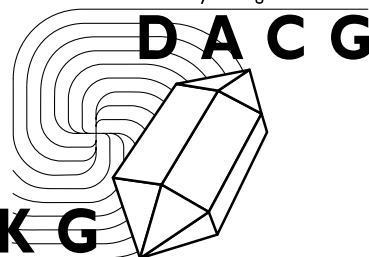


# FACET

dutch association for crystal growth



i n f o r m a t i e b l a d v a n d e

NVKG

nederlandse vereniging voor kristalgroei

maart 2003

nummer 1

## FACET

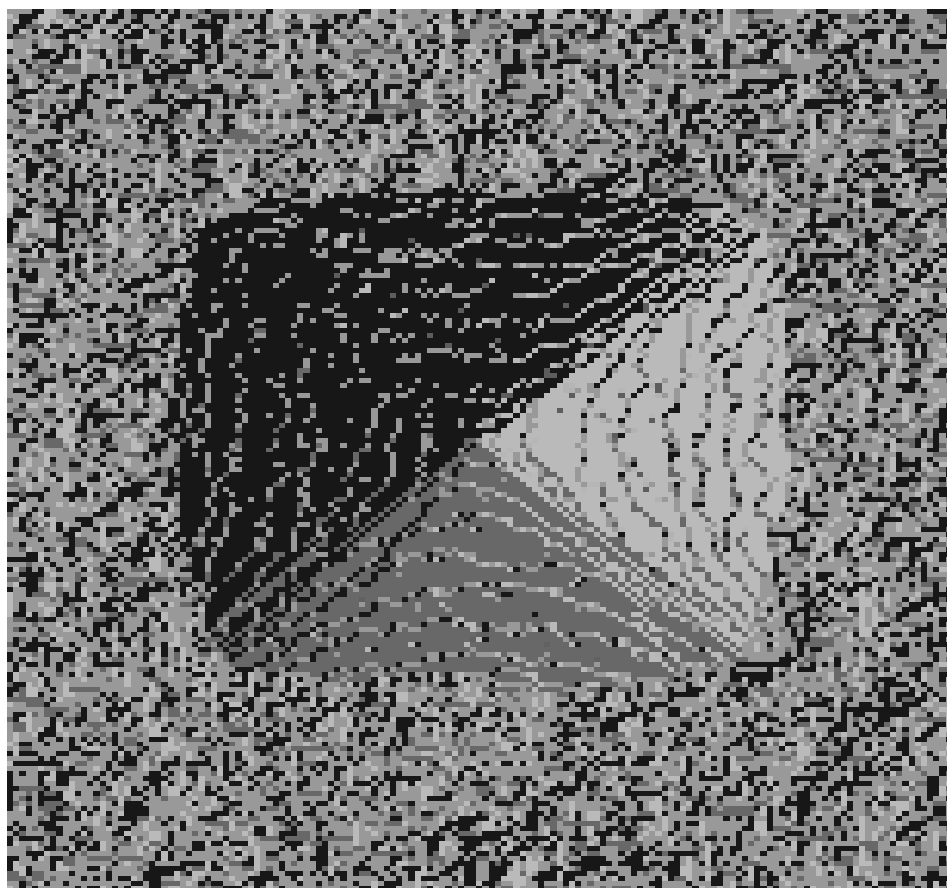
informatieblad van de NVKG  
sectie van de KNCV en de NNV

## redactie

J.W.M. Frenken

## Redactieadres

Prof.dr. J.W.M. Frenken  
Kamerlingh Onnes  
Laboratorium  
Universiteit Leiden  
Postbus 9504  
2300 RA Leiden  
tel (071) 5275603 (5480)  
fax (071) 5275404  
frenken@phys.leidenuniv.nl



## inhoud

redactioneel 2

kristalgroeidag

13 juni 2003, UTRECHT 3

aankondiging Najaarsvergadering 3

NVKG Kristalgroei prijs 5

samenvattingen proefschriften 6

## Secretariaat NVKG

Prof dr JPJM van der Eerden  
Universiteit Utrecht  
Scheikunde, sectie Grensvlakken  
Padualaan 8  
3584 CH Utrecht  
Tel: 030 - 2533125  
Fax: 030 - 2533946  
E-mail: [J.P.J.M.vanderEerden@chem.uu.nl](mailto:J.P.J.M.vanderEerden@chem.uu.nl)

## Bestuur NVKG

Dr ir HJM Kramer	voorzitter
Prof dr JPJM van der Eerden	secretaris
Dr R Geertman	penningmeester
Prof dr JWM Frenken	FACET
Prof dr E Vlieg	lid
Dr RFP Grimbergen	lid
Dr G Bögels	lid

## Omslagfoto

Een computersimulatie van een piramide die kan ontstaan tijdens het etsen van silicium. Dergelijke piramides zijn in de praktijk ongewenst.

Voor dit onderzoek ontving Dr. Erik van Veenendaal op 8 november 2002 de Kristalgroeprijs 2002 (zie ook verder in dit nummer). werd uitgevoerd op de afdeling Vaste Stof Chemie van Prof. E. Vlieg en Dr. W.J.P. van Enckevort van de Katholieke Universiteit Nijmegen, in samenwerking met de afdeling Micromechanische Transductietechniek van Prof. M. Elwenspoek van de Universiteit Twente.

*Foto aangeleverd door: Erik van Veenendaal, Elias Vlieg en Willem van Enckevort, [Katholieke Universiteit Nijmegen](#).*

## Redactioneel

Voor u ligt de eerste FACET van dit jaar. In deze FACET vindt u aankondigingen van de de NVKG-kristalgroeidag op 13 juni 2003 in Utrecht en de NVKG-jaarvergadering en excursie, die georganiseerd wordt bij Fuji Photo Film B.V. te Tilburg, op 31 oktober 2003.

Zoals gebruikelijk doet de redactie op deze plaats een oproep naar input. Wat kunt u bijdragen?

- Aankondigingen van lezingen, symposia en congressen (niet alleen de activiteiten die u zelf organiseert, maar ook activiteiten waarover u langs andere weg bent geïnformeerd)
- Verslagen van (kristalgroei)-conferenties
- Artikelen (mag ook heel kort zijn!) over een opmerkelijke ontdekking
- Advertenties: bijvoorbeeld i.v.m. vacature
- Omslagfoto's (met toelichting). Telkens zal de beste ingezonden foto op de omslag van de FACET worden afgedrukt samen met een korte toelichting aan de binnenzijde van het blad. Bovendien zullen de foto's op de fotogalerij van onze webstek worden gepost.

De drempel voor uw bijdragen is *zeer laag*: aanleveren kan per brief, fax, [e-mail](#), of telefoon. En we staan natuurlijk open voor alle direct of indirect met de NVKG verwante onderwerpen.

[Joost Frenken](#)

## Elektronische FACET

Bij voorkeur sturen wij u de FACET op in de vorm van een PDF-file, die als attachment wordt toegevoegd aan een e-mail bericht. Voor de "digibeten" onder ons: een PDF-file kan probleemloos op *elke computer* worden gelezen. Hiervoor hebt u het programma Acrobat Reader nodig, dat *gratis* op uw computer wordt gezet vanaf de website van de firma Adobe: klik op het logo, of surf naar <http://www.adobe.com>.



Staat u nog niet op onze elektronische verzendlijst, geef uw e-mail adres dan a.u.b. even aan [ons](#) door!

Net zoals de vorige elektronische FACETten, bevat ook dit exemplaar weer handige, automatische links voor web en e-mail.

## **Kristalgroeidag** (voorheen Kristalgroeimarkt)

*Datum:* Vrijdag, 13 juni 2003

*Plaats:* Afdeling Physical Chemistry of Interfaces / Grensvlakken, Universiteit Utrecht

*Organisator:* Prof dr JPJM van der Eerden

De Kristalgroeidag zal worden geopend door prof.dr Alfons van Blaaderen (Universiteit Utrecht, afd. Soft Condensed Matter) met een lezing over colloïdale kristallen.

Iedereen die een lezing wil houden of een poster wil presenteren, wordt verzocht zich aan te melden via F.Yarrow ([F.Yarrow@chem.uu.nl](mailto:F.Yarrow@chem.uu.nl) of tel 030-2533211) **vóór 15 april 2003** (svp titel van praatje of poster vermelden) Met name jonge onderzoekers worden van harte uitgenodigd hieraan deel te nemen.

Overige deelnemers worden verzocht zich voor **vóór 1 mei 2003** aan te melden.

*Meer informatie over het programma zal spoedig na 1 april volgen.*

## **Jaarvergadering / Excursie NVKG 2003**

*Datum:* Vrijdag, 31 Oktober 2003

*Plaats:* Fuji Photo Film B.V., Tilburg

*Organisator:* Dr Gertjan Bögels

*Thema:* Epitaxial Crystallisation Processes

### **Oproep voor sprekers: meldt u bij de organisator!**

Het thema van deze bijeenkomst omvat niet alleen de "klassieke" epitaxiale groei, maar ook kristallisatie- en ordeningsprocessen op andere kristallen en oppervlakken.

Correspondentie: Dr. Gertjan Bögels  
Tilburg Research Laboratory-TD  
Postbus 90156  
5000 JL Tilburg  
Tel: 013-5791329 Fax: 013-5791901  
E-mail: [gebo@fuji-ef.nl](mailto:gebo@fuji-ef.nl)

## **Biological Surfaces and Interfaces**

**EuroConference on Understanding and Improving Specific Interactions**

Castelvecchio Pascoli, Italy, 21 - 26 June 2003

Organizers: Andrew Thomas (UK), Frances Jones (UK), Bengt Kasemo (Sweden)

Sessions will include:

- \* introductory keynote overviews of the field to date;
- \* surface modification and patterning for enhanced biocompatibility;
- \* fundamental surface science studies of biologically important molecules/materials;
- \* adsorption of macromolecules and the behaviour of biomembranes and genomics and proteomics.

Deadline for applications: 31 March 2003

Scientific Programme and on-line Application at

<http://www.esf.org/euresco/03/pc03187>

## **Industriële kristallisatie en precipitatie**, 13 – 15 mei 2003, Delft

### **3-daagse cursus (georganiseerd onder auspiciën van de NVKG)**

Kristallisatie wordt toegepast als scheidingsproces. Het resultaat daarbij is een vast produkt dat aan steeds strengere produktspecificaties moet voldoen. Deze specificaties betreffen naast de kristalgrootteverdeling ook aspecten van zuiverheid, vorm en inclusies, die sterk gerelateerd zijn aan de lokale procescondities in de kristallisator. Een goed kristallisatorontwerp en de keuze en beheersing van de procescondities zijn daarin essentieel voor de produktkwaliteit. Bij precipitatie beïnvloedt ook de menging van de reactanten in sterke mate de eigenschappen van de uiteindelijke deeltjes, zoals de mate van agglomeratie en het type polymorf. In deze cursus komen zowel organische als anorganische systemen aan de orde en worden zowel batch als continue systemen behandeld. Batch-koelkristallisatie en precipitatie worden vaak toegepast bij de productie van fijnchemicaliën en farmaceutische produkten, terwijl verdampingskristallisatie veelal wordt toegepast als scheidingsproces voor bulkprodukten.

#### *Resultaat:*

De cursus reikt u methoden aan om kristallisatie- en precipitatieprocessen te ontwerpen, op te schalen en te optimaliseren.

#### *Bestemd voor:*

Omdat kristallisatie en precipitatie in de proces-, de farmaceutische en de voedingsmiddelenindustrie veel voorkomende processen zijn, is deze cursus bestemd voor alle procestechnologen, chemici en fysici in deze bedrijven en in de universitaire wereld. Ook voor anderen, zoals apparatenbouwers of stafmedewerkers, die worden geconfronteerd met beslissingen rond de aanschaf van apparatuur is dit een zeer relevante cursus.

#### *Docenten:*

Prof.dr.ir. G.M. van Rosmalen, Dr. H.J.M. Kramer, Prof.dr. P.J. Jansens, Dr. M. Seckler. Alle docenten zijn verbonden aan het Laboratorium Apparatenbouw Procesindustrie, TU-Delft.

#### *Onderwerpen:*

- Produktkwaliteit van kristallijne produkten,
- Primaire processen die een rol spelen in een kristallisatie / precipitatie proces zoals groei, kiemvorming, attritie en agglomeratie,
- Invloed van hydrodynamica en menging, en van verontreinigingen op het kristallisatie proces,
- Mathematische beschrijving van het kristallisatieproces m.b.v. populatie-, massa- en enthalpiebalansen en de implementatie hiervan in een simulatiepakket,
- Basiskennis en procedures, noodzakelijk voor de keuze van het kristallisatieproces, de bedrijfsvoering, de keuze en dimensionering van de meest geschikte kristallisator en de optimalisatie van het proces,
- Processen die aan de orde komen: verdampingskristallisatie, smeltkristallisatie, koelkristallisatie, precipitatie, en speciale technieken als superkritische kristallisatie en eutectische vrieskristallisatie,
- Karakteristieke ontwerpaspecten van de meest gangbare types kristallisatoren,
- Optimalisatie van de bedrijfsvoering van zowel continue als batchprocessen,
- Karakterisering van een kristalsuspensie o.a. aan de hand van de kristalgrootteverdeling en de oververzadiging van het moederloog,
- Behandeling van door uzelf aangedragen problemen.

#### *Data:*

13-15 mei 2003; het programma eindigt de 13de met een gezamenlijk diner; op de 14de wordt een sessie met demonstraties in het Laboratorium Apparatenbouw Procesindustrie afgesloten met een dinerbuffet.

#### *Plaats:*

Dutch Hotel, Delft

#### *Prijs:*

Cursusgeld: €1.560,- incl. lunches en diners (excl. BTW).

---

## NVKG Kristalgroeprij 2002 uitgereikt aan Dr Erik van Veenendaal

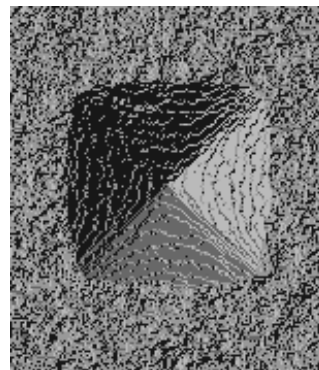
**De Kristalgroeprij 2002 is op 8 november 2002 uitgereikt aan de Nijmeegse onderzoeker dr. Erik van Veenendaal voor zijn fundamenteel onderzoek aan het nat chemisch etsen van silicium.**

Erik van Veenendaal (Giesbeek, 1973) krijgt de prijs voor zijn onderzoek aan de groei en het etsen van silicium. In dit onderzoek zijn de fysisch chemische processen tijdens etsen op fundamenteel niveau beschreven via zowel computersimulaties als via theoretische modellen. De resultaten zijn verwerkt in een computerprogramma dat het etsproces kan voorspellen, en zijn vervolgens getoetst aan experimentele resultaten van nat chemisch etsen van silicium. Dit laatste proces is van groot belang in het groeiende gebied van microsensoren en andere microsystemen.

Het onderzoek, dat plaatsvond in het kader van een project van de Technologiestichting STW, werd uitgevoerd op de afdeling Vaste Stof Chemie van Prof. E. Vlieg en Dr. W.J.P. van Enckevort van de Katholieke Universiteit

Nijmegen, in samenwerking met de afdeling Micromechanische Transductietechniek van Prof. M. Elwenspoek van de Universiteit Twente. In 2001 promoveerde dr. Erik van Veenendaal cum laude op dit onderzoek. Daarvoor studeerde Dr. Erik van Veenendaal scheikunde en wiskunde aan de Katholieke Universiteit Nijmegen, studies die hij beide cum laude afrondde. Momenteel is Dr. Erik van Veenendaal werkzaam bij het Philips Natuurkundig Laboratorium te Eindhoven.

Prof dr E Vlieg



*Een computer-simulatie van een piramide die kan ontstaan tijdens het etsen van silicium. Dergelijke piramides zijn in de praktijk ongewenst.*

---

## Oproep voordrachten voor de NVKG kristalgroeprij 2003

Dit jaar zal opnieuw de NVKG prijs voor kristalgroei, bestaande uit een oorkonde en een geldbedrag van €1000, worden toegekend aan een jonge onderzoeker voor hoogstaand wetenschappelijk onderzoek op het gebied van de kristalgroei. De prijs is bedoeld voor de auteur van het beste proefschrift of van een daarmee gelijkwaardige serie wetenschappelijke publicaties (bijvoorbeeld opgesteld in een industriële context). Het proefschrift dient na 1 januari 2001 met succes te zijn verdedigd aan een Nederlandse universiteit. Voor de toekenning van de prijs komen Nederlanders in aanmerking en niet-Nederlanders die hun onderzoek in Nederland hebben verricht.

De kandidaat, met een leeftijd van maximaal 35 jaar tijdens de uitreiking, moet hebben getoond te beschikken over grote bekwaamheden als onderzoeker alsmede over wetenschappelijke originaliteit en productiviteit. Bovendien moet de kandidaat een goed inzicht hebben in de problemen op het vakgebied van de kristalgroei. De toekenning van de prijs

geschiedt door het bestuur van de NVKG op basis van een aanbeveling door een selectiecommissie van drie deskundigen. De uitreiking van de prijs zal plaatsvinden tijdens de NVKG jaarvergadering, die op 31 oktober 2003 gehouden zal worden bij Fuji, Tilburg.

Het bestuur van de NVKG geeft aan iedereen de gelegenheid om geschikte kandidaten schriftelijk voor te dragen. Een voordracht, met daarin de naam van de kandidaat, een korte argumentatie waarom de betrokkene in aanmerking komt, een kort curriculum vitae en drie exemplaren van het proefschrift of de serie van publicaties, dient uiterlijk **19 september 2003** toegezonden te worden aan de voorzitter van de selectiecommissie: Prof.dr. Elias Vlieg, NSRIM afdeling Vaste Stof Chemie, Toernooiveld 1, 6525 ED Nijmegen (email: vlieg@sci.kun.nl).

De kandidaatstelling dient vertrouwelijk te worden behandeld.

---

## Besluitenlijst Bestuursvergadering NVKG 17 februari 2003

- Elias Vlieg stelt stukje op over kristalgroeprij en zendt dit aan Joost voor plaatsen op website en in FACET.
- Jan van der Eerden zorgt dat er info over het kristalgroeijsymposium voor FACET en de website komt.
- Bestuursleden geven aandacht aan representatieve afbeeldingen voor in en om FACET: sturen naar Joost Frenken.
- Groepsleiders zien erop toe dat samenvattingen van proefschriften naar FACET worden gestuurd.

- Rob Geertman start contributie-innings procedure op.
- Kirstalgroeiemarkt krijgt nieuwe naam, voorlopig Kristalgroeijsymposium. Aankondiging in FACET maart/april.
- Najaarsvergadering op 31 oktober, bij Fuji Tilburg. Organisatie: Gert-Jan Bögels.
- Kristalgroeijsymposium 2004: TU Delft, organisatie Herman Kramer.
- Najaarsvergadering 2004: BioSynth Oss, organisatie Rob Geertman.
- Kristalgroeprij 2004: Elias Vlieg kondigt deze aan in FACET. Rob Geertman checkt mogelijkheden KNCV subsidie.

## RECENTE PROEFSCHRIFTEN

**Hilde A. Rinia**

<http://www.library.uu.nl/digiarchief/dip/diss/1969187/inhoud.htm>

Gepromoveerd

5 september 2001, Universiteit Utrecht

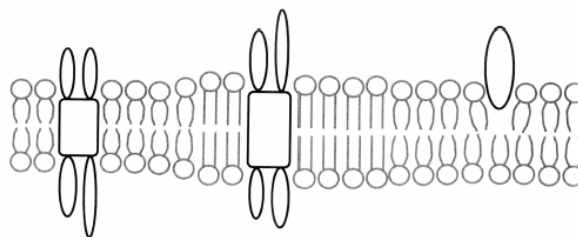
Promotor

Prof. Dr. J.P.J.M. van der Eerden

Deze samenvatting is bedoeld voor niet-ingewijden, opdat zij een idee krijgen van waar ik tijdens mijn promotie mee bezig ben geweest. Ik heb vijf jaar lang modelmembranen bekeken met een geavanceerd soort microscoop. Om te snappen waarom iemand als ik zich überhaupt zo lang met modelmembranen bezig kan houden, is het handig om wat meer te weten over biologische membranen, waar mijn membranen model voor stonden. Biologische membranen zijn een soort vliesjes die om (en in) levende cellen zitten. Zij vormen een barrière tussen wat binnen en wat buiten de cel zit.

Membranen bestaan uit lipiden en eiwitten. De lipiden vormen een dubbellaag waarin de eiwitten zitten (zie Fig. 1). De eiwitten zorgen er onder andere voor dat er transport door de lipide laag mogelijk is, van bijvoorbeeld voedingsstoffen die de cel in moeten, of afvalstoffen die de cel uit moeten. Ook signalen worden via eiwitten door de membraan doorgegeven, zoals bijvoorbeeld signalen van je hersenen naar je spieren.

Het is belangrijk dat membranen goed functioneren, en dat de transport routes goed werken, anders gaat een cel dood. Er zijn dan ook erg veel ziektes die te wijten zijn aan het feit dat er ergens in het lichaam membranen niet goed werken.



*Schematische tekening van een membraan, bestaande uit een dubbellaag van lipiden (grijs) met daarin eiwitten (zwart). De kopgroepen van de lipiden (afgebeeld als bolletjes) zijn wateroplosbaar (hydrofiel). De staarten van de lipiden (afgebeeld als streepjes, twee per kopgroep) zijn niet wateroplosbaar (hydrofoob).*

Omdat membranen in een waterige omgeving zitten, is het 't voordeligst voor de lipiden om met de hydrofobe staarten naar elkaar toe te zitten, zodat ze allemaal grenzen aan andere staarten, en zijn afgeschermd van het water door de hydrofiel kopgroepen. Het gedeelte van de membraaneiwitten dat in contact staat met de staarten, is ook relatief hydrofoob.

De laatste tijd denken steeds meer wetenschappers dat niet alleen de eiwitten, maar ook de lipiden van belang zijn bij het transport door de membraan. Lipiden zouden zich met dat transport kunnen bemoeien doordat bepaalde lipide soorten in de membraan bij elkaar gaan zitten en zo clusters



(domeinen) kunnen vormen. Hoe dit precies werkt is nog niet helemaal duidelijk. Wat wel duidelijk is, is dat de structuur van membranen erg belangrijk is voor het goed functioneren van die membranen.

Het doel van mijn onderzoek was enerzijds het verkrijgen van know-how op het gebied van het maken van modelmembranen die geschikt zijn om met Atomic Force Microscopie (AFM) te bekijken, en het daadwerkelijke bekijken van die lagen met AFM. Met deze techniek wordt een oppervlak (in dit geval het oppervlak van mijn zelfgemaakte modelmembraan) met een hele scherpe tip afgetast, vergelijkbaar met een grammofoon. Deze tip voelt hoogteverschillen in het oppervlak en uiteindelijk krijg je een profiel van je oppervlak op je beeldscherm te zien. Deze techniek is zo gevoelig en nauwkeurig dat je er individuele moleculen mee zichtbaar kunt maken. Anderzijds was het de bedoeling om eiwitten in die lagen in te bedden en meer informatie over de structuur van die membraaneiwitten te verkrijgen. Aan de eerste vraag is beantwoord. Het is gelukt om zulke modelmembranen op plaatjes te maken en ze zonder al te veel geknoei onder die AFM te krijgen en te bekijken. Het tweede doel bleek iets moeilijker, en uiteindelijk ben ik, zoals zovele andere promovendi, een andere weg ingeslagen.

Als eerste heb ik modelmembranen bekeken waarvan de onderste laag uit ongeladen lipiden bestond, en de bovenste laag uit negatief geladen lipiden. Negatief geladen lipiden zijn van belang voor de werking van verschillende membraaneiwitten. Op deze lagen bleken vreemde verhogingen te zitten (Figuren in Hoofdstuk 2), die in het begin veel verwarring zaaiden, maar uiteindelijk bleken te zijn ontstaan doordat de lipide dubbellen op bepaalde plekken omhoog kwamen van het

plaatje waar ik ze op had gezet. Hierdoor zijn we meer te weten gekomen over hoe lipide dubbellen zich op een plaatje gedragen, onder andere dat lipiden uit de bovenste laag naar de onderste laag kunnen bewegen (en vice versa). In ons geval waren dat negatief geladen lipiden die uit de bovenste laag naar de onderste laag waren verhuisd, maar daar werden afgestoten door het onderliggende plaatje, dat ook negatief geladen is.

Naast pure lipide lagen heb ik ook membranen bekeken waar ik kleine model eiwitjes in heb gestopt en daarin werden domeinen gevormd met een extreem geordend streepjes patroon (Figuren in Hoofdstuk 3 en 4, met name 3.2 A). Dit wil niet zeggen dat in de echte membranen ook zulke streepjes zitten, maar het is wel vreemd dat er in dit soort systemen zo'n ordening plaatsvindt. We hebben een vermoeden dat deze ordening niet wordt veroorzaakt door speciale interacties tussen eiwitten en lipiden, maar dat waarschijnlijk algemenere factoren, zoals de vorm van de moleculen, een rol spelen.

Verder heb ik in lipidelagen, bestaande uit drie verschillende lipiden, lipide domeinen kunnen zien (Hoofdstuk 5, Figuren 5.2 en 5.3) die ervan verdacht worden invloed te hebben op het transport door membranen. Dit is wederom geen sluitend bewijs dat er in membranen om levende cellen ook zulke domeinen zitten, maar het geeft wel aanwijzingen dat dit toch best wel eens het geval zou kunnen zijn. Bovendien is de stap naar echte celmembranen onder de microscoop te leggen nu makkelijker gemaakt. Als blijkt dat daarin inderdaad ook zulke domeinen te zien zijn, zou dat het beeld dat iedereen vanaf 1972 over membranen heeft, drastisch kunnen veranderen.

---

## Liesbeth I. De Jong

Gepromoveerd 27 mei 2002, Universiteit Utrecht  
Promotor Prof. Dr. J.P.J.M. van der Eerden

### *Research aim*

This thesis describes studies on crystallization phenomena performed with the atomic force microscope in various systems. On starting the studies a few goals were formulated. Firstly, since crystallization is strongly dependent on temperature a method had to be found in order to keep the temperature constant during the

measurements at a user-defined value. Secondly, though much information can be obtained by visual comparison of AFM images, a more advanced arithmetical data treatment procedure should be developed in order to obtain a profound knowledge of the crystal growth processes. Thirdly, in the department of physical chemistry of interfaces some research

had been done on crystallization phenomena in thin films but the AFM should be capable of visualizing crystallization processes of other materials as well. Finally, during previous studies qualitative knowledge on crystallization within organic thin films was obtained. However, little was known on how and why the crystals were formed on various time scales. It was anticipated that detailed AFM studies could give more quantitative insight into the crystallization process, especially when the sample temperature could be regulated. Insight into the crystallization process would not only be of interest from a (fundamental) crystallization point of view but also from a materials science viewpoint since the materials used are of interest for making supramolecular structures.

The main results of this thesis will be briefly summarized and discussed on the basis of the research goals postulated above.

#### *Temperature regulation*

When thinking about a method to control the sample temperature in the AFM set-up the first thing noticed was that for our (mainly organic) samples the accessible temperature range needs not to be very broad, say 10°C - 60°C. The first prototypes of temperature controller were based on a Peltier element, which is capable of both heating and cooling. Heating with the Peltier stage went perfectly. However, cooling was more difficult due to problems with the removal of heat within the Peltier stage integrated in the AFM set-up (even when used as a cooling device the net heat production of a Peltier stage is positive). Therefore, these prototypes were set aside and a new prototype based on resistive wire heating was built which could only heat the sample (chapter 4). Measurements below room temperature were made possible with the aid of a simple cooling system. The AFM set-up was placed on a base plate and covered with a bell-glass. In the base plate a gas inlet and outlet ensured the possibility of flowing cold nitrogen gas inside the bell-glass hence lowering the temperature. Then the heating stage was turned on to a temperature higher than the temperature inside the bell-glass. In this way the sample temperature was changed from 10°C to 40°C. The upper and lower limits of the heating stage are not defined yet. A computer program measures the sample temperature continuously and a feedback system regulates

the amount of heat input. In this way the sample temperature can be controlled within 0.3°C during several hours. The present feedback system is still sensitive to the temperature inside the bell-glass but ideas to resolve this have been developed and should be implemented. This would ensure an even better temperature stability. The main advantages of this heating device are that it is cheap to make, easy to control and that it has long-term temperature stability.

A first temperature dependent study is described in chapter 5 where oxime 1 crystals were scanned at various temperatures. When spin-coating oxime 1 (figure 1.3A) crystals are observed on the first AFM image which was produced after spin-coating, without any sign of an initial amorphous layer. Sublimation of the crystals was observed with a velocity strongly depending on the sample temperature. The time necessary for sublimation ranges from 40 minutes at 40°C to more than 10 hours at 20°C. LFM measurements at low scanning force on the crystals during sublimation did not show any contrast. Inside crystals of oxime 1 molecules are arranged as dimers, hence normal sublimation proceeds via sublimation of dimers. When the scanning force was increased the LFM images show the existence of areas with a different friction coefficient. These results suggested that the AFM tip is capable of breaking the bond within the organic dimers. This was confirmed by height measurements. The force necessary to break the dimeric hydrogen bonds was dependent on temperature and was within theoretical predictions. So, by AFM scanning a hydrophobic surface can become hydrophilic. This concept can be extended to other systems where controlled manipulation of surfaces is of major importance.

#### *Image processing*

Drifting of AFM images and non-ideal piezo properties alter consecutive AFM images and hamper a direct comparison between them. In chapter 7 a fully automated program is described which is capable of aligning two different AFM images of an unaltered sample relative to each other, such that the difference between the images is zero. In this way, a correction for drift and piezo effects is made. It is shown that a temperature change affects the shifting behaviour between images. But the



program can do more. When images can be aligned relative to each other even when the sample surface is altered in the time span between the images, the program can be used to determine the difference between the images. These differences are now only caused by real sample changes and are not affected by drift and piezo effects. A program like this would be of extreme value when studying dynamic processes such as crystallization with the AFM. Though the program seems to work very well on grids, the test images of oxime 1 crystals had a rather low resolution in combination with very irregularly shaped crystals both preventing the exploration of all the possibilities of the program. From crystal growth theory it can be anticipated that the distance between steps has an influence on the growth or sublimation rate. Due to the mentioned problems, for our oxime 1 crystals a relation between the step distance and the sublimation rate could not yet be established. Nevertheless, the mean vertical sublimation velocity could be calculated. In order to analyse AFM images a flattening procedure is necessary. A sophisticated way to perform this is included in the program. Since with this procedure the level of the substrate can be defined more precisely, the calculation of the volume of particles can be performed with a higher precision.

*Crystallization phenomena observed with AFM*  
The AFM also proved to be a useful tool to study colloidal crystallization as is described in chapter 3. Colloidal crystals were prepared with a new procedure leading to the formation of high-quality colloidal crystals, consisting of several layers, at a wall in a relatively short time period. Since the crystals were formed directly on a substrate no extra sample preparation step had to be done. The often rather volatile suspension media and the sedimentation of colloidal particles hinder in-situ AFM measurements on colloidal crystallization. On the other hand, removing the crystals from the suspension often has an influence on the quality of the crystals which weakens the meaning of ex-situ AFM measurements. Due to the specific sample preparation, removing the sample from the suspension does not influence the quality of the crystals. The sample preparation procedure should be applicable to other

colloid-polymer systems. For these cases the AFM is a useful technique to study the quality and structure of the colloidal crystals.

A substantial part of this thesis concerns AFM measurements on oligo(cyclohexylidene) oximes. Details of the crystallization process of these members of the oligo(cyclohexylidene) family were monitored in-situ with the AFM. All oxime samples were prepared with the spin-coating technique, a fast and easy-to-handle method to prepare thin layers. However, the homogeneity in layer distribution is often only locally. Large differences can occur when considering the entire wafer as was noticed when studying samples of sulfoxime (chapter 2). Care has to be taken to choose these sample parts which are the most representative. Therefore, every measurement was repeated several times. Probably the use of the extreme volatile chloroform as the solvent is one of the origins of the problem. A better homogeneity in layer distribution may be obtained by using a variation of the spin-coating technique where first the sample with the amount of solution needed is rotated slowly so a uniform liquid film can be formed. Then, the rotation frequency is increased and the dry film is obtained. A method like this is however not feasible for chloroform. Also, the way of dropping the solution on the wafer could be improved leading to a better homogeneity. A final thing to notice is that little is known about the temperature behaviour during spin-coating. Evaporation of the solvent costs energy, hence the temperature decreases during the spin-coating process which may affect the properties of the layer obtained. It is however not easy to monitor the temperature of the sample during spin-coating.

Crystallization experiments were performed on three different oxime molecules (see figure 1.3 for schematic drawings, regular nomenclature and abbreviated names) both with and without the use of a heating stage. Microcrystals of oxime 1 were observed directly after spin-coating without any sign of the formation of an amorphous layer (chapter 5 and 7). Crystallization of oxime 2 was studied at various temperatures using a commercially available heating stage (chapter 6). For the first time, nucleation and crystallization are observed within thin layers of oxime 2. The higher the temperature the faster these processes proceed which is explained using a simple model for combined thermodynamics

and kinetics of crystal growth. Moreover, the model also explains the amount and size of nuclei formed, the growth rate and the size of the crystals at a particular temperature. In the course of time the smaller crystals disappeared, it is still unclear whether this is due to sublimation or due to Ostwald ripening. Problems with the determination of the volume of the crystals were the basis of this uncertainty. With the computer program (chapter 7) these problems will be solved in future.

Crystallization within sulfoxime layers could only take place when the layer has an optimal thickness (chapter 2). Strong interactions between sulfoxime molecules, in combination with strong interactions between the sulfoxime molecules and the substrate, lead to a gel-like structure preventing crystallization in either too thick or too thin layers. In order to describe the crystallization process in sulfoxime layers having an optimal thickness, a new mechanism for crystallization within thin films was proposed, namely Ostwald crystallization. During Ostwald crystallization first amorphous clusters are formed, some of them turned crystalline. Only these crystalline clusters grow in time, coinciding with the disappearance of the amorphous clusters. Ostwald crystallization is a combination of the Ostwald rule of stages and Ostwald ripening. The Ostwald crystallization process is preceded by a transformation of a continuous sulfoxime film into a discontinuous sulfoxime film.

#### *Thin film crystallization pathways*

Combination of the results obtained from studies on the three different oxime systems as described in this thesis leads us to the following theory namely that spin-coating of sulfoxime, oxime 1 and oxime 2 on hydrophilic wafers always lead to the formation of an amorphous layer. Crystallization can take place within this layer, though the time necessary for crystallization is strongly dependent on the oxime used.

The formation of the layer itself is not surprising since spin-coating is often used to prepare thin films. Let us now consider the crystallization process in more detail. Before starting this project crystallization of oxime systems was described as a thin film analogue of crystallization from the melt. For both crystallization from the melt and the (sulf)oxime systems one starts with an amorphous layer

and ends with crystals. However, the route towards the crystal formation is completely different. During growth from a melt crystals are continuously surrounded by the melt, in the (sulf)oxime systems material has to be transported over the substrate towards the crystals. A thermodynamic description of a process is independent of the route taken; hence thermodynamic properties like the driving force for crystallization can be used to describe the (sulf)oxime systems. The driving force for crystallization in these systems is the reduction of the surface free energy. For oxime 1 the kinetics are too fast to follow this process with the AFM. For the sulfoxime system surface reduction is accomplished by Ostwald crystallization (chapter 2). During oxime 2 crystallization the layer disappeared meanwhile forming smaller and larger crystals (chapter 6).

However, the kinetics decide whether crystallization actually takes place. In the case of oxime 1 the crystallization kinetics are very fast, crystals are observed within the ~ 10 minutes necessary after spin-coating to put the sample in the AFM and prepare the AFM for the first imaging. Hence, oxime 1 molecules have a high mobility. Decreasing the temperature will be an option to unravel the details of oxime 1 crystallization with sufficient low kinetics. Unfortunately a lower temperature also means a lower driving force for crystallization. For both oxime 2 and sulfoxime molecules the mobility is less: for oxime 2 because these molecules are heavier, for sulfoxime because of the additional sulphur-sulphur interactions. Hence, crystallization proceeds slower as can be observed easily.

The AFM measurements described in this thesis provided new knowledge of the crystallization pathways within organic thin films. In order to describe the crystallization processes, crystal growth theories should be applied carefully. Future experiments have to prove whether the new mechanism of Ostwald crystallization can be used to describe the crystallization processes in other systems.

#### *Concluding remarks*

The research described in this thesis shows that with the AFM both via in-situ and via ex-situ measurements, knowledge about crystallization processes can be obtained. With the heating stage measurements at various temperatures were performed leading to new

insights into the crystallization behaviour of organic thin films. The development of an intelligent computer program for the processing of AFM images looks very promising for the analysis of future crystallization experiments. Though the systems studied here are not

directly applicable in commercial devices, knowledge obtained in fundamental research like this leads to a better understanding of materials properties and can eventually lead to the manufacturing of better devices.

---

## **Mona P. Moret**

Titel proefschrift      Preparation and Properties of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition  
Gepromoveerd        12 december 2002, Katholieke Universiteit Nijmegen  
Promotor              Prof. Dr. Poul K. Larsen  
Co-promotor         Dr. Paul R. Hageman

The work described in this thesis is the result of four years research on PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (PZT) thin films at the University of Nijmegen in the Experimental Solid State Physics III group. PZT materials are of high interest for their ultimate applications in thin film form. The two of main interest for our studies were micromechanical and optical devices based on their piezoelectric and electro-optic properties. The PZT layers were grown by MOCVD, Metalorganic Chemical Vapor Deposition. This specific vapor-phase growth technique is described in the thesis both generally and in the detailed context of the reactor used for this study. The structure, the morphology, and the optical properties of the grown layers were intensively analyzed with a variety of characterization techniques.

The layers were of two main types: polycrystalline layers grown on platinized silicon wafers (4" and 6" diameter) for eventual micromechanical devices, and hetero-epitaxial layers grown on SrTiO<sub>3</sub> (STO) crystals (1 by 1 cm) for eventual optical devices. The platinized silicon substrates were not inert to the warming-up procedure prior to growth, and the initial multilayer Pt / Ti / SiO<sub>2</sub> / Si structure of the substrate was modified in the warming-up procedure with the modifications (called damage) dependent on the warming-up ambient. Damage could not be suppressed, but nitrogen was found to be a less harmful environment and the modifications prior to growth were investigated in order to characterize the PZT-substrate stack properly. The damages are such that these platinized silicon substrates are not suitable for growth at 700°C for an extended time, as the platinum layer peels off the silicon wafer and the PZT

layer can not be further processed. Nevertheless several growth studies could still be performed on such substrates.

Composition control of the PZT layers is not straightforward because several oxides are involved in the PZT formation. For PT (x = 0) growth, TiO<sub>2</sub> does not nucleate easily in these films and PbO desorbs relatively easily at 700°C. Therefore a PT single phase is easily formed. On the other hand, if the precursor partial pressures are too high, PbO can be formed in addition to PT. The PbO phases present in the PT films were analyzed. For PZ growth (x = 1), it is different as ZrO<sub>2</sub> nucleates very easily. ZrO<sub>2</sub> by-phases are formed with PZ at standard precursor partial pressures and single phase PZ is formed when high partial pressures are used. Growth of PZT is a competitive process between ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> to form perovskite PZT, and Zr-rich PZT is formed at high precursor partial pressures. In addition to composition-control-aspects, the morphology and the structure of the polycrystalline layers were carefully studied. The growth studies performed in this research were complicated by poor run reproducibility due mainly to the Zr and Pb precursor flows. It was therefore not possible to perform a study adequate for creating a growth model. An interesting polycrystalline film obtained in non-reproducible Pb-deficient conditions exhibited peculiar flat triangular PZT crystals, as well as the ZrO<sub>2</sub> phase.

PZT hetero-epitaxial layers grown at 700°C are interesting as, during growth, the PZT lattice is cubic (paraelectric phase) and transforms upon cooling to tetragonal, rhombohedral, or orthorhombic (ferroelectric / antiferroelectric phase) depending on composition. Therefore

domains of different crystallographic orientation are formed to accommodate the distortion of the lattice and are present in the layers at room temperature. Studies of these domains have already been discussed in the literature for tetragonal and rhombohedral PZT. The morphology and structure of the hetero-epitaxial orthorhombic PZ layers were investigated in this thesis. The PZ layers are composed of (120) oriented domains, as well as (002) domains for layers thicker than about 260 nm, with respectively 2 and 4 variants each. These variants correspond to the 6 different elongation directions of the paraelectric cubic structure to form the antiferroelectric orthorhombic structure. Finally, the optical properties of the hetero-epitaxial layers for different compositions and thicknesses were studied. The refractive-index dispersion, sensitive to composition, was measured from 1.55 eV (800 nm) to 3.72 eV (333 nm) by ellipsometry and reflectivity, as a function of composition. A Cauchy extrapolation was used to estimate the refractive index down to 0.62 eV (2000 nm). It

indicates that the refractive index is close to linear in  $x$  not only at 633 nm, as shown in previous reports, but also up to 2000 nm. The absorption edge is insensitive to composition, and is located at  $3.6 \pm 0.1$  eV ( $340 \pm 10$  nm). To conclude, several points can be highlighted. Insight was gained into the complexities and subtleties of PZT growth in a classical horizontal MOCVD reactor. Careful analyses of the structure and morphology of typical MOCVD-grown PZT films were carried out, which should be helpful to future researchers. Additionally, the limits of the platinized silicon substrates for the growth of such films were clearly detailed. Domain formation and morphological analysis of hetero-epitaxial PZ layers on STO are described. Though PZT films are eventual candidates for optical devices further information about thin film optical properties is required. The refractive index of these MOCVD PZT hetero-epitaxial PZT layers was measured as a function of composition and wavelength.

## Sean Bermingham

Titel proefschrift A Design Procedure and Predictive Models for Solution Crystallisation Processes – Development and Application

Gepromoveerd Technische Universiteit Delft

Dit proefschrift beschrijft de ontwikkeling en toepassing van een systematische ontwerpprocedure en voorspellende modellen gericht op zowel procesgedrag en productkwaliteit.

Het inleidende hoofdstuk behandelt allereerst de toepassing, voordelen en problemen van kristallisatieprocessen in de chemische industrie. De problemen zijn gerelateerd aan productkwaliteit en procesgedrag. Hoewel sommige problemen kunnen worden opgelost met behulp van procesregeling, zijn de meeste problemen gerelateerd aan beslissingen genomen tijdens de ontwerpfase. Desondanks bestaat er weinig op het gebied van systematische procedures en hulpmiddelen voor het betrouwbaar ontwerpen van kristallisatieprocessen. Het doel van dit promotieonderzoek is daarom het ontwikkelen van een prototype ontwerp pakket voor kristallisatieprocessen bestaand uit een systematische procedure en hulpmiddelen. Het

kader van dit onderzoek is gedefinieerd in termen van de aard van het chemisch systeem (relatief goed oplosbare stoffen), kristallisatiemethode (indirect koelen, flashkoelen en verdampen), operatiewijze (batch, semi-batch en continu), flowsheet configuratie (één- en meertraps) en kristallisator type (geroerde tank, draft tube, draft tube baffle en forced circulation).

De relaties tussen productkwaliteit, kristallisatiemechanismen, procescondities, geometrie van de kristallisator en operatiecondities staan ter discussie in Hoofdstuk 2. Voor wat betreft productkwaliteit is er een onderscheid gemaakt tussen productgedrag en productsamenstelling. Klantenspecificaties worden over het algemeen gedefinieerd met betrekking tot productgedrag, terwijl kristallisatiemodellen productkwaliteit voorspellen in termen van productsamenstelling. Daarna volgt een overzicht van de kristallisatiemechanismen die

de productsamenstelling van de kristallen bepalen. Ten slotte volgt een uiteenzetting van de voorwaarden voor een ontwerpprocedure en fenomenologische modellen die noodzakelijk worden geacht voor het betrouwbaar ontwerpen van kristallisatieprocessen die voldoen aan hun product- en procescriteria. De gevolgen van een beperkte domeinkennis, beperkte reken capaciteit en, waarschijnlijk het belangrijkste, beperkingen van de menselijke procesontwerper, staan centraal.

Systematische ontwerpprocedures hebben als doel het verbeteren van zowel de kwaliteit van het ontwerp als van het ontwerpproces. Hoofdstuk 3 introduceert een nieuwe hiërarchische procedure voor het conceptueel ontwerpen van kristallisatieprocessen. De hiërarchie bestaat uit vier ontwerp niveaus. De eerste twee niveaus hebben voornamelijk betrekking op het productontwerp, terwijl de laatste twee ontwerp niveaus meer op procesontwerp zijn gericht. Op ieder niveau van de ontwerpprocedure wordt gekeken naar de ontwerp specificaties, de ontwerp variabelen en de domeinkennis nodig voor het genereren, analyseren en optimaliseren van ontwerp alternatieven. De ontwerp procedure is geschikt voor meerdere scenario's voor wat betreft het kristallijne product (eindproduct, bijproduct of afvalproduct) en de rol van het kristallisatieproces (conversie, scheiding of zuivering).

Het genereren, evalueren en optimaliseren van ontwerp alternatieven vereist kristallisatieprocesmodellen die beschikken over een voorspellend vermogen met betrekking tot de verhoudingen tussen productkwaliteit en procesontwerp- en procesoperatievariabelen. Hoofdstuk 4 betreft de ontwikkeling van een modelleerraamwerk gericht op het snel genereren van consistente procesmodellen voor een groot bereik aan kristallisatieprocessen. Scheiding van kinetiek en hydrodynamica wordt gezien als een essentiële hoeksteen voor het ontwikkelen van voorspellende kristallisatieproces- en productmodellen. Voor deze scheiding zijn twee alternatieve modelleer benaderingen geëvalueerd die als basis kunnen dienen van het te ontwikkelen modelleerraamwerk, te weten compartmental modelling en computational fluid dynamics. De eerste modelleer benadering is gekozen omdat het een rigoureuzere beschrijving toelaat van de

kristalgrootteverdeling (KGV of CSD) en de procesdynamica, ten koste van een als acceptabel beschouwd verlies in resolutie voor het beschrijven van veranderingen in de ruimtelijke dimensies. Daarna volgt de presentatie van een compartimentatieprocedure, dat wil zeggen een procedure voor het vormen van een netwerk van compartimenten dat de belangrijkste hydrodynamische kenmerken van een bepaalde kristallisator benadert. De compartimenten vertegenwoordigen volumes van de kristallisator met uniforme omstandigheden. Hetzelfde model van een enkel compartiment wordt gebruikt voor de beschrijving van alle volumes. Het hart van dit hoofdstuk behandelt de aannames, kenmerken, behouds vergelijkingen, kinetiek vergelijkingen en sedimentatie vergelijkingen van dit generieke compartimentmodel. Ten slotte wordt ingegaan op de toepassing van het ontwikkelde kristallisatieproces- en productmodelleerraamwerk op de hele reeks kristallisatieprocessen die binnen het kader van dit onderzoek liggen.

Rigoureuze kristallisatieprocesmodellen hebben over het algemeen geen analytische oplossingen. Daarom concentreert Hoofdstuk 5 zich op numerieke oplossingen voor deze modellen. Voor dit doel worden verschillende commercieel beschikbare modelleer pakketten beschouwd. Het gekozen pakket is een generiek procesmodelleer pakket dat gebruikt kan worden voor stationaire en dynamische simulaties, parameter-schatting berekeningen en optimalisaties. Hoewel dit pakket stelsels van differentiële en algebraïsche vergelijkingen tot een vooraf bepaalde precisie kan oplossen, is dit niet het geval voor partiële differentiaalvergelijkingen, zoals bijvoorbeeld de populatie-balansvergelijking, en integraalvergelijkingen zoals de berekening van momenten. Teneinde oplossingen te vinden voor dergelijke vergelijkingen, moeten ze eerst worden omgezet in eenvoudige differentiaalvergelijkingen of algebraïsche vergelijkingen. Voor deze transformatie wordt in dit onderzoek de eindigevolumemethode toegepast. De precisie van deze transformatie of benadering wordt bepaald door de discretisatiereolutie van het kristalgrootte-domein en de formulering van de populatiebalansvergelijking. Het meest geschikte discretisatietype, namelijk lineair of logaritmisch, hangt af van het toegepaste

kristallisatiekinetiekmodel. Voor het kinetiekmodel van Gahn, het voor dit onderzoek meest interessante model, levert een logaritmisch kristalgrid de meest precieze resultaten voor een gegeven aantal gridpunten. Het optimale aantal gridpunten is een compromis tussen precisie en numerieke oplossnelheid. Initieel werk met het Gahn-model bracht enkele vreemde discontinuïteiten aan het licht tijdens de implementatie van conditionele vergelijkingen met betrekking tot de kristal grootte op een gediscrèteerd domein. Het gladstrijken van deze niet fysische discontinuïteiten is essentieel voor de modelgebaseerde optimalisatieberekeningen voor ontwerp en operatie in Hoofdstuk 7. Voordat een kristallisatieprocesmodel kan worden toegepast voor optimale ontwerpdoeleinden van een nieuw chemisch systeem, dient men eerst de waarden te schatten van de onbekende modelparameters, in het bijzonder de parameters van het kristallatiekinetiekmodel, en in tweede instantie het model te valideren met betrekking tot het voorspellend vermogen, welk noodzakelijk is voor ontwerpdoeleinden. Dit is het onderwerp van Hoofdstuk 6. Hiertoe worden experimentele gegevens verzameld van twee types kristallisatoren met een verschillende schaal grootte, namelijk een 22-liter Draft Tube kristallisator en een 1100-liter Draft Tube Baffle kristallisator. Beide zijn continue verdampingskristallisatoren en uitgerust met on-line meettechnieken die de ontwikkeling tonen van de kristal grootteverdeling tijdens het opstarten en het verdere procesverloop. Het modelsysteem voor deze experimenten is de kristallisatie van ammoniumsulfaat uit water. Teneinde te voorzien in een referentiekader voor het beschrijvende en voorspellende vermogen van het kinetiekmodel van Gahn, worden de parameterschat- en validatie-exercities ook uitgevoerd met de kinetiekmodellen van Ottens, Eek en Ó Meadhra. Het model van Ó Meadhra (acht onbekende parameters) heeft het beste beschrijvende vermogen, terwijl het model van Gahn (slechts twee onbekende parameters) de beste voorspellende waarde heeft met betrekking tot zowel veranderingen in schaal en type kristallisator als roerdersnelheid. Tot slot wordt geïllustreerd hoe hetzelfde kristallisatieprocesmodel kan worden gebruikt om vooraf het nut van additionele metingen te bepalen en om

experimenten te ontwerpen met een maximale hoeveelheid informatie.

In Hoofdstuk 7 wordt de gevoeligheid bepaald van het voorspelde procesgedrag en productkwaliteit voor veranderingen in de compartimentenstructuur van een kristallisator, alvorens het in dit onderzoek ontwikkelde en gevalideerde procesmodelleerraamwerk te gebruiken voor ontwerpdoeleinden. Het eerste deel van dit hoofdstuk behandelt het modelleren in compartimenten van de UNIAK 1100 liter DTB kristallisator en de 360 m<sup>3</sup> DTB kristallisator. Hiertoe worden de verschillende compartimentstructuren uit Hoofdstuk 4 gebruikt. De simulaties met deze verschillende structuren geven algemene indicaties over het belang van (i) het gebruik van een kinetiekmodel voor het oplossen van kristallen in tegenstelling tot de aanname van volledige oplossing voor het kiemvernietigingssysteem van een DTB kristallisator, (ii) het in acht nemen van de hold-up van de annulaire zone, (iii) het indelen in compartimenten van het kristallisatorlichaam, en (iv) het modelleren van interne classificatie. De resultaten van deze simulaties dienen dan ook ter validatie van de compartimentstructuren, gebruikt voor de beschrijving van de 22-liter DT en de 1100-liter DTB kristallisator voor het parameterschatten en de modelvalidatie in Hoofdstuk 6. Het tweede deel van Hoofdstuk 7 beschouwt het genereren van optimale kristallisatorontwerpen. Hiertoe worden standaard rekenkundige optimalisatietechnieken gebruikt die ruimte laten voor een flexibele formulering van randvoorwaarden en een doelfunctie. Het probleem dat hier wordt bestudeerd is het ontwerp van één of meer DTB kristallisatoren voor het kristalliseren van ammoniumsulfaat uit water met een gezamenlijke productiecapaciteit van 94 kton/jaar. Om dit probleem op te lossen met behulp van het ontwikkelde modelleerraamwerk, zijn er vijf vrijheidsgraden, vijf randvoorwaarden en een economische doelfunctie geformuleerd. De randvoorwaarden zijn zowel productkwaliteit als operationeel gerelateerd en de vrijheidsgraden hebben betrekking op zowel ontwerpaspecten als operationele aspecten.

In het laatste hoofdstuk van dit proefschrift worden perspectieven geboden voor het gebruik van de resultaten van dit onderzoek en aanbevelingen gedaan voor verder onderzoek.



## Gerrit Westhoff

Titel proefschrift	Design and analysis of suspension crystallisers. Aspects of crystallisation kinetics and product quality
Gepromoveerd	24, september 2002, Technische Universiteit Delft
Promotoren	Prof. dr. ir. P.J. Jansens, Prof. ir. J. Grievink
Co-promotor	Dr. ir. H.J.M. Kramer

Crystallisation is an old and common used separation process to produce a pure solid phase from a solution. In spite of this, the operation of crystallisation processes often poses difficulties. Some problems at the production of a crystalline product are poor product quality such as low purity, undesirable crystal size distribution during production and caking behaviour of the final product during storage and transport. Other problems are related to the operability of crystalliser plants, such as blockages of pipelines due to encrustation or high solids concentration and fluctuations in product quality due to dynamic behaviour of the crystallisation process.

Because of this, an important objective in the crystallisation research is to overcome the operational problems and to improve the operability and product quality of industrial suspension crystallisers. In addition, crystallisation models are required for a reliable design and scale-up of crystallisers. Currently, the design and scale-up of industrial crystallisers is mainly based on experience and rules of thumb. The scale-up rules are somewhat unreliable. This is related to the lack of physical understanding of the relevant kinetic processes occurring in the crystalliser.

For a reliable design, scale-up, and optimal operation of crystallisers rigorous models are required. These models should predict the product quality (such as crystal size distribution and filterability) as well as the dynamic process behaviour of industrial crystallisers using the geometric dimensions of the crystalliser, the actual operating conditions, and the physical properties of the solvent and solute.

The research presented in this thesis is focussed on the development of such a rigorous predictive crystallisation model. The general model framework for crystallisers as developed in the UNIAK-III project is used as starting point. This model framework, with an implemented rigorous crystallisation model,

was validated by Neumann (2001). The main conclusions were:

- the model enables an accurate modelling of the steady-state median crystal size
- the width of the crystal size distribution is not well predicted
- improper description of the dynamic (start-up) behaviour of the crystallisers

Neumann (2001) came up with possible explanations for the observed discrepancies of the model:

- rounding-off of the crystals, which results in an overestimation of the secondary nuclei by the model
- difference in growth behaviour of primary and secondary nuclei
- inaccurate modelling of growth rate dispersion by using a size dependent growth model

In general, the conclusion could be drawn that the results of the model framework presented by Neumann (2001) are promising. Therefore, the research is focussed on the possible explanations for the observed discrepancies of the model as mentioned by Neumann (2001). In addition, research is focussed on the extension of the model framework regarding the filterability as product quality aspect. Also the design procedure of crystallisers as presented by Bermingham et al. (2000) is tested and extended. The research presented in this thesis is performed as part of the UNIAK-III program.

The following subset of goals are defined:

- Extension of the range of experimental facilities by means of the design, construction, and commissioning of a multi-functional pilot plant crystalliser, which could be used to study crystallisation kinetics for several model compounds.
- Development of a model to predict the filterability of crystal slurries of suspension crystallisers based on crystal size distribution information.

- Analysis of the effect of rounding-off of the crystals and the validation of the scale-up capability of the crystallisation model, as used by Neumann (2001), with a chemical model system different from ammonium sulphate-water system.
- Investigation of the growth behaviour of primary and secondary nuclei.
- Validation of the applicability of a size dependent growth model to simulate growth rate dispersion.

In Chapter 2 a 2-litre cooling crystalliser, a 75-litre Draft Tube (DT) crystalliser, an 1100-litre Draft Tube Baffled (DTB) crystalliser, and the used measurement equipment are described.

Chapter 3 describes the design process and the resulting experimental set-up of a multi-functional 75-litre pilot plant crystalliser. The crystalliser can operate in different operating and crystallisation modes. This enables the generation of experimental information on the relationship between process conditions and product quality for different model systems. The design is realised using a recently proposed hierarchical design procedure (Birmingham et al., 2000), which is extended with an additional level for the design of instrumentation and control. The use of a systematic design procedure during the design of a pilot plant crystalliser is useful. The procedure structured the design process and identified the areas where more domain knowledge has to be obtained. This method also enables the identification of different kinds of problems (safety, controllability, etc.) in an early stage. The designed experimental set-up is realised at the Laboratory for Process Equipment of the Delft University of Technology and several crystallisation experiments are successfully performed. The deviation between the in the design procedure specified median crystal size and the observed ones in the realised crystalliser emphasises the need for better predictive crystalliser models.

Chapter 4 describes the influence of the process conditions on the crystal slurry filterability during the evaporative crystallisation of KNO<sub>3</sub> in an 1100-litre DTB crystalliser. The filterability of the crystal slurry is calculated using a porosity model of Ouchiyama and Tanaka (1984) and a permeability model of MacDonald et al. (1991). The modelled permeability is compared to the measured ones. The calculated porosity, based on the

measured crystal size distribution, is about a factor 10 too low. This resulted in permeability values, which were orders of magnitude lower than the measured values. It is supposed that the porosity model is not applicable for crystal slurries with a large amount of small particles. In Chapter 5, the used general model framework and implemented kinetic model are outlined.

A part of the general model framework are an attrition model and a Size Dependent Growth (SDG) model proposed by Gahn and Mersmann (1999 a, b), which were analysed and validated in Chapter 6. Especially the effect of rounding-off of the crystals and the scale-up capability is analysed. For this purpose an attrition sensitive model system (potassium nitrate-water) was selected. The model is validated by using a laboratory scale 2-litre batch cooling crystalliser, a 75-litre DT crystalliser, and a semi-industrial 1100-litre DTB crystalliser. The model parameters ( $\Gamma_s$ ,  $k_r$ ) are fitted using experimental data from the 2-litre cooling crystalliser and from the 75-litre DT crystalliser. The parameters are supposedly physical properties of the system, but it appears that they are not scale independent. At a given scale, the model does not predict well the measured median crystal size and the supersaturation. It is demonstrated that rounding-off of the crystals cannot be the reason of the model inaccuracies of the model prediction.

Chapter 7 examines the growth behaviour of primary and secondary nuclei. The growth behaviour of primary and secondary ammonium sulphate crystals from different crystalliser scales were studied in a 2-litre growth cell. Also the growth of potassium nitrate seeds were studied. Their growth behaviour is analysed by using a SDG model proposed by Gahn and Mersmann (1999 b). No difference between the growth behaviour of crystals originating from primary nucleation at different crystalliser scales is observed. In addition, no difference between the outgrowth of primary and secondary ammonium sulphate crystals can be distinguished. In general, it can be concluded that the SDG model enables a proper simulation of both the trends in the median crystal size and the supersaturation, but fails to describe the observed broadening of the crystal size distribution.

In Chapter 8 an alternative growth model is postulated, in view of the results of Chapter 6

and Chapter 7. The validity of the proposed healing mechanism is verified by the simulation of the growth of the smallest crystals (L0) in time in a growth experiment. In addition, the applicability of the proposed equation is analysed through simulations of steady state experimental data obtained in a 75-litre DT crystalliser. It is concluded that the proposed growth model is able to fit the experimental crystal size distribution. The model predicts the existence of a 'dead time' during which attrition fragments with large initial strain do not grow and which may last several residence times.

#### References

Bermingham S.K., A.M. Neumann, H.J.M. Kramer, P.J.T. Verheijen, G.M. van Rosmalen, J. Grievink, (2000), A design procedure and predictive models for solution crystallisation processes, AIChE Symp. Series 323, vol. 96, 250-264

Gahn C. and A. Mersmann, (1999 a), Brittle fracture in crystallization processes. Part A.

Attrition and abrasion of brittle solids, Chem. Eng. Science, 54, 1273-1282

Gahn C. and A. Mersmann, (1999 b), Brittle fracture in crystallization processes. Part B. Growth of fragments and scale-up of suspension crystallizers, Chem. Eng. Science, 54, 1283-1292

MacDonald M.J., Chao-Feng Chu, P.P. Guilloit and K.M. Ng, (1991), A generalized Blake-Kozeny equation for multisized spherical particles, AIChE Journal, 37, 10, 1583-1588

Neumann A.M., (2001), Characterizing industrial crystallisers of different scale and type, Ph.D. thesis, Delft University of Technology, The Netherlands

Ouchiyama N. and T. Tanaka, (1984), Porosity estimation for random packings of spherical particles, Ind. Eng. Chem. Fundam., 23, 490-493

---

### Marius A. van der Gun

Titel proefschrift      Production and Purification of Crystalline Particles in a Melt: Development of a novel melt crystallisation process

Gepromoveerd      Technische Universiteit Delft

Within the framework of a project sponsored by the EU and Novem and in collaboration with Sandvik Process Systems, TNO and the universities of Bremen, Moscow and Rome a novel melt crystallisation process has been developed. It consists of a solidification step followed by a purification step. The research at the Delft University of Technology was aimed at the purification of the solidified particles.

For a proper description and good understanding of the purification of these particles other aspects of the process have been studied as well. The compound used in this study is caprolactam, with water and organic compounds as impurities.

For three different particles (granules, pastilles and prills) the production method has been studied. The particles have been compared on basis of characteristics that are important with respect to purification. These are size, shape, internal structure, settling velocity and specific area. The granules are flat disks, pastilles are hemi-spherical and prills are spheres. The internal structures of these particles are

similar. The particles consist of a skeleton of caprolactam crystals. Since caprolactam forms a eutectic mixture with the impurities, impure melt is located in the interstitial space between the crystals. The interstitial space occupied with impure melt is defined as pores. By concentrating the impurities in the pores a large driving force for purification is generated. In batch purification experiments in a stirred vessel both purification kinetics and purification efficiency have been determined. The emphasis in this study was on the removal of organic impurities from caprolactam, adding water to the washing melt in order to control the operating temperature and thus the porosity of the particles. In addition to the particle type (granule, pastille, prill), the coolant temperature during production, impurity concentration (water and organic), purification temperature and mass fraction particles in the melt have been varied.

Experiments have shown that the purification rate is linear dependent on the porosity of the particle. The internal mass transfer coefficient,

which dominates the process, can be calculated from the purification rate and the specific area. The mass transfer coefficients are identical for two different organic impurities. The mass transfer coefficient of granules and prills are the same; the mass transfer coefficient of the pastilles is slightly less.

The purification efficiency is independent on the particle type and process conditions. Typically 94% of the impurities is transferred to the melt in 1.5 hours. 2% point remains in the pores and 4% point in inaccessible inclusions. After separating the solids from the melt an extra amount of melt containing impurities will be adhering to the particles outer surface. The overall purification efficiency will be less than 94% due to the adhering impure melt. This implies that other methods, such as a gravity wash column, should be investigated to increase this efficiency.

Based on a mass transfer model and experimental data from bench scale purification of pastilles in a gravity wash column a design strategy has been developed. The design strategy contains mass balances for the calculation of the mass fluxes and composition of the residue stream. The SLE-diagram is used to calculate the temperature difference between the bottom and top of the column. In order to define one unique design of the purification process, three design constraints have been identified. To reduce the effect of axial dispersion on purification, the Peclet number for the liquid phase is used as design constraint. A maximum temperature gradient is assessed to ensure bed stability. The required number of purification steps is calculated from the feed and product composition.

An investment target function is used to determine the optimum process design for the defined design constraints and process specifications. The particle diameter is used as optimisation variable because it affects the particle mass flux via the hindered settling velocity and the number of purification steps via the purification rate constant.

A comprehensive model that describes purification in a gravity wash column is presented. In addition to the differential heat and mass balances it contains a model for heat sink of the particles and the purification model that has been defined on basis of the purification experiments.

Based on the design strategy a gravity wash column for a pilot plant has been designed and constructed. The production capacity of purified product is 2.6 kg/h, the column height is 1.5 m and the column diameter is 0.073 m.

Gravity wash column experiments on a pilot scale using a 1 m<sup>2</sup> cooling belt were performed with granules containing 1 to 5 wt% impurities. It was difficult to achieve steady state during the experiments because of two reasons. Crystallisation in the top section after introduction of fresh granules and disintegration of granules in the bottom section by the hot washing melt. Due to these phenomena the column could only be operated at a capacity about 10 times lower than the design capacity.

Under these conditions it was possible to achieve a purification efficiency of 15 to 45% with a residence time of 5 to 10 hours at total reflux.

A suitable experiment that approached steady state is used for model validation. The calculated and measured temperature gradient agreed well. Based on a sensitivity study improvements to the model have been suggested. The effect of heat sink on model calculations was negligible and can be omitted from the model. The particle porosity was not included in the purification rate constant and enthalpy of the granules. However, it was shown that the particle porosity could vary up to 20% throughout the column. Therefore it must be included in the model. In addition, it showed that the granule porosity is (too) high at large reflux ratio.

Finally, a process design for the purification of particles in a gravity wash column is presented. Pastilles are selected as best suitable for purification in a gravity wash column. On average, they showed best results on purification potential, settling velocity and mechanical strength. Also, the production of pastilles on a cooling belt is a preferred production method.

For a design example on industrial scale with water as only impurity it was required to reduce the impurity concentration from 1 wt% to 0.05 wt%. Based on comparison with existing plants a production capacity of 75 kt p.a. purified caprolactam and a yield of 80% were selected as additional design specifications.

The optimised design required 10 cooling belts with a total cooling surface area of 155 m<sup>2</sup>. The gravity wash column design resulted in a

required particle diameter of 4.3 mm and one column with a diameter of 1.4 m and 10.8 m in

height.

---