mannitol Gehalt / -
1	0.167	0.5	0.333
2	0	1	0
3	0	1	0
4	0	0	1
5	0	1	0
6	0	1	0
7	0	1	0
8	0	0.333	0.667
9	0	0.8	0.2
10	0	0.5	0.5
11	0	0.333	0.667
12	0.5	0.5	0
13	0.333	0.667	0
14	0	0.667	0.333
15	0	1	0
16	0	1	0
17	0.4	0.6	0
18	0	0	1
19	0	0	1
20	0	0.333	0.667

Tab. 11.20: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung des Gehalts des β D-Mannitol von getrockneten Partikel aufbauend auf den Versuchsplan aus Tab. 11.9 und Ergebnissen aus Tab. 11.19.

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	
Model	1.81	5	0.36	7.52	0.0013	significant
A-temperature	0.24	1	0.24	4.93	0.0434	
B-rel humidity	0.24	1	0.24	4.87	0.0445	
BC	0.65	1	0.65	13.48	0.0025	
A^2	0.33	1	0.33	6.83	0.0204	
Residual	0.68	14	0.048			
Cor Total	2.49	19				
Std. Dev.	0.22	R-Squared	0.7286			
Mean	0.61	Adj R-Squared	0.6317			
C.V. %	35.92	Pred R-	0.4826			
PRESS	1.29	Adeq Precision	9.02			
-2 Log Likelihood	-11.00	BIC	6.98			
AICc	7.46					

Coefficient	Standard	95% CI	95% CI	Error	Low	High	VIF
Factor	Estimate	df	Error	Low	High		
Intercept	0.48	1	0.079	0.31	0.65		
A-temperature	0.16	1	0.071	5.41E-03	0.31	1.09	
B-rel humidity	-0.14	1	0.062	-0.27	-3.87E-	1.01	
C-mass fraction of mannitol	0.099	1	0.065	-0.04	0.24	1.04	
BC	0.3	1	0.081	0.12	0.47	1.05	
A^2	0.31	1	0.12	0.055	0.56	1.11	

Tab. 11.21: Zusammenfassung der ANOVA-Kenndaten für das Modell zur Beschreibung des Gehalts des γ D-Mannitol von getrockneten Partikel aufbauend auf den Versuchsplan aus Tab. 11.9 und Ergebnissen aus Tab. 11.19.

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Model	1.99	5	0.4	6.76	0.0021	0.0021
A-temperature	0.08	1	0.08	1.36	0.26	0.26
B-rel humidity	0.36	1	0.36	6.16	0.026	0.026
C-mass fraction of mannitol	0.15	1	0.15	2.63	0.13	0.13
BC	0.89	1	0.89	15.16	0.0016	0.0016
A^2	0.19	1	0.19	3.17	0.1	0.1
Residual	0.83	14	0.059			
Cor Total	2.82	19				
Std. Dev.	0.24	R-Squared	0.7071			
Mean	0.32	Adj R-Squared	0.6025			
C.V. %	76.29	Pred R-	0.3852			
PRESS	1.73	Adeq Precision	8.947			
-2 Log Likelihood	-6.99	BIC	10.99			
AICc	11.48					

Factor	Standard Estimate	95% CI	df	95% CI	Error	Low	High	VIF
Intercept								
A-temperature	0.41		1		0.087	0.22	0.6	
B-rel humidity	-0.092		1		0.079	-0.26	0.077	1.09
C-mass fraction of mannitol	0.17		1		0.068	0.023	0.32	1.01
BC	-0.12		1		0.071	-0.27	0.037	1.04
A^2	-0.35		1		0.09	-0.54	-0.16	1.05
Factor	-0.23		1		0.13	-0.51	0.047	1.11

Tab. 11.22: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung des Gehalts des β D-Mannitol von getrockneten Partikel.

Final Equation in Terms of Coded Factors:

w_{β}	=
0.48	=
0.16	* A
-0.14	* B
0.099	* C
0.30	* BC
0.31	* A ²

Final Equation in Terms of Actual Factors:

w_{β}	=
8.63132	=
-0.14561	* temperature
-0.14618	* rel humidity
-0.099179	* mass fraction of mannitol
0.011898	* rel humidity * mass fraction of mannitol
7.67516E-04	* temperature ²

Tab. 11.23: Übersicht zu den Modellgleichungen zur Beschreibung des Gehalts des γ D-Mannitol von getrockneten Partikel.

Final Equation in Terms of Coded Factors:

w_{γ}	=
0.41	
-0.092	* A
0.17	* B
-0.12	* C
-0.35	* BC
-0.23	* A ²

Final Equation in Terms of Actual Factors:

w_{γ}	=
-6.40917	
0.11095	* temperature
0.17328	* rel humidity
0.11632	* mass fraction of mannitol
-0.013947	* rel humidity * mass fraction of mannitol
-5.77680E-04	* temperature ²

11 Veröffentlichungen

Zeitschriften

One-dimensional Raman Spectroscopy and Shadowgraphy for the Analysis of the Evaporation Behavior of Acetone/Water Drops

J. Quiño, T. Hellwig, M. Griesing, W. Pauer, H.-U. Moritz, S. Will, A. Braeuer

Int. J. Heat and Mass Transfer, 89, 406-413, 2015, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.05.053, 2015.

Numerical and experimental study of the drying of bi-component droplets under various drying conditions

H. Grosshans, M. Griesing, M. Mönckedieck, T. Hellwig, B. Walther, S. R. Gopireddy, R. Sedelmayer, W. Pauer, H.-U. Moritz, N. A. Urbanetz, E. Gutheil,

Int. J. Heat and Mass Transfer, 96, 97-109, DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.12.062, 2015.

Influence of the Drying Air Humidity on the Particle Formation of Single Mannitol-Water Droplet

M. Griesing, H. Grosshans, T. Hellwig, R. Sedelmayer, S. R. Gopireddy, W. Pauer, E. Gutheil, H.-U. Moritz

Chemie Ingenieur Technik, DOI: 10.1002/cite.201500087, 2016.

A New Model for the Drying of Mannitol-Water Droplets in Hot Air Above the Boiling Temperature

H. Grosshans, M. Griesing, T. Hellwig, W. Pauer, H.-U. Moritz, E. Gutheil

Powder Technology, 297, 259-265, DOI:10.1016/j.powtec.2016.04.023, 2016.

Design of Particle Morphology for Redox-Initiated Spray Polymerization of Acrylic Acid and Sodium Acrylate by Investigating Levitated Single Droplet

Doris Wong, Thomas Hellwig, Annelie H. Halfar, Hans-Ulrich Moritz, Werner Pauer

Macromolecular Symposia 370 (Polymer Reaction Engineering), 128-134, 10.1002/masy.201600149, 2016

Konferenzbeiträge

A New Model for the Drying of Mannitol-Water Droplets in Hot Air Above the Boiling Temperature

H. Grosshans, M. Griesing, T. Hellwig, S. R. Gopireddy, W. Pauer, H.-U. Moritz, E. Gutheil, ICLASS 2015, 13th Triennial International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, 23.-27. August 2015, Tainan, Taiwan.

Influence of the Drying Air Humidity on the Particle Formation of Single Mannitol-Water Droplets

M. Griesing, H. Grosshans, T. Hellwig, R. Sedelmayer, S. R. Gopireddy, W. Pauer, E. Gutheil, H.-U. Moritz, 7. Symposium Produktgestaltung in der Partikeltechnologie, 23.-24. April 2015, Fraunhofer-Forum, Berlin, Deutschland.

Investigation of Radical Polymerizations for Spray Processes in Levitated Single Droplets

T. Hellwig, D. Wong, R. Sedelmayer, A. Halfar, B. Schröter, K. Franke, H.-U. Moritz, W. Pauer,

ESCRE 2015 - European Symposium on Chemical Reaction Engineering, 27.-30. Oktober 2015, Fürstenfeldbruck, Deutschland.

Study of the Particle Formation and Morphology of Single Mannitol-Water Droplets Depending on the Drying Conditions

T. Hellwig, M. Griesing, H. Grosshans, E. Gutheil, H.-U. Moritz, W. Pauer,

ECI: Design and Manufacture of Functional Microcapsules and Engineered Particles, 03.-07. April 2016, Siracusa, Italien.

Design of Particle Morphology for Spray Polymerization by Investigating Levitated Single Droplets

T. Hellwig, D. Wong, A. Halfar, W. Pauer, H.-U. Moritz,

International Workshop on Polymer Reaction Engineering, 17.-20. Mai 2016, Hamburg, Deutschland.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den

(Datum)

(Unterschrift)