



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **247 376 A5**4(51) A 23 L 2/40
B 01 J 8/00**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 23 L / 291 517 0	(22)	20.06.86	(44)	08.07.87
(31)	2640/85-9 4267/85-1	(32)	21.06.85 03.10.85	(33)	CH

(71)	siehe (72)
(72)	Gergely, Gerhard, Dr., 1050 Wien, Gartengasse 8; Gergely, Thomas, Dr.; Gergely, Irmgard, AT
(73)	siehe (72)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Prozeßgut, sowie mit Hilfe des Verfahrens und/oder der Vorrichtung hergestelltes Reaktivgut**

(57) Pulver- oder granulatförmiges Gut wird in einer geschlossenen Trommel wärmebehandelt, wobei über oder durch die Schüttung des Gutes ein gegebenenfalls mit Dampf beladener Heißluftstrom gedrückt und intermittierend durch eine Vakuumpumpe wieder abgesaugt wird. Zweckmäßig weist die Heißluft eine solche Temperatur auf und ist mit einer solchen Dampfmenge beladen, daß der Dampf auf dem Gut nicht kondensiert. In einem Zyklus wird bei etwa 10 kg Schüttung 20 bis 60 Sekunden lang Heißluft unter Druck zugeführt und 15 bis 30 Sekunden lang evakuiert. Zur Durchführung des Verfahrens wird an eine herkömmliche Vakuumischtrommel eine Vorrichtung zur Erzeugung von Heißluft unter Druck und/oder zur Beladung der Heißluft mit Dampf mit der Eintrittsöffnung in die Trommel durch eine Leitung verbunden, in der auch ein Ventil angeordnet sein kann. Vorzugsweise steuert ein Mikroprozessor die intermittierende Betätigung des oder der Ventile.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Behandlung von Prozeßgut in einer geschlossenen Trommel, wobei intermittierend bis zum Erreichen eines vorbestimmten Behandlungsergebnisses
 - a) über oder durch die Schüttung des Gutes ein heißer Gasstrom geführt und
 - b) durch eine Vakuumpumpe wieder abgesaugt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Heißgasstrom vor seinem Eintritt in die Trommel unter Druck gesetzt und/oder mit einem dampfförmigen Behandlungsmittel beladen wird, wobei der Trommelmantel vorzugsweise beheizt ist.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Heißgas eine solche Temperatur aufweist und mit einer solchen Dampfmenge beladen ist, daß der Dampf auf dem Gut nicht kondensiert.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, **gekennzeichnet dadurch**, daß — ein einem Zeitpunkt des Absaugens gemessen — die Druckdifferenz zwischen dem Eintritt des Heißgases und seinem Austritt mindestens 600, vorzugsweise mindestens 800 mbar, beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei einer Masse von 10 kg alle 10 bis 120 Sekunden, vorzugsweise alle 20 bis 60 Sekunden das Gas zugeführt und während 5 bis 30, vorzugsweise während 15 bis 30 Sekunden, abgesaugt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, **gekennzeichnet dadurch**, daß alle 60 bis 300, vorzugsweise alle 120 bis 180 Sekunden das Gut durch wenigstens eine Trommel- und/oder Rührerumdrehung bewegt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Heißgaszufuhr während wenigstens eines Teiles der Absaugphase unterbrochen wird.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, zur Herstellung eines Reaktivproduktes, das mindestens eine toxikologisch zulässige, wasserlösliche und unter Normalbedingungen feste Säure im verhältnismäßig grobteiliger Form sowie mindestens einen feinteiligen Reaktionspartner enthält, **gekennzeichnet dadurch**, daß man in jedem Zyklus das als Behandlungsmittel verwendete Wasser in einer solchen Menge einsetzt und kondensiert, die jeweils für die Verankerung der zugesetzten Menge des feinteiligen Reaktionspartners gerade ausreicht.
8. Verfahren nach Punkt 7, wobei der feinteilige Reaktionspartner Calciumcarbonat ist, **gekennzeichnet dadurch**, daß man auf 1–5, vorzugsweise 2–4 Volumenteile Heißluft jeweils 1 Vol.-teil Wasserdampf zugibt.
9. Verfahren nach Punkt 7, wobei einerseits ein Oxid, Hydroxid oder Salz, andererseits ein Erdalkalicarbonat oder -bicarbonat feinteilige Reaktionspartner sind, **gekennzeichnet dadurch**, daß zuerst in wenigstens einem Zyklus das Oxid, Hydroxid und/oder Salz, und anschließend in wenigstens einem Zyklus das Alkalicarbonat und/oder Bicarbonat verankert wird.
10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Punkte, bestehend aus einer — gegebenenfalls wenigstens einen Rührer enthaltenden — dreh- und/oder schwenkbaren Trommel mit einer Eintrittsöffnung für das Heißgas in die Trommel und einer Pumpe für die Evakuierung des Trommelinneren durch eine Absaugöffnung, wobei in der Leitung zur Pumpe ein Ventil angeordnet ist, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Vorrichtung (11) zur Erzeugung von Heißgas unter Druck und/oder eine Einrichtung (11; 12; 13) zur Erzeugung einer Mischung aus Heißgas und verdampftem Behandlungsmittel mit der Eintrittsöffnung (143) durch eine Leitung (111) verbunden sind, in der gegebenenfalls ein Ventil (112) angeordnet ist sowie daß ein Mikroprozessor (17) für die intermittierende Betätigung des Ventils (152) — und gegebenenfalls des Ventils (112) — vorgesehen ist.
11. Vorrichtung nach Punkt 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß auf Normaldruck bezogen — die Vakuumpumpe (16) die eineinhalb- bis vierfache, vorzugsweise die zweifache bis dreifache Literleistung des Heißgaserzeugers (11) aufweist.
12. Reaktivprodukt zur Verwendung als Brausezubereitung in Form von Granulat, mit einem Gehalt an mindestens einem toxikologisch unbedenklichen Oxid, Hydroxid oder Salz, sowie einem Alkalicarbonat und/oder -bicarbonat, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Säurekristalle wenigstens eine oberflächlich in einem ersten Bindemittel verankerte Schicht des Oxids, Hydroxides und/oder Salzes, und darüber wenigstens eine in einem zweiten Bindemittel verankerte Schicht des Alkalicarbonates und/oder -bicarbonates aufweisen, wobei das erste Bindemittel ein Reaktionsprodukt der Säure mit dem Oxid, Hydroxid und/oder Salz, das zweite Bindemittel ein Reaktionsprodukt der Säure mit dem Alkalicarbonat und/oder -bicarbonat ist.
13. Reaktivprodukt nach Punkt 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß als toxikologisch unbedenkliches Salz wenigstens eine der Verbindungen Alkalifluorophosphat, Eisengluconat, Zinkglycerophosphat und Calciumlactat, bzw. ein Magnesiumsalz vorliegt.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Prozeßgut in einer geschlossenen Trommel, wobei intermittierend bis zum Erreichen eines vorbestimmten Behandlungsergebnisses

- a) über oder durch die Schüttung des Gutes ein heißer Gasstrom geführt und
 - b) durch eine Vakuumpumpe wieder abgesaugt wird,
- eine Vorrichtung zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie ein mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und/oder Vorrichtung hergestelltes Reaktivprodukt.

Die Erfindung wird angewandt in vielen Bereichen der Technik, bei der Verarbeitung feinteiliger Substanzen, z. B. bei der Nahrungsmittel- und Waschmittelherstellung, Arzneimittelverarbeitung, in der Düngemittel- und Baustofftechnik.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Insbesondere in der pharmazeutischen Industrie ist es immer wieder erforderlich, Pulver und Granulate zu mischen, zu erwärmen, zu befeuchten und zu trocknen, oder dgl. Diese Behandlungsschritte erfordern je nach Art und Menge der Rohstoffe oft verschiedenartiges Vorgehen. Manche Rohstoffe dürfen nur schonend bewegt und/oder erhitzt werden, andere neigen beim Befeuchten und Trocknen zur Bildung von Klumpen und/oder einer die vollständige Trocknung behindernden Haut; häufig ist auch die gleichmäßige Verteilung von Lösungs- oder Benetzungsmitteln, verhältnismäßig kleiner Mengen von Hilfs- oder Wirkstoffen, etc. schwierig oder zumindest langwierig.

Es wurden daher schon die verschiedensten Methoden und Vorrichtungen vorgeschlagen, die diese Probleme lösen sollten, was aber bisher immer noch in vielen Fällen nur unbefriedigend möglich ist. So erfordert die Granulation von Pulvern immer noch eine mehrstufige, die Trocknung insbesondere größerer Chargen eine oft stundenlang dauernde Behandlung. Dies gilt auch für Trocknungsvorgänge, bei denen Heißluft durch oder über die Schüttung eines befeuchteten Gutes gesaugt und/oder die Feuchtigkeit durch das anlegen von Vakuum entfernt werden soll. Dabei kommt es oft dazu, daß Gemischpartikel in der Schüttung zwar oberflächlich erwärmt werden und antrocknen, wobei aber z. B. vorhandene Bindemittel — wie oben erwähnt — eine Haut bilden, die eine weitere Trocknung erschwert oder gar verunmöglicht. Durch das Anlegen von Vakuum kühlt die Mischung andererseits stark ab, weil das verdampfende Lösungsmittel dem Gut die Verdampfungswärme entzieht, wodurch die Trocknung trotz angelegtem Vakuum zumindest verlangsamt wird.

Gemäß Stand der Technik wird z. B. das Prozeßgut mit flüssigem Behandlungsmittel vermischt und dann gegebenenfalls von diesem bzw. von dessen verdampfenden Anteilen durch Erwärmen und/oder Druckverminderung befreit. Die exakte Dosierung und gleichmäßige Verteilung des Behandlungsmittels kann — wie bereits erwähnt, besonders bei verhältnismäßig geringen Behandlungsmittelanteilen, z. B. solchen, die zum Ansteigen bzw. zur Bildung einer fließfähigen Dispersion nicht ausreichen, bei großer Oberfläche des Schüttgutes und/oder bei großen Dichteunterschieden — zu Problemen führen; auch die Entfernung der verdampfenden Anteile des Behandlungsmittels ist nicht immer einfach, insbesondere, wenn sich das Prozeßgut schlecht bzw. nur mit hohem Energie- oder großem Verfahrensaufwand wieder abtrennen läßt. Bei polaren Lösungsmitteln einschließlich von Wasser als Behandlungsmittel sind diese Probleme wegen der großen chemischen und physikalischen Reaktionsfähigkeit dieser Mittel meist besonders ausgeprägt, wobei die Grenzen zwischen „chemischen“ und „physikalischen“ Bindungen bzw. Bindungsenergien bei Systemen mit verhältnismäßig großen Oberflächen oft verschwimmen. Man ist daher häufig gezwungen, auf die Verwendung eines an sich brauchbaren und vorteilhaften, weil billigen und ökologisch problemlosen Behandlungsmittels zu verzichten und dieses entweder durch ein anderes Mittel zu ersetzen oder zu „verdünnen“; hinzu kommt die zunehmende Bedeutung energiesparender und umweltschonender Maßnahmen bei der Verarbeitung feinteiliger Substanzen in praktisch allen Bereichen der Technik von der Nahrungsmittel- und Waschmittelverarbeitung über die Arzneimittelverarbeitung bis zur Düngemittel- und Baustofftechnik.

Die theoretischen Vorgänge bei der Be- und Verarbeitung von Pulvern hatte man bisher noch immer nicht im Griff, sondern war im wesentlichen althergebrachten Verfahren verhaftet. Zum Beispiel wird bei der Herstellung von Heilmitteln noch immer Stärke als Bindemittel verwendet, wobei für jede Charge eine bestimmte Menge Stärke mit erheblichen Mengen Wasser hydrolisiert wird, welches anschließend in langwierigen Trocknungsvorgängen wieder entfernt werden muß, es wird so das Agglomerieren oder Granulieren der Masse erzielt, die anschließend auf die gewünschte Korngröße zerkleinert wird. Aus diesem Grund ist auch die Automation dieser Verfahrensschritte bisher nicht weit gediehen.

Wenn man jedoch von einem in Einzelschritte aufgelösten Verfahren ausgeht und dafür Sorge trägt, daß einerseits genügend Wärme und/oder andererseits das Behandlungsmittel in der gewünschten Konzentration in diesen Stufen eingebracht wird, dann gelangt man zu einer optimalen und vor allem auch reproduzierbaren Lösung der eingangs genannten Aufgaben.

Will man ein Kohlehydrat, wie beispielsweise Lactose oder Zucker, mit einem Wirkstoff granulieren, dann wird die Pulvermischung mit Wasser behandelt, wobei sich einige Teile auflösen und nach dem Trocknen grobkörnige Strukturen zeigen. Eine vollständige Uniformität der Zusammensetzung und der Korngröße ist keineswegs gewährleistet.

Ein spezielles Beispiel für die besonderen Aufgabenstellungen der Behandlung von schüttfähigem festen Prozeßgut ist das Spezialgebiet der Agglomeration von pulverförmigen Mischungen mit oder ohne chemische Umsetzung im Grenzflächenbereich, wie insbesondere die Herstellung bzw. Verarbeitung der in Gegenwart von Wasser unter Entwicklung von CO₂ reaktionsfähigen Zubereitungen, im folgenden kurz „Reaktivprodukte“ genannt.

Die Herstellung solcher Reaktivprodukte ist aber nur eines von vielen Beispielen für die Probleme der Behandlung von feinteiligem Prozeßgut; ein anderes Beispiel ist die Granulierung von sprühgetrockneten oder durch Feinmahlung erhaltenen Substanzen oder die Durchführung von chemischen Oberflächenreaktionen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Behandlung von Prozeßgut, mit dem die Nachteile der bekannten Verfahren vermieden werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, mittels derer es in verhältnismäßig kurzer Zeit möglich ist, eine Schüttung von Pulver oder Granulat sehr gleichmäßig zu behandeln und gegebenenfalls zu trocknen, auch wenn es sich um diesbezüglich empfindliche, bzw. störungsanfällige Substanzen handelt.

Das Verfahren soll eine genaue Kontrolle des Behandlungsablaufes sowie das rasche und einfache Erreichen einer nahezu beliebig gleichmäßigen Behandlung bzw. Verteilung von Behandlungsmittel auch dann ermöglichen, wenn dessen Anteil im Verhältnis zum Prozeßgut sehr klein oder die Tendenz zu unerwünschten oder unerwünscht starken Wechselwirkungen zwischen Behandlungsmittel und Prozeßgut besonders groß bzw. die Entfernung des Behandlungsmittels normalerweise sehr energieverbrauchend ist.

Die Aufgaben der Erfindung werden gelöst, indem das zu behandelnde Gut in einer geschlossenen Trommel intermittierend bis zum Erreichen einer vorbestimmten Behandlungsergebnisses über oder durch die Schüttung des Gutes ein heißer Gasstrom geführt und durch eine Vakuumpumpe wieder abgesaugt wird. Dabei wird erfindungsgemäß der Heißgasstrom vor seinem Eintritt in die Trommel unter Druck gesetzt und/oder mit einem dampfförmigen Behandlungsmittel beladen. Der Trommelmantel ist vorzugsweise beheizt.

Das Heißgas weist eine solche Temperatur auf und ist mit einer solchen Dampfmenge beladen, daß der Dampf auf dem Gut nicht kondensiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter solchen Bedingungen geführt, daß — zum Zeitpunkt des Absaugens gemessen — die Druckdifferenz zwischen dem Eintritt des Heißgases und seinem Austritt mindestens 600, vorzugsweise mindestens 800 mbar beträgt.

Weiterhin wird bei einer Masse von 10 kg alle 10 bis 120 Sekunden, vorzugsweise alle 20 bis 60 Sekunden, das Gas zugeführt und während 5 bis 30, vorzugsweise während 15 bis 30 Sekunden, abgesaugt.

Vorzugsweise wird alle 60 bis 300, insbesondere alle 120 bis 180 Sekunden das Gut durch wenigstens eine Trommel — und/oder Rührumdrehung bewegt. Die Heißgaszufuhr wird während wenigstens eines Teiles der Absaugphase unterbrochen.

Bei der Herstellung eines Reaktivproduktes, das mindestens eine toxikologisch zulässige, wasserlösliche und unter Normalbedingungen feste Säure in verhältnismäßig grobteiliger Form sowie mindestens einen feinteiligen Reaktionspartner enthält, wird erfindungsgemäß in jedem Zyklus das als Behandlungsmittel verwendete Wasser in einer solchen Menge eingesetzt und kondensiert, die jeweils für die Verankerung der zugesetzten Menge des feinteiligen Reaktionspartners gerade ausreicht.

Vorzugsweise wird auf 1–5, vorzugsweise 2–4 Volumenteile Heißluft jeweils 1 Volumenteil Wasserdampf zugegeben.

In den Fällen, wo einerseits ein Oxid, Hydroxid oder Salz andererseits ein Erdalkalicarbonat oder -bicarbonat feinteilige Reaktionspartner sind, wird in wenigstens einem Zyklus das Oxid, Hydroxid und/oder Salz und anschließend in wenigstens einem Zyklus das Alkalicarbonat und/oder Bicarbonat verankert.

Beide erfindungsgemäßen Maßnahmen bringen schon für sich allein mehr Wärme ein und führen zu einer gleichmäßigeren Behandlung als es ohne eine der Maßnahmen der Fall wäre. Noch besser ist natürlich ihre gleichzeitige Anwendung.

Bei der erfindungsgemäßen Behandlung wird z. B. für die Granulierung eines Brausegemisches die Heißluft mit Dampf beladen, der dann kondensiert; anschließend kann man den Dampf wegschalten, mit Heißluft die gebildete Kohlensäure und Feuchtigkeit abtransportieren und sodann unter Vakuum fertigtrocknen. Vorzugsweise wird der Heißluftstrom deshalb mit 1,5 bar eingedrückt, weil beim Ansaugen, um den Widerstand des Wärmeaustauschers zu verhindern, zu hohe Vakua nötig wären. Dies aber würde das Kondensieren des Dampfes verhindern oder zumindestens verringern.

In der prioritätsälteren, aber nicht vorveröffentlichten EP-A-151 782 wird die einmalige Behandlung eines Schüttgutes in einer Vakuumentrommel mit einem — gegebenenfalls mit Dampf beladenen — Heißluftstrom geöffnet, der durch die Schüttung hindurchgeführt wird. Dabei treten mehrere Nachteile auf:

- beim Durchleiten durch die Mischungen können sich die Düsen leicht mit noch feuchtem, feinkörnigem Gut verstopfen;
- um die Behandlung in einem Durchgang zu erzielen, muß die Temperatur und/oder Dampfkonzentration relativ hoch sein; das aber führt zu lokalen Überhitzungen und/oder ungleichmäßiger Kondensation.

In gleicher Weise nachteilig ist der in der DE-B-1.060.093 beschriebene einmalige Vorgang, bei dem übrigens nicht notwendigerweise erwärmt, sondern zwecks Granulierung eines Pulvers ein dampfförmiges Lösungsmittel einmalig eingesaugt und nach Kondensation durch Vakuum wieder entfernt wird.

Nun wurde in der GB-A-2.031.570 ein Trocknungsverfahren beschrieben, bei dem flüssige oder pastenförmige Produkte intermittierend einem Unterdruck und dann wieder einem erwärmten, trockenen Gasstrom ausgesetzt werden; dabei treten jedoch sogar bei verhältnismäßig wenig Feuchtigkeit enthaltenden Produkten, wie Hefe oder Zwiebeln, enorm lange Trocknungszeiten auf, die nur im Vergleich mit den noch viel längeren Gefriertrocknungszeiten vorteilhaft erscheinen. Dies hängt damit zusammen, daß der Luftstrom im Kreis geführt und über ein Absorberbett von Lösungsmitteldampf befreit wird, wobei es zu einem beträchtlichen Druckabfall kommt. Daher dauert einerseits die Ansaugphase zu lang; andererseits bringt der Luftstrom nur wenig Wärme mit, um das durch das Anlegen von Vakuum zu stark abgekühlte Gut wieder aufzuwärmen. Ein für die Luftvorwärmung üblicher Wärmetauscher hat einen bestimmten Strömungswiderstand. Wird dieser nun in herkömmlicher Weise durch einen Saugvorgang überwunden, entsteht im Kessel ein verhältnismäßig hohes Vakuum und damit eine starke Abkühlung des Gutes, bzw. ein hoher Wärmeverlust. Durch komprimierte Luft wird hingegen der Reibungsverlust im Wärmetauscher durch einen Kompressor kompensiert.

Dadurch, daß bisher die Heißluft im wesentlichen nur durch oder über das Gut gesaugt wurde, ergab sich beispielsweise durch die Verdampfung der zu trocknenden Feuchtigkeit eine Temperaturniedrigung, die erst langsam durch nachströmende Heißluft wettgemacht werden konnte; ein Großteil der Wärmeenergie ging verloren. Achtete man aber auf einen geringeren Wärmeverlust durch vorgängiges Aufheizen der Mischung, ergaben sich wieder die vorher erwähnten Probleme, die erst mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst werden konnten, bzw. die gar nicht erst auftreten, wenn die erwähnten Nachteile vermieden werden.

Die üblichen Behandlungsvorgänge zwischen einem z. B. pulverförmigen Prozeßgut und einer Flüssigkeit, z. B. einem Lösungsmittel, werden in Einzelschritte zerlegt, die besser kontrollier- und steuerbar sowie gegebenenfalls in Richtung einer Automation sogar programmierbar sind. Dies schien dem Fachmann im Zusammenhang mit solchen Behandlungsvorgängen bisher nicht möglich, da viele Flüssigkeiten, wie z. B. Bindemittellösungen oder sogar Wasser allein noch immer viel zu viskos sind, um im Mikrobereich von Prozeßgutpartikeln einer Größenordnung zwischen 10 und 100 micron eine gleichmäßige Verteilung erzielen zu lassen. Man mußte also bisher immer einen sehr großen Überschuß an Lösungsmittel zugeben, um eine sichere Benetzung aller Teilchen zu erzielen.

Mischt man hingegen Bindemittel, Füllstoff und Wirkstoff in Pulverform und behandelt anschließend stufenweise mit ganz geringen Mengen Lösungsmittel, dessen Viskosität drastisch absinkt, wenn es in der Dampfphase und durch Heißluft verdünnt vorliegt, dann werden, insbesondere im Zusammenhang mit den weiteren erfindungsgemäß bevorzugten Maßnahmen, die bisher unüberwindlich erscheinenden Probleme gelöst.

Wasserdampf allein führt dabei noch nicht in allen Fällen zu brauchbaren Ergebnissen, weil die Kondensation des Wasserdampfes an der Stelle seines Eintrittes an einer kühleren Fläche, also an den zu granulierenden Partikeln, viel zu rasch erfolgt und zur Klumpenbildung führt. Enthält aber z. B. 10 Liter Luft von 120°C nur 100 ml Wasser, dann erfolgt die Kondensation wesentlich langsamer, da der für den Dampf endotherme Vorgang der Kondensation zunächst der Luft Wärme entzieht und sie daher abkühlt, bevor das Wasser flüssig wird. Die langsame Kondensation einer Flüssigkeit aus der Dampfphase in feinsten Tröpfchen (Nebelbildung) ist auch bei vielen anderen Vorgängen ungleich wirkungsvoller und energetisch sparsamer als die Behandlung mit Flüssigkeit.

Die für eine reproduzier- und programmierbare Vorgangsweise erforderlichen Parameter sind die Temperatur des Prozeßgutes und der zugeführten Luft, der Anteil des dampfförmigen Reaktionspartners, bzw. Behandlungsmittels in der Verdünnungsphase, und der gegebenenfalls gewählte Unterdruck. Man kann mit dieser Vorgangsweise die Benetzung der Prozeßgut-Teilchen in mehrere Stufen erlegen und den Aufbau eines Granulates, d. h. die Kornvergrößerung exakt einstellen, verfolgen und den Vorgang rechtzeitig abbrechen.

Behandelt man z. B. eine Mischung von 80 Teilen Lactose, 15 Teilen eines pharmazeutischen Wirkstoffes und 5 Teilen eines Bindemittels etwa 10mal hintereinander mit jeweils nur 3 Teilen Wasser in ca. 15 Teilen einströmender Heißluft und trocknet nach jeder Behandlung durch Anlegen von Vakuum, dann erreicht man die erwähnte wünschenswerte Kontrolle des Verfahrens und braucht in der programmierten Schaltung der später noch beschriebenen Vorrichtung jeweils nur drei Steuerteile zu schalten, nämlich das Einströmventil für das voreingestellte Dampf-Luft-Gemisch, das Ventil zur Vakuumpumpe zwecks Wechsel von einem niedrigen Konstantvakuum für die Kondensation zu einem Vollvakuum für das Trocknen, und schließlich die Steuerung der Rührgeschwindigkeit, die während der Kondensation hoch, während der Trocknung aber niedrig sein soll. Die in die Trommel gedrückte und/oder mit Dampf, der eine weit höhere spezifische Wärme als die Luft besitzt, beladene Heißluft gibt ihre Wärme an das Gut ab, was zu dem gewünschten Behandlungseffekt, z. B. zu einer Verdampfung der Feuchtigkeit an der jeweiligen Kornoberfläche führt. Da vorher Unterdruck in der Schüttung geherrscht hat, dringt die Heißluft bis in alle Bereiche der Schüttung vor.

Dieses Einströmen ist wichtig und erfindungsgemäß dem üblichen Durchsaugen durch das Gut hoch überlegen. Selbst eine sekundäre Luftumwälzung im Hohlraum über der Schüttung im Vakuum-Mischkessel gibt eine Verwirbelung nur in eben diesem Luftraum, bzw. wirbelt sie sogar womöglich Staub auf.

Natürlich muß man bei einfachen Trocknungsvorgängen dafür sorgen, den Dampfgehalt der Luft zu optimieren. Mehr Dampf gibt zwar mehr Wärme an das Gut ab, verhindert aber aus Gleichgewichtsgründen, daß mehr Feuchtigkeit verdampft. Dies ist aber eine für den Fachmann in Abhängigkeit von dem zu behandelnden Gut leicht zu ermittelnde Größe, bzw. durchzuführende Maßnahme.

In der anschließenden Phase, in der Vakuum angelegt wird, wird diese Feuchtigkeit abgesaugt. Dadurch, daß die Vakuumphase in aller Regel nur ein Bruchteil der Heißluft-Druckphase ausmacht, geht nur die minimale, absolut notwendige Wärmemenge verloren. Der Wärmeverlust kann noch weiter verringert werden, wenn die Heißluftzufuhr während wenigstens eines Teils der Absaugphase unterbrochen wird.

Sollte es in dieser Phase zur Ausbildung einer Haut an der Kornoberfläche kommen, dann erhält die Feuchtigkeit im Inneren der Körner während der anschließenden Heißluft-Druckphase wieder Gelegenheit, nach außen zu diffundieren („Migration“), die dort gebildete Haut zu lösen und in die Heißluft zu verdampfen.

Die Temperatur der Heißluft und die Zykluszeiten können ganz leicht auf das jeweils zu behandelnde Produkt eingestellt werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, auch 100 oder mehr kg betragende Schüttungen feiner Pulver, wie z. B. Milchezucker, Staubzucker, Paracetamol, Naproxen etc., die beispielsweise 10 bis 20% Feuchtigkeit enthalten, innerhalb von 30 bis 60, oft sogar nur von 20 Minuten zu trocknen. Die Steuerung der Zykluszeit und der Abbruch des Verfahrens können z. B. nach einer laufenden Feuchtemessung erfolgen.

Ist die Druckdifferenz zwischen dem Heißlufteintritt und der Absaugung in der Vakuumphase zu groß, dann ergeben sich — wenn auch in geringerem Ausmaß — die oben erwähnten Nachteile des Standes der Technik wenigstens zum Teil. Trotz der erwähnten Durchdringung der Schüttung mit Heißluft bzw. Vakuum hat es sich in vielen Fällen zur Vermeidung von Agglomerationen als zweckmäßig erwiesen, wenigstens von Zeit zu Zeit die Schüttung durch eine Trommeldrehung und/oder die Bewegung eines Rührers zu bewegen. Eine zu intensive Bewegung sollte allerdings vermieden werden, weil dabei gebildete oder in Bildung befindliches Granulat zerstört und besonders für die Vakuumpumpe unerwünschter Staub gebildet werden kann.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das teilchenförmige, z. B. Korngrößen von 0,01 bis 1,5 mm oder mehr aufweisende Prozeßgut, gegebenenfalls als Vormischung der Komponenten oder in Form der einzelnen Komponenten, in den Prozeßraum, z. B. eine Vakuumkammer mit mechanischen und/oder pneumatischen Einrichtungen zur Bewegung des Prozeßgutes, eingeführt werden.

Geeignete Bewegungseinrichtungen sind solche, die auf das Gut höchstens geringe Scherkräfte ausüben, vorzugsweise solche, die eine Bewegung des Gutes entgegen der Schwerkraft bewirken, wie insbesondere die zwei- oder dreidimensional schwingenden Mischeinrichtungen, die sowohl eine mechanische als auch eine pneumatische Bewegung des Prozeßgutes auslösen, z. B. hohle Mischarme, durch deren Öffnungen Heißgas eingeblasen werden kann.

Die Bezeichnung „heißes Gas“ bzw. „Heißgas“ bedeutet im Rahmen der Erfindung ein verhältnismäßig, d. h. im Vergleich zum Behandlungsmitteldampf ideales Gas oder Gasgemisch, wie Stickstoff, Luft, Edelgas oder Kohlendioxid, soweit keine unerwünschten Reaktionen dadurch verursacht werden.

Die Temperatur des heißen Gases muß beim erfindungsgemäßen Verfahren höher sein, als die Verdampfungs- bzw. Siedetemperatur des Behandlungsmittels bei Normaldruck von etwa 1 bar, typisch um mindestens 10°C und vorzugsweise um mindestens 20°C höher. Die Obergrenze der Temperatur des heißen Gases ist nicht besonders kritisch, wird jedoch aus Gründen der Wärmeempfindlichkeit des Prozeßgutes sowie zur Vermeidung einer unnötigen thermischen Belastung der verwendeten Anlagen und aus Gründen der Minimierung des Energieverbrauchs nicht ohne besonderen Anlaß wesentlich über die genannten Minimalwerte hinaus erhöht.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Behandlungsmittel müssen bei Normaldruck im heißen Gas praktisch rückstandsfrei verdampfen (bzw. sublimieren) und bei Normaldruck und Temperaturen von typisch zwischen Null und 200°C, vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und 100°C, kondensieren.

Bei Normaltemperatur flüssige und insbesondere polare Behandlungsmittel werden für das erfindungsgemäße Verfahren meist bevorzugt. Wasser ist bevorzugt, doch sind auch organische Lösungsmittel nicht ausgeschlossen. Ein für das erfindungsgemäße Verfahren geeignetes Behandlungsmittel muß befähigt sein, auf dem gegebenenfalls warmen Prozeßgut in Form feinsten Teilchen zu kondensieren und sich durch Verminderung des im Prozeßraum herrschenden Druckes aus dem gegebenenfalls erwärmten Prozeßgut leicht entfernen lassen.

Bei Verwendung von Wasser als Behandlungsmittel hat das heiße Gas, z. B. Luft, eine Temperatur von über 100°C, vorzugsweise mindestens 110–150°C, wobei die Kondensation auf dem typisch etwa 50 Grad warmen Prozeßgut bei 200–900 mbar und das Verdampfen bei annähernd gleicher Prozeßguttemperatur und beispielsweise bei 10–30 mbar erfolgt.

Die Konzentration des Behandlungsmitteldampfes im Heißgas kann in weiten Grenzen, z. B. von 0,1 bis 50 Vol.-% oder mehr, verändert werden; die Verwendung von Mischungen mit höheren Behandlungsmitteldampfanteilen ist möglich, aber meist nicht bevorzugt; typische Heißluft/Wasserdampf-Mischungen enthalten z. B. pro Volumen Wasserdampf 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4, Volumina Heißluft. Vor und/oder nach der Behandlung des Prozeßgutes mit dem Behandlungsmittel bzw. Wasser kann Heißgas oder gewünschtenfalls als kaltes Trägergas durch das Prozeßgut geführt werden, um einen gewünschten Erwärmungs- oder Kühlungseffekt zu erzielen.

Zur Erzeugung der Mischung aus Heißgas und Behandlungsmitteldampf (nachfolgend Gas/Dampf-Gemisch genannt) kann das Behandlungsmittel in den Wärmeaustauscher eindosiert werden, der auch zur Erwärmung des Gases dient.

Vorzugsweise wird das in der Prozeßkammer vorgelegte Gut vor Einführung des Gas/Dampf-Gemisches vorgewärmt, z. B. auf eine Temperatur, die deutlich unter der Normaldruck-Siedetemperatur des Behandlungsmittels, z. B. um 30 bis 60 Grad tiefer, liegt.

Diese Vorwärmung des Prozeßgutes kann mit Heißgas und/oder durch Beheizung der Wand der Prozeßkammer von außen (Heizmantel) erfolgen. Der Wärmeübergang zwischen Kammerwand und Prozeßgut kann dabei direkt, d. h. durch Kontakt des Prozeßgutes mit der beheizten Wand oder — sofern kein erheblich verminderter Gasdruck herrscht — indirekt über das in der Kammer befindliche Gas/Dampf-Gemisch erfolgen.

Um die Kondensation des Behandlungsmitteldampfes auf den das Prozeßgut bildenden Feststoffteilchen in möglichst gleichmäßiger, feinstverteilter Form zu bewirken, wird das Gas/Dampf-Gemisch bei normalem oder schwach vermindertem Druck allgemein so auf das vorzugsweise bewegte und erwärmte Prozeßgut gebracht, daß sich zwischen bzw. auf den Prozeßgutteilchen keine zusammenhängende Flüssigphase bildet; für viele Anwendungszwecke wird vorzugsweise so gearbeitet, daß die Prozeßgutteilchen nicht „naß“ in dem Sinne werden, daß sich auf jedem Teilchen ein zusammenhängender Flüssigkeitsfilm bildet bzw. der Raum zwischen den Teilchen praktisch mit Flüssigkeit gefüllt ist. Für eine optimale Verteilung des Behandlungsmittels auf bzw. in den Prozeßgutteilchen wird bevorzugt, daß das Behandlungsmittel in Form von feinsten, d. h. normalerweise schwebefähigen Tröpfchen („Nebel“) auf den Prozeßgutteilchen kondensiert und praktisch etwa ebenso rasch von den Prozeßgutteilchen absorbiert, d. h. aufgesogen wird, oder mit ihrer Oberfläche reagiert wie es auf diesen kondensiert. Die Wahl der Druck-, Temperatur- und Mengenwerte für die Kondensation und die Anpassung an ein gegebenes Prozeßgut kann anhand von einfachen Versuchen optimiert werden.

Der im folgenden als Kondensationsphase bezeichnete Schritt kann mit der Einführung des Gas/Dampf-Gemisches beendet oder über diesen Zeitpunkt hinaus zur Verteilung des Kondensates im Gut und/oder zur Wechselwirkung zwischen den Komponenten des Gutes verlängert werden; die Dauer dieser aus der eigentlichen Kondensation und der gegebenenfalls anschließenden Behandlungsmittelinwirkung bestehenden Phase beträgt typisch einige Sekunden bis einige Minuten, z. B. 10 sec bis 10 min, selten länger.

Die Kondensationsphase wird dadurch beendet, daß man den Druck in der Prozeßkammer soweit vermindert, daß der Siedepunkt des Behandlungsmittels bei der herrschenden Temperatur des Prozeßgutes und dem verminderten Druck mindestens erreicht und vorzugsweise überschritten wird.

Mit dieser Druckverminderung, z. B. auf 10–50 mbar, beginnt die Behandlungsmittel-Entfernungsphase, die zu einer teilweisen und typisch mindestens 50%igen oder praktisch vollständigen Entfernung des Behandlungsmittels führen kann; auch diese Phase kann typisch in Sekunden bis Minuten, z. B. 30 sec bis 30 min, beendet sein.

Jeweils eine Kondensationsphase mit nachfolgender Entfernungsphase wird hier als „Behandlungszyklus“ bezeichnet; wie oben angedeutet, wird die Behandlung nach der Erfindung mindestens mit zwei, vorzugsweise mit fünf oder mehr Zyklen, durchgeführt, bis ein bestimmter Endzustand z. B. ein gewünschter Agglomerations- und/oder Reaktions- und/oder Diffusionsgrad des Prozeßgutes erreicht ist.

Auch in der AT-A-372.299 wird — im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung — ein Lösungsmittel eingesaugt, dabei aber eine definierte Reaktion bis zu einem definierten Druckanstieg ablaufen gelassen und anschließend mit Vakuum getrocknet. Im gegenständlichen Fall jedoch wird mit Dampf bei 600–900 mbar das Dampf/Luftgemisch mit einem Überdruck von 0,5 bar, d. i. 1500 mbar eingedrückt und kondensieren gelassen, immer unter gleichem Unterdruck, und anschließend wird entweder das entstehende CO₂ oder H₂O mit Heißluft bei gleichen 600–900 mbar abgesaugt oder mit Vakuum getrocknet und der ganze Vorgang zyklisch wiederholt, d. h., man läßt das freie Volumen im Reaktionskessel nicht durch das durch Reaktion gebildete CO₂ und Wasser auffüllen, sondern es wird gleichzeitig während des Eindrückens des Dampf/Luftgemisches abgesaugt. Der Vorteil davon ist, daß das Produkt auf Temperatur bleibt, da der exotherme Vorgang durch die zugeführte Heißluft mit Dampf kompensiert wird; durch die feine Verteilung des Nebels ist die Reaktion nicht so heftig, kann aber leicht mehrfach durchgeführt werden.

Erfindungsgemäße Reaktivprodukte bestehen z. B. aus einer normalerweise festen, etwa kristallinen Carbonsäure, wie Zitronensäure, Weinsäure, Apfelsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Ascorbinsäure, oder Mischungen solcher Säuren, mit feinteiligen Reaktionspartnern, wie z. B. Carbonaten oder Bicarbonaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Erdalkali-, Zink- oder Eisenoxiden oder -hydroxiden, oder anderen Salzen von Säuren, die schwächer sind, als die verwendete Carbonsäure, z. B.

• Zinkglycerophosphat, Eisengluconat, Calciumlaktat, etc.

Man erzielt eine optimierte Grenzfläche zwischen den Säure- und Carbonatteilchen, wenn praktisch jedes Säureteilchen von Carbonatteilchen umhüllt ist; dabei versteht sich, daß ein Agglomerat auch mehrere Säureteilchen enthalten kann, von denen aber jedes praktisch von Carbonatteilchen umhüllt ist, wie weiter unten noch erläutert wird.

Hierbei können zusätzliche Binde- und Füllmittel, wie Zucker, Mannit, Stärke oder Lactose, verwendet werden; vorzugsweise dient als Bindemittel zwischen den Säureteilchen und den Carbonatteilchen eine durch Anreaktion in situ gebildete Verbindung aus der Säure und dem Carbonat, z. B. Calciumcitrat, die etwa 1 bis 5% des Gewichtes der sie bildenden Komponenten ausmacht.

Durch entsprechende Zykluswiederholung können ferner nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zusätzliche Komponenten, z. B. Farb- oder Wirkstoffe, die in Wasser bei Prozeßguttemperaturen eine Löslichkeit von mindestens etwa 5g/Liter haben, gleichmäßig in einem teilchenförmigen Prozeßgut verteilt werden.

Insbesondere gelingt es auf diese Weise, neue Reaktivprodukte für Instant- oder Brause-Zubereitungen, bzw. mit schwerlöslichen Carbonaten, wie $MgCO_3$, $CaCO_3$ oder Oxiden, wie z. B. Mg-Oxid, sowie toxikologisch zulässigen Fluorverbindungen, wie Dinatriumfluorophosphat, in der für solche Produkte absolut notwendigen, gleichmäßigen Verteilung herzustellen, wobei die Carbonatteilchen reaktiv oder anlösend in besonders einfacher und kostensparender Weise auf den Säureteilchen fixiert, bzw. in deren Oberfläche eingebettet werden. Ein besonders enger Kontakt zwischen den schwerlöslichen Reaktionspartnern mit den Säurekristallen ist wichtig; er wird durch den Zusatz von pulverisierter Säure erleichtert. Für andere schwerlösliche Reaktionspartner als z. B. Erdalkalicarbonate ist es zweckmäßig, anschließend leichter lösliche Alkalicarbonat zu verankern, wenn man Brausemischungen erzielen will.

Es ist überraschend, daß ein Reaktivprodukt mit Calciumcarbonat als CO_2 -Bildner und mit einem Gehalt an wasserlöslichen Fluorverbindungen, z. B. in Anteilen von 0,05 bis 10% des Gewichtes, erhältlich und brauchbar ist; vielmehr wäre zu erwarten, daß die lösliche Fluorverbindung sich bei der Herstellung quantitativ mit dem Calciumcarbonat bzw. Calciumcitrat zum unlöslichen Calciumfluorid umsetzen würde, und es nicht auszuschließen ist, daß die genaue Kontrollierbarkeit des bevorzugt zur Herstellung solcher fluorhaltiger Reaktivprodukte angewendeten erfindungsgemäßen Verfahrens eine ausschlaggebende Rolle spielt.

Auch schwerlösliche Oxide, wie z. B. Magnesiumoxid oder Magnesiumoxidcarbonat, Eisenoxid, Zinkoxid, etc. und ähnliche lassen sich durch dieses Verfahren so reaktiv an der Oberfläche einer Säure verankern, indem sie partiell mit den durch kondensierenden Nebel benetzten organischen Carbonsäuren reagieren und beim Trocknen überaus gleichmäßig an der organischen Säure festgehalten sind.

Dadurch kann beim Einbringen der organischen Säure mit den angeklebten Oxiden in Wasser, sei es als Instant-Produkt oder als reaktives Brauseprodukt, der beim Herstellungsverfahren durch Wasserdampf initiierte Vorgang der Umsetzung zu Magnesiumcitrat, Eisencitrat, Zinkcitrat etc. fortgeführt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert. Die beiliegende Zeichnung zeigt eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignete Vorrichtung und die Struktur bestimmter Reaktivprodukte. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1: das Schema einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, und die Fig. 2

und 3: die schematische Schnittdarstellung eines erfindungsgemäßen Agglomerates.

Im einzelnen zeigt Fig. 1 die schematisch dargestellte Vorrichtung 10; diese umfaßt eine Pumpe bzw. einen Kompressor 11, die/der ein Gas, z. B. Luft, bei 110 ansaugt und durch die Leitung 111 mit dem fakultativen Ventil 112 in den Wärmetauscher 13 einspeist. Die Förderleistung beträgt beispielsweise 10 bis 100 Liter/Minute; der Druck, mit dem das Gas den Wärmetauscher 13 verläßt, wird je nach den gewünschten Verfahrensparametern eingestellt, z. B. auf 1,5 bar. Der Behälter 12 enthält das Behandlungsmittel und kann dieses über die Leitung 121 unter Dosierung durch das Ventil 122 in den Wärmetauscher 13 abgeben, wo es — wenn gewünscht — zur Bildung der Mischung aus Heißgas und Behandlungsmitteldampf verdampft wird. Der Wärmetauscher ist über die Leitung 141 und das Steuerventil 142 mit der Prozeßkammer 14 verbunden, in die Prozeßgut bzw. Prozeßgutkomponenten G eingespeist, und aus der fertiges Produkt P abgezogen werden kann.

Die Prozeßkammer 14 wird mit Wärme W, z. B. mittels eines (nicht dargestellten) Heizmantels und mit Bewegungsenergie E, z. B. mittels eines (nicht dargestellten) mechanisch und/oder pneumatisch wirkenden Rührers, zur Bewegung des Prozeßgutes versorgt. Die Prozeßkammer 14 ist ferner über die Leitung 151, das Steuerventil 152, einen fakultativen Kondensator 15 und die Leitung 161 mit einer Saug- bzw. Vakuumpumpe 16 verbunden, die das aus der Kammer 14 abgezogene Gas und gegebenenfalls das nicht im Kondensator 15 entfernte Behandlungsmittel durch die Leitung 160, gegebenenfalls über eine Reinigungsanlage, ins Freie abgibt oder (in nicht dargestellter Weise) zum Wärmetauscher 13 rezirkuliert. Die Leistung der Pumpe 16 ist vorzugsweise mindestens ebenso groß, wie die der Pumpe 11.

Der fakultative und bei Verwendung von Wasser als Behandlungsmittel nicht bevorzugte Kondensator 15 kann über die Kühlmittelleitungen 154; 155 in Betrieb gehalten werden, wobei das kondensierte Behandlungsmittel über die Leitung 157 ausgetragen bzw. gegebenenfalls über das Ventil 158 und die Rückföhrleitung 159 dem Behandlungsmittelbehälter 12 zugeführt wird.

Die Vorrichtung 10 hat für die Durchführung einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Programmsteuerung 17, die im einfachsten Fall lediglich den Öffnungs-/Schließvorgang der Ventile 142, 152 sowie die Zeitpunkte der Ventilbetätigung steuert.

Vorausgesetzt, daß alle Teile der Vorrichtung 10 in Betrieb sind, kann die Kondensationsphase durch Öffnen des Ventils 14 bei ganz oder teilweise geschlossenem Ventil 152 eingeleitet und durch Schließen des Ventils 142 und Öffnen des Ventils 152 beendet, d. h. die Verdampfungsphase eingeleitet werden.

Fig. 2 zeigt in schematischer Schnittdarstellung ein stereospezifisches Agglomerat, das eine Mehrzahl von Kernen 21 besitzt; die Kerne 21 stelle z. B. die verhältnismäßig grobteiligen Säurepartikel eines Reaktivproduktes dar, das als CO_2 -Bildner ein verhältnismäßig feinteiliges Calciumcarbonat enthält, dargestellt durch die Teilchen 23. Jeder Kern 21 ist zumindest 80% seiner Oberfläche von den Teilchen 23 bedeckt.

Zwischen den Kernen 21 und den Carbonatteilchen 23 sind die strukturell vereinfachten und anteilmäßig übertriebenen Bindemittelschichten 22 dargestellt, wie sie in situ durch Anreaktion der Säure mit dem Calciumcarbonat in Gegenwart gering bemessener Mengen Wasser nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in reproduzierbarer Weise gebildet werden können, z. B. in Anteilen von 1 bis 5% des Gewichtes der Säure- und Carbonatteilchen.

Es versteht sich, daß die Kerne 21 normalerweise nicht kugelförmig, sondern allgemein körnig sind, wie dies für mehr oder weniger kristalline Substanzen typisch ist. Im übrigen können die sauren Kerne 21 unterschiedliche Größen haben, solange sie im Verhältnis zu den Carbonatteilchen 23 relativ grob sind.

In Fig. 3 ist schematisch und stark vergrößert ein Teil eines erfindungsgemäß mit Magnesiumoxid und Kaliumcarbonat behandelten Zitronensäurekristalls 21' dargestellt. In einem ersten Zyklus ist dort eine Schicht 22' aus Magnesiumoxid- und Zitronensäurepulver aufgetragen, wobei die Magnesiumoxidteilchen 23' von einer (nicht dargestellten) Magnesiumcitrat-schicht umgeben sind. In einem zweiten Zyklus wurde eine Schicht 22'' aus denselben Bestandteilen aufgetragen. In einem dritten Zyklus schließlich wurden Kaliumcarbonat-Kristalle 25 aufgetragen, wobei sich an der Berührungszone eine Kaliumcitrat-schicht 24 gebildet hat. Es ist wohlverstanden, daß die hier als Linien gezogenen Grenzen zwischen den einzelnen Teilchen und Schichten nicht als solche bestehen, sondern zumeist teilweise durch Diffusion verwischt sind.

In analoger Weise kann ein erfindungsgemäßes Reaktivprodukt so aufgebaut sein, daß die Teilchen 23' eine toxikologisch zulässige, wasserlösliche Fluorverbindung, wie z. B. Alkalifluorophosphat, enthalten, wie später anhand des Beispiels 3 noch erläutert wird.

Im übrigen soll die Erfindung durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, nicht aber beschränkt werden.

Beispiel 1:

In eine 720 Liter große Vakuummischtrommel mit einem nutzbaren Volumen von 300 Liter werden 200 kg einer Pulvermischung eingesetzt, die aus 150 kg Naproxen, 22 kg Füllstoff, 20 kg Wasser und 8 kg Polyvinylpyrrolidon besteht.

Zunächst wird das Vakuumventil geöffnet und während etwa 50 Sekunden ein Druck von 200 mbar erzielt. Das Vakuumventil wird anschließend geschlossen und über den Heißlufterzeuger während 30 bis 120 Sekunden 130 bis 140 Grad heiße Luft eingedrückt, bis in der Behandlungstrommel ein Druck von etwa 1 bar herrscht. Anschließend wird wieder für 50 Sekunden Vakuum angelegt und die Behandlung zyklisch wiederholt. Während der Heißluft-Druckphase erfolgt dabei die Migration der Feuchtigkeit aus dem Korninneren nach außen und die Abgabe der bereits außen befindlichen Feuchtigkeit an die Heißluft. Es findet auch eine gewisse Konvektion statt. Während der Vakuumphase erfolgt die Abfuhr der mit Dampf beladenen Luft. Innerhalb von 20 Minuten wird die Gesamtmenge der Pulverschüttung auf eine Restfeuchtigkeit von 0,1 bis 0,2% getrocknet.

Beispiel 2:

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung eines für Brause-Zubereitungen geeigneten Reaktivproduktes.

43 kg Zitronensäure mit Korngrößen zwischen 0,4 und 0,6 mm werden mit 22 kg Zitronensäure der Korngröße 0,1 mm vermischt und in einem Vakuum-Mischkessel (Prozeßkammer 14) mit einer Manteltemperatur von 65°C auf 45°C erhitzt. Dann werden 20 kg mikronisiertes Calciumcarbonat eingebracht; nach dem Evakuieren zur Entfernung allfälliger Restfeuchtigkeit wird das Gut wiederum auf 45°C anwärmen gelassen.

Nun wird am Vakuum-Mischkessel ein Konstantvakuum von 600 bis 900 mbar) angelegt und das Heizgerät (Wärmetauscher 13) für die Lufterhitzung auf 120°C (Gasaustrittstemperatur) eingestellt.

Die Pumpen 11; 16 und die Ventile 142; 152 sind so eingestellt, daß bei 700 mbar etwa 600 bis 800 Liter Heißluft pro Minute in die Prozeßkammer 14 einströmen. Man läßt nun innerhalb von 2 min eine Menge von 500 ml Wasser aus dem Behälter 12 in den Wärmetauscher 13 strömen, wobei sich ein Verhältnis von 1 Volumenteil Wasserdampf auf 2 bis 3 Volumenteile Heißluft einstellt. Da der Siedepunkt des Wassers bei 900 mbar etwa 96°C beträgt, kondensiert der Wasserdampf auf dem Prozeßgut von etwa 45°C. Unter dreidimensionalem Mischen während des Einsaugens kondensiert der Wasserdampf im Prozeßgut in Form feinsten Tröpfchen. Gleichzeitig beginnt die Entwicklung von CO_2 , das über die Vakuumpumpe 16 abgezogen wird.

Nach Einbringen der genannten Wassermenge wird die Reaktion eine Minute laufen gelassen und dann volles Vakuum angelegt. Bei ausreichend dimensionierter Vakuumpumpe (100–200 m³ pro Stunde) kann die Wasserentfernung bei etwa 20 mbar innerhalb von 2 bis 5 min erzielt werden.

Hierbei ergibt sich folgende Wärmebilanz:

Die kondensierte Wassermenge bewirkt eine Kalorienzufuhr von etwa 10 500 Kilojoule (2 500 Kalorien). Dem Prozeßgut kann man näherungsweise eine spezifische Wärme von 0,84 Kilojoule (0,2 Kalorien) pro Kilogramm zuschreiben. Da die vorgelegten 85 kg Prozeßgut dementsprechend nur 71,2 Kilojoule (17 Kalorien) benötigen, damit sie um 1°C erwärmt werden, hat sich die Temperatur des Prozeßgutes bei diesem Vorgang um etwa 15°C (von 45°C auf 60°C) erwärmt.

Durch das Anlegen des Vakuums bzw. die dadurch bedingte Verdampfung wird diese Energie wieder verbraucht, so daß nach der Wasserentfernung des ersten Zyklus die ursprüngliche Temperatur des Gutes von 45°C wieder erreicht werden sollte. Da aber die Manteltemperatur der Prozeßkammer 65°C beträgt, stellt sich nach dem ersten Zyklus eine Prozeßguttemperatur von etwa 50°C ein, da durch die Konvektion des einströmenden Wasserdampf/Heißluft-Gemisches an der Kammerwand der Wärmeübergang etwas verstärkt wird. Die Reaktionstemperatur mit Calciumcarbonat ist bei einer Prozeßguttemperatur von 50°C noch vernachlässigbar gering.

Wenn man diesen Zyklus wiederholt, stellt sich nach der Wasserentfernung eine Prozeßguttemperatur von etwa 55°C ein, was bereits zur Bildung eines stabilen trockenen Endproduktes genügt, wenn die Restfeuchtigkeit mit etwa 10 mbar Unterdruck entfernt wird. Wiederholt man den Zyklus ein drittes Mal, dann ist die Stabilität des Endproduktes noch höher, die Brausewirkung aber schon etwas verringert, da bereits etwa 20% des ursprünglich vorgelegten Calciumcarbonates in der Zwischenschicht zu Calciumcitrat umgesetzt sind.

Durch Veränderung der eingesetzten Menge Wasserdampf, der Temperaturen und des Vakuums kann man die Reaktivität bzw. Brausetemperatur des Endproduktes wunschgemäß steuern. Das einmal festgelegte Verfahren kann z. B. wie folgt programmäßig mit der beschriebenen Vorrichtung gesteuert werden:

Das beispielsweise über ein Manometer gesteuerte Regelventil 142, das in der Prozeßkammer 14 einen Druck von beispielsweise 700 mbar hält, wird zu gewählten Programmzeitpunkt geschlossen, so daß die Pumpe 16 die Prozeßkammer 14 auf volles Vakuum bringt.

Wird das Ventil 142 wieder geöffnet, dann gelangt bei entsprechender Einstellung in einer gewählten Zeiteinheit von beispielsweise 2 min eine Menge von beispielsweise 500 ml Wasser in die Prozeßkammer 14. Nach dieser Zeitspanne wird das Ventil 142 geschlossen und z. B. nach weiteren 60 sec. das Ventil 152 zum Erzielen des vollen Vakuums geöffnet. Hat das Vakuum in der Prozeßkammer einen Endwert von z. B. 20 mbar erreicht, kann der Zyklus wiederholt werden.

Nach zwei oder drei Zyklen kann die Prozeßkammer zur abschließenden Trocknung des Prozeßgutes etwa 15 min auf Werte von unter 10 mbar gehalten werden, wodurch auch das reaktiv gebildete Calciumcitrat entwässert wird und auf diese Weise stabilisierend für das Produkt wirkt.

Beispiel 3:

33 kg kristallisierte Zitronensäure der Kristallgröße 0,3 bis 0,6 mm, 10 kg Zitronensäure pulverisiert, 25 kg mikronisiertes Calciumcarbonat sowie 3 kg Natriumfluorophosphat und 200 g Lebensmittelfarbstoff werden in die Reaktionskammer 14 eingebracht und darin auf 45°C erwärmt.

Nun wird unter den Bedingungen von Beispiel 2 der Zyklus insgesamt dreimal durchgeführt. Nach der abschließenden Trocknung ist sowohl der Farbstoff als auch das Natriumfluorophosphat durch dessen leichte Wasserlöslichkeit unter Einwirkung des kondensierenden Dampfes sehr gleichmäßig verteilt; sowohl bei Betrachtung der einzelnen Teilchen unter dem Mikroskop als auch bei der Analyse sind keine signifikanten Verteilungsdifferenzen feststellbar.

Beispiel 4:

90 Teile Rohrzucker und 10 Teile Vitamin C werden in einem Vakuummischkessel auf etwa 40°C gebracht; man schaltet sodann ein Konstantvakuum von 600–900 mbar ein. Anschließend läßt man innerhalb einer Minute eine Wassermenge von einem Teil in einer Luftmenge von etwa 20 Teilen durch die Mischung strömen, wobei man bei hoher Rührgeschwindigkeit dreidimensional (schwingend) mischt. Der Vorgang dauert etwa 60 Sekunden. Sodann wird das Ventil zur Luftzufuhr geschlossen und das niedrige Konstantvakuum über eine Ventilsteuerung durch die volle Pumpenleistung ersetzt. Der Trocknungsvorgang dauert etwa 60 Sekunden. Nach diesen 60 Sekunden ist ein Endwert von etwa 30 mbar erreicht.

In diesem Moment wird das Ventil zur Luft-Dampf-Zufuhr geöffnet und wiederum auf das vorherige Konstantvakuum umgeschaltet. Diese Schritte können 5–10mal wiederholt werden, wobei ein gesamter Zeitaufwand von maximal 30 Minuten nötig ist. Das resultierende Granulat ist absolut gleichförmig, selbst zugefügte Farbstoffe wären absolut gleichmäßig verteilt, und das Produkt kann über ein rotierendes Sieb vollkommen staubfrei zur Weiterverarbeitung oder Verpackung ausgetragen werden.

Beispiel 5:

95 Teile Lactose werden mit 4,5 Teilen Polyvinylpyrrolidon und 0,5 Teilen eines hochwirksamen Hormons vermischt und auf 40°C erhitzt. Man legt dann ein Konstantvakuum von etwa 800 mbar an.

In diesem Falle läßt man als Agglomerationsmittel eine Lösung von Aceton in Luft einströmen. Diese Lösung kann aus 1 Teil Aceton in 5–10 Teilen Luft bestehen.

Verwendet man hier beispielsweise Lactose mit einer Korngröße von 0,2 mm, dann erhält man nach einer Behandlung von 5 Stufen eine totale Verklammerung des Hormons mit der Lactose, wobei bei den einzelnen Teilchen auch hier selbst bei Anwendung genauester Analytik keine Verteilungsunterschiede festgestellt werden können.

Besonders interessant wird das Verfahren aber dann, wenn man gleichzeitig so schwierig zu verteilende Stoffe wie Kolloide oder Pseudokolloide, Polymetacrylsäureester, Schellack, Wachse oder ähnliches mehr vorlegt.

Wiederholt man das Einströmen des Luft-Lösungsmittel-Gemisches in mehreren, gegebenenfalls auch 20 oder sogar 30 Stufen, dann erhält man jede gewünschte Art von verzögerter Wirkstofffreigabe in der einfachsten denkbaren Form und unter Einsatz leicht durchzuführender Automatisationsmaßnahmen.

Beispiel 6:

50 kg kristallisierte Zitronensäure der Kristallgröße 0,3 bis 0,6 mm, 15 kg Magnesiumoxidpulver und 15 kg Zitronensäure pulverisiert, werden in den Reaktionskessel eingebracht und auf 50°C erwärmt. Man stellt sodann auf ein Konstantvakuum von 700 mbar ein und läßt innerhalb von 2 Min. ein Dampf/Luftgemisch (1 Vol.-teil Wasserdampf auf 20 Vol.-teile Luft) mit einem Druck von 500 mbar durch die Mischung strömen, wobei mit 10 U/min dreidimensional gemischt wird. Anschließend wird die Luftzufuhr geschlossen und mit voller Pumpenleistung die Trocknung bis 20 mbar ca. 2 Min. durchgeführt. Dabei klammert sich das Magnesiumoxid, unterstützt durch das Zitronensäurepulver, an der Oberfläche der Zitronensäurekristalle unter Bildung einer Magnesiumcitratbindeschicht an. Dieses Vorgehen wird zyklisch viermal wiederholt, wobei beim vierten Mal 15 kg Kaliumcarbonat wasserfrei (70% unter 0,2 mm Korngröße) zugeführt werden, das nunmehr mit den noch freien Oberflächen der Zitronensäure teilweise reagiert und seinerseits dort unter Bildung einer Kaliumcitratschicht verankert wird. Anschließend wird auf 10 mbar unter Rühren mit 2 U/min endgetrocknet. Zum Abschluß werden natürliches Aroma, Süß- und Füllstoffe zugefügt.

Beispiel 7

40 kg Zitronensäure der Korngröße 0,4–0,6 mm, 2,4 kg Süßstoff und 18 kg Eisen-2-gluconat werden in einem Vakuumgranulator eingebracht, der eine Manteltemperatur von 65°C aufweist. Die Masse wird auf 50°C erhitzt.

Am Vakuummischkessel wird ein Konstantvakuum von 600 mbar eingestellt. Das Heizgerät für die Lufterhitzung wird auf 120°C eingestellt; die Pumpen 11; 16 und die Ventile werden so geregelt, daß bei 600 mbar 500 l Heißluft pro Minute in die Prozeßkammer einströmen. Man läßt nun innerhalb von 2 Min. eine Menge von 400 ml Wasser aus dem Behälter in den Wärmeaustauscher strömen und verdampfen. Mit dieser Dampf/Luft/Mischung wird durch das Kondensieren auf dem Prozeßgut das Eisengluconat auf die Zitronensäure granuliert.

Nach Einbringen der Wassermenge wird volles Vakuum angelegt, auf 20 mbar unter gelegentlichem Rühren getrocknet und das Wasser in ca. 5 Min. entfernt. Sodann gibt man zum Prozeßgut 10 kg Natriumbicarbonat und wiederholt dann den Vorgang in gleicher Weise, wobei eine Anreaktion zwischen der Zitronensäure und dem Natriumbicarbonat erfolgt. Nach der Trocknung auf 20 mbar werden nochmals 10 kg Natriumbicarbonat zugesetzt und die zyklische Behandlung wird wiederholt. Das Produkt wird nun bei einer Temperatur von 50°C auf 20 mbar endgetrocknet. Sodann werden 3 kg Aroma und 4 kg Füllstoffe zugesetzt, und das Granulat wird über die Siebmaschine ausgelassen.

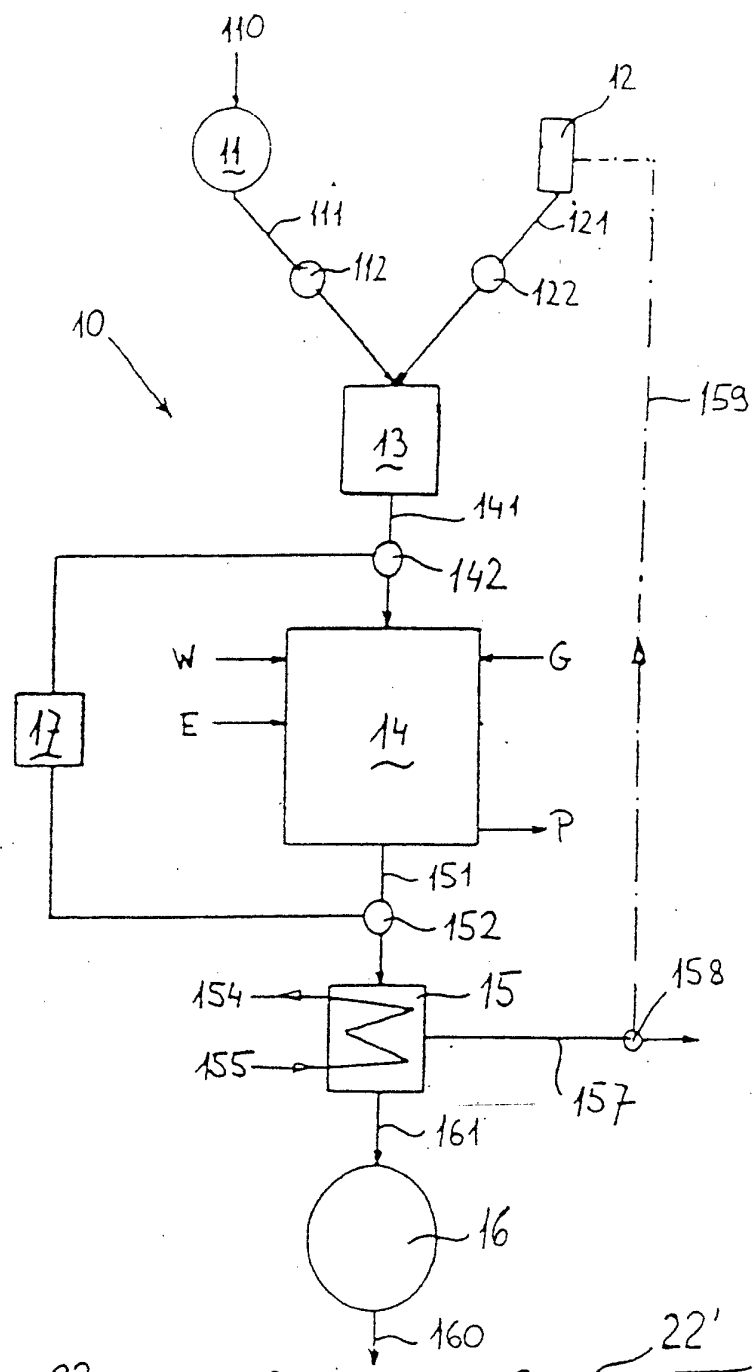


FIG. 1

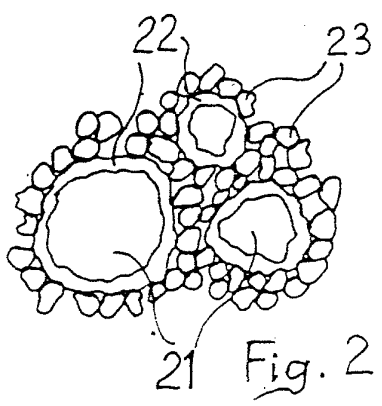


Fig. 2

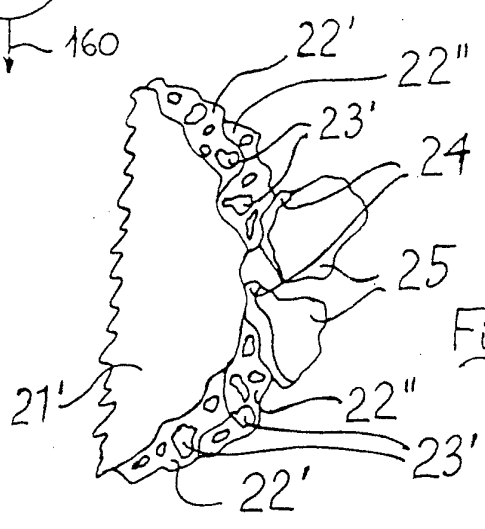


Fig. 3