

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Nichtreaktive Charakterisierung von Mikromischern durch Bilanzierung von Mischungswärmen in kontinuierlichen Fluid/Fluid-Systemen – Methodenentwicklung und Validierung (μMiKontiKal)

der Forschungsstelle(n)

DECHEMA-Forschungsinstitut SbR

Das IGF-Vorhaben 17438 N der Forschungsvereinigung DECHEMA wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Frankfurt am Main, den 29.09.2014

Ort, Datum

Dr. Jonathan Bloh

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Jonathan Bloh', written over a horizontal line.

Dr. Aneta Pashkova

Projektbearbeiter und Mitautor

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Aneta Pashkova', written over a horizontal line.

Inhalt

1. Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse und abschließende Bewertung.....	3
2. Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages	6
3. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	7
3.1. Aufbau der Apparatur und Kalibration	7
3.2. Auswahl und Anschaffung der Mikromischer	11
3.3. Auswahl geeigneter Model-Stoffsysteme.....	12
3.4. Datenbeschaffung der Referenzwerte / Messung der Exzessenthalpien	13
3.4.1. Stoffsystem Ethanol/Aceton	14
3.4.2. Stoffsystem Ethylenglykol/Wasser.....	16
3.5. Mikromischer-Vergleich	17
3.5.1. Wärmebilanzierung des kontinuierlichen Systems und grundlegende Berechnungen.....	17
3.5.2. Mikromischer-Charakterisierung mit dem Stoffsystem Ethanol/Aceton.....	20
3.5.3. Mikromischer-Charakterisierung mit dem Stoffsystem Ethylenglykol/Wasser ..	22
3.6. Einfluss der Peripherie	23
3.7. Dimensionsanalyse	27
3.8. Vergleich mit den reaktiven Methoden (Neutralisationsreaktion)	34
4. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihren innovativen Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	36
5. Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	37
6. Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden, oder in Kürze veröffentlicht werden sollen.....	38
7. Angaben darüber, ob gewerbliche Schutzrechte aus dem Vorhaben erworben wurden und ob ihre Anmeldung beabsichtigt ist	39
8. Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten.....	39
9. Förderhinweis und Danksagung	39
10. Unterschriften	40

1. Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse und abschließende Bewertung

Im Rahmen des Vorhabens wurde eine kalorimetrische Methode zur Mikromischer-Charakterisierung entwickelt, die sich auf die Mischungsenthalpie zweier nichtreaktiver Stoffe als Referenzwert für die komplette Vermischung auf molekularer Ebene bezieht. Die Methode wurde mit zwei flüssig/flüssig Stoffsystemen und insgesamt sechs unterschiedlichen Mikromischern validiert. Nach dem Aufbau und der Kalibration der Versuchsanlage zu Beginn des Vorhabens, sowie der Implementierung von Druck- im Eingang und Temperaturmessung im Ein- und Ausgang des Mixers wurden zwei Arten von Experimenten durchgeführt: (i) im Batch-Betrieb ohne Mikromischer, um den Referenzwert der Mischungsenthalpie ($h_{E,id}$) zu bestimmen; (ii) im Konti-Betrieb mit Mikromischer für die Bestimmung der effektiven Mischungsenthalpie ($h_{E,eff}$). Auf dieser Basis wurde die Mischgüte G ($G = h_{E,eff} / h_{E,id}$) berechnet.

Für die kalorimetrische Charakterisierung wurden sechs kommerziell erhältliche statische Mikromischer ausgewählt: Valco, Upchurch, IMM SIMM-2, IMM SS-CP, IMM PMMA-CP1 und IMM PMMA-CP2. Es wurde auf eine kompakte Bauweise, Materialvielfalt (Edelstahl, PEEK, PMMA-Glas) und Diversität der internen Strukturierung (Multilamination, Split And Recombine Mischprinzipien) geachtet. Anhand von Literaturdaten für die Exzessenthalpien wurden zwei flüssig/flüssig Stoffsysteme ausgewählt: Ethanol/Aceton (EtOH/AC) und Ethylenglykol/Wasser (EtGlyc/H₂O). Hierbei wurde eine starke Variation der Viskosität angestrebt und dabei auf eine Kompatibilität mit dem Baumaterial des Mixers sowie eine ausreichend hohe Mischungsenthalpie geachtet.

Die Ergebnisse der Batch-Experimente zeigen, dass die Literaturwerte zur Mischungsenthalpie sehr gut mit unserem Messsystem wiedergegeben werden können. Für das System EtOH/AC wurde jedoch eine Richtungsabhängigkeit von der vorgelegten Komponente beobachtet. Die Gründe dafür konnten im Rahmen des Vorhabens experimentell nicht eindeutig geklärt werden. Dieser Effekt wurde für das System EtGlyc/H₂O nicht beobachtet.

Die Ergebnisse der kontinuierlichen Experimente zeigen deutliche Unterschiede in der Mischleistung der Mikrostrukturen, abhängig vom Stoffsystem und Mischungsprinzip. Mit dem System EtOH/AC wurden vier Mikromischer charakterisiert (Valco, IMM SIMM-2; Upchurch und IMM SS-CP), mit und ohne am Ausgang des Mixers eingebauter Verweilschleife. Für die Netto-Leistung der vier Strukturen (ohne Schleife am Ausgang) waren deutliche Unterschiede zu erkennen. Die beste Mischleistung haben der Upchurch und IMM SIMM-2 Mischer gezeigt, gefolgt von den IMM SS-CP Mixern. Mit dem Einbau der Verweilschleife am Mischer-Ausgang wurde die Leistung der Mischer von den Eigenschaften der Schleife eindeutig dominiert und es waren kaum Unterschiede zwischen den Strukturen zu erkennen. Mit dem Stoffsystem EtGlyc/H₂O wurden fünf Mischer ohne die

am Ausgang eingebaute Verweilschleife charakterisiert: Valco, Upchurch, IMM SS-CP, IMM PMMA-CP1 und IMM PMMA-CP2. Hier zeigten die Strukturen basierend auf dem Split And Recombine Prinzip (IMM SS-CP, IMM PMMA-CP1 und IMM PMMA-CP2) die beste Leistung. Überraschenderweise hat der Upchurch Mischer eine sehr schlechte Leistung für das hochviskose System gezeigt, im Gegensatz zum System EtOH/AC.

Eine Veränderung der Peripherie wurde für die drei Mischer Valco, Upchurch und IMM SS-CP durchgeführt. Dabei wurde ein zweites hochpräzises Dosiersystem (Fa. HNP/Fa. Wagner) eingesetzt, um die Messungen mit dem Stoffsystem EtOH/AC zu wiederholen. Dies zeigte einen deutlichen Effekt auf die gemessene Mischgüte, am stärksten ausgeprägt für den Valco und den IMM SS-CP Mischer. Im Fall der Verwendung des HNP/Wagner Dosiersystems zeigte der Valco Mischer eine vergleichbare Leistung mit dem IMM SS-CP Mischer (ca. 30-50% Steigerung). Auch der IMM SS-CP Mischer zeigte auch eine deutliche Verbesserung. Am wenigsten beeinflusst von dem Austausch der Pumpenarten war der Upchurch Mischer.

Für das System EtOH/AC und vier Mikromischer (Valco, IMM SIMM-2, Upchurch und IMM SS-CP) wurde auch eine Dimensionsanalyse durchgeführt. Dies erlaubte einen direkten Vergleich mit Strukturen, die anhand der Villermaux-Dushman Reaktion charakterisiert wurden. Weiterhin wurden zwei Mischer auch anhand einer Neutralisationsreaktion (Säure/Base) charakterisiert: Upchurch (mit und ohne Schleife am Ausgang) und IMM SS-CP (ohne Schleife am Ausgang). Die Ergebnisse hierfür waren leider unschlüssig mit sehr starken Abweichungen vom Literaturwert. Deshalb wurde die reaktive Charakterisierung anhand der Neutralisation nicht für die anderen vier Strukturen fortgesetzt.

Für beide Stoffsysteme (EtOH/AC und EtGlyc/H₂O) und alle Pumpenarten wurde für den Upchurch Mischer und zum Teil für den IMM SIMM-2 Mischer eine eindeutige Abweichung der berechneten Mischgüte G über 1 beobachtet. Die Gründe dafür konnten im Rahmen des Vorhabens nicht eindeutig geklärt werden. Das macht quantitative Aussagen über den absoluten Wert der Mischgüte G sehr schwer. Dennoch ist es möglich anhand der kalorimetrischen Charakterisierung zwei Leistungsreihen für beide Stoffsysteme zu erstellen:

Stoffsystem EtGlyc/H₂O: IMM SS-CP≈IMM PMMA-CP1 > IMM SS-CP3 > Upchurch > Valco

Stoffsystem EtOH/AC: Upchurch > IMM ISMM-2 > IMM SS-CP >> Valco

Abschließende Bewertung:

Die Ziele des Vorhabens wurden erreicht.

Die von uns entwickelte Methode ist einfach und unabhängig vom Mischerprinzip, Material, oder Wissen über die Struktur im Detail und kann zusätzlich für die Bestimmung von Stoffdaten unterschiedlicher Mischsysteme genutzt werden. Außerdem erlaubt die kalorimetrische Methode eine starke Variation der Stoffeigenschaften (wie z.B. der

Viskosität) und ermöglicht die Charakterisierung der Strukturen unter realen Bedingungen. Das stellt einen erheblichen Vorteil im Vergleich zu den reaktiven Methoden zur Mikromischer-Charakterisierung dar, die sich in sehr engen Konzentrationsbereichen bewegen. Den Anwendern von Mikrostrukturen bietet unsere Methode eine Möglichkeit zum schnellen und praxisnahen Informationsgewinn der sehr oft ausreichend ist für eine schnelle Entscheidungsfindung. Hierbei stellt die Einschränkung auf qualitative Daten keinen Hinderungsgrund dar.

2. Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Projektziele und Ergebnisse aufgeteilt nach Arbeitspaketen Punkt für Punkt gegenübergestellt. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Projektarbeiten, welche für das Erreichen der Projektziele durchgeführt wurden, ist im anschließenden Kapitel dargestellt.

AP	Zielsetzung gemäß Forschungsantrag	Erzieltes Projektergebnis	Ziele erreicht?
AP 1	Apparaturaufbau und Kalibration	In diesem Arbeitspaket wurde die Versuchsapparatur aufgebaut und in Betrieb genommen. Es wurden Temperatur- und Druck-Messung implementiert. Die eingebauten vier Pt100-Sensoren wurden für den Temperaturmessbereich kalibriert. Es wurde eine neue Systemsoftware implementiert mit der Möglichkeit, automatisierte Messprogramme über längere Zeiträume durchzuführen.	Ja
AP 2	Auswahl und Anschaffung der Mikromischer	In diesem Arbeitspaket wurden insgesamt sechs kommerziell erhältliche Mikromischer für die kalorimetrische Charakterisierung ausgewählt. Dies erfolgte mit Hilfe der Mikrokomponentenhersteller im projektbegleitenden Ausschuss anhand mehrerer Kriterien wie: kompakte Bauweise, Materialvielfalt und Diversität der internen Strukturierung	Ja
AP 3.1	Auswahl geeigneter Modell-Stoffsysteme	In diesem Arbeitspaket wurden zwei flüssig/flüssig Modell-Stoffsysteme anhand von Literaturdaten für die Exzessenthalpien ausgewählt: Ethanol/Aceton und Ethylenglykol/Wasser. Auswahlkriterien waren: Kompatibilität mit dem Baumaterial des Mischers; ausreichend hohe Mischungsenthalpie; starke Viskositätsänderung; keine Gefahrstoffe	Ja
AP 3.2	Datenanschaffung /Messung der Exzessenthalpien	In diesem Arbeitspaket wurden Reihenexperimente im Batch-Betrieb ohne Mischer durchgeführt um den Referenzwert der Mischungsenthalpie zu bestimmen. Um den Referenzwert der Mischungsenthalpie im kontinuierlichen Betrieb messen zu können, wurde eine Verweilschleife am Ausgang des Mischers eingebaut, die die Verweilzeit der Fluide im System erhöht. Es erfolgte ebenso ein Vergleich mit Literaturwerten.	Ja
AP 4.1	Variation von Stoff-System, Stöchiometrie, Mischertyp	Die Arbeiten umfassten den Einbau sechs unterschiedlicher Mikromischer im Kalorimeterreaktor und die Charakterisierung anhand der beiden Stoffsysteme. Es wurden Experimente im kontinuierlichen Modus mit und ohne am Mischeraustrag eingebauter Verweilschleife durchgeführt. Es sind deutliche Unterschiede in der Mischerleistung festzustellen, abhängig vom Stoffsystem und	Ja, qualitative Bewertung möglich

		Mischungsprinzip.	
AP 4.2	Variation der Pumpenart	Um den Einfluss der Peripherie zu untersuchen, wurden Experimente mit drei unterschiedlichen Arten von Pumpen zur Dosierung der Flüssigkeiten im kontinuierlichen Modus durchgeführt.	Ja
AP 5	Vergleich mit einer der reaktiven Methoden	In diesem Arbeitspaket wurde eine Mikromischer-Charakterisierung anhand einer Neutralisationsreaktion vorgenommen. Hierfür wurden Messungen in Batch und kontinuierlichem Betrieb mit zwei Mikromischern durchgeführt. Diese Arbeiten stellen gleichzeitig einen Wechsel von Stoffsystem und Übergang zu der reaktiven Mischer-Charakterisierung dar. Weiterhin wurden Berechnungen zur Dimensionsanalyse der Mischer durchgeführt, um die Vergleichbarkeit mit anderen Strukturen, die bereits mit der reaktiven Methoden charakterisiert wurden, zu ermöglichen.	Ja

3. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

3.1. Aufbau der Apparatur und Kalibration

Zu Beginn des Vorhabens wurde die Laborapparatur aufgebaut, mit der Möglichkeit, zwei Arten von Experimenten durchzuführen: satzweise/Batch-Betrieb (Abb. 1) und kontinuierlich (Abb. 2). Hier war die Zusammenarbeit mit der Fa. ProSense GmbH vom projektbegleitenden Ausschuss entscheidend für die erfolgreiche Durchführung.

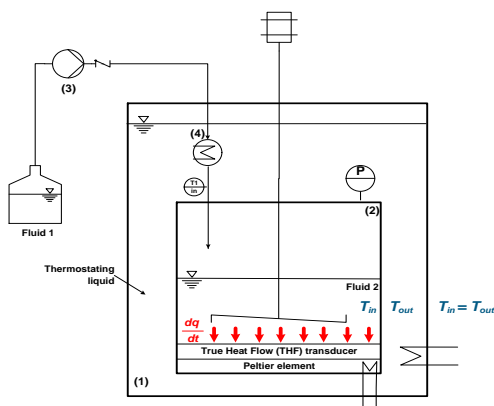


Abb. 1: Laborapparatur zur Bestimmung der Referenz-Mischungsenthalpie, Batch-Betrieb: (1) Kalorimeterbad; (2) Innenreaktor (3) Dosierpumpe; (4) Verweilstrecke zur Vortemperaturung

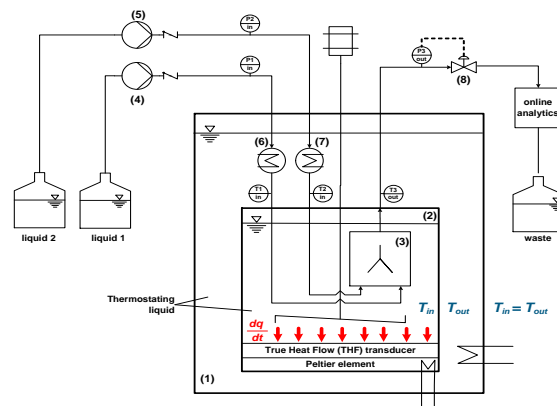


Abb. 2: Laborapparatur zur kontinuierlichen Experimente für die kalorimetrische Charakterisierung der Mischgüte von Mikromischer: (1) Kalorimeterbad; (2) Innenreaktor (3) Mikromischer; (4) und (5) Pumpen; (6) und (7) Verweilstrecken zur Vortemperaturung; (8) Druckhalteventil (optional)



Abb. 3: Reaktionskalorimeter der Fa. ChemiSens/SE



Abb. 4: Kalorimeter Innenreaktor CPA202 der Fa. ChemiSens/SE

Das Reaktionskalorimeter (Abb. 3) und ein Innenreaktor CPA202 (Abb. 4) waren bereits vorhanden. Es wurde ein neuer sensitiverer Innenreaktor (CPA202 HS) der Firma ChemiSens, Lund/Schweden angeschafft. Tabelle 1 fasst die Spezifikationen der zwei im Projekt verwendeten Reaktoren zusammen.

Tabelle 1: Spezifikationen der zwei Kalorimeter-Innenreaktoren der Fa. ChemiSens.

	CPA 202	CPA 202 HS
Max Power	± 30 W	± 1 W
Resolution	0,01 W	0,1 mW
Temperature range	- 50°C to + 200°C	-40°C to + 150°C
Pressure range	Vacuum to 20 Bar	Vacuum to 10 Bar
Stirring	50 to 2000 rpm	50 to 500 rpm
Software	ChemiCall™	ChemiCall™ V2

Die Messungen im satzweisen Betrieb (Abb. 1) dienten zur Bestimmung der Referenzwerte der Mischungsenthalpie ($h_{E,id}$) als Funktion der Systemzusammensetzung. Dafür wurde eine Flüssigkeit im Innenreaktor (2) vorgelegt und vortemperiert. Die zweite wurde mit Hilfe einer μ -Spritzenpumpe (3) (MMT GmbH) oder einer gasdichten Spritze (VWR International) durch die 22 ml Verweilstrecke zur Vortemperierung (4) portionsweise zudosiert.

Für die Bestimmung der effektiven Mischungsenthalpie ($h_{E,eff}$) bzw. der Mischgüte ($G = h_{E,eff}/h_{E,id}$) wurde das System in kontinuierlichen Modus betrieben (Abb. 2). Der zu untersuchende Mischer (3) wurde im Innenreaktor des Kalorimeters (2) eingebaut. Mit zwei Pumpen (4) und (5) wurden die Flüssigkeiten dosiert, wobei die Vortemperierung durch das Wärmebad des Kalorimeters in den Verweilstrecken (6) und (7) erfolgte. Im Rahmen des Projektes wurden drei Arten von Pumpen eingesetzt: zwei Hubkolbenpumpen (Fa. Knauer), zwei Spritzenpumpen (Fa. MMT GmbH) und zwei Mikrozahnradschleichen (Fa. HNP Mikrosysteme).

GmbH) in Kombination mit zwei Bronkhorst mini CORIFLOW® Durchflussregler (Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH).

Die Temperaturmessung an den Eingängen und am Ausgang des Mischer wurde auch implementiert. Dafür wurden vier Pt100-Sensoren verwendet, die ein Durchmesser von 1 mm haben und in die Eingangs- und Ausgangsleitung gesteckt wurden (Abb. 5, Abb. 6) damit die Temperaturerfassung möglichst nah am Mischerelement stattfindet.

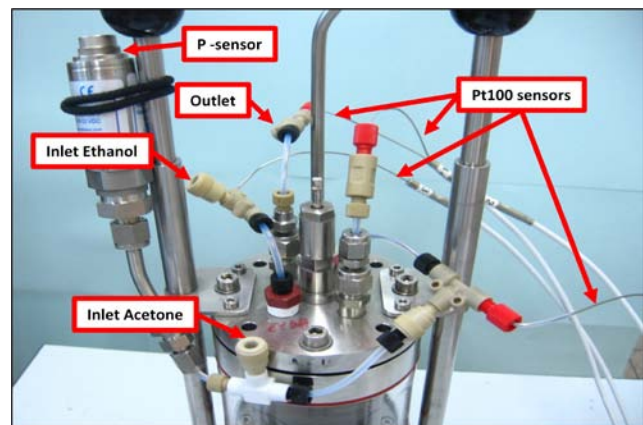
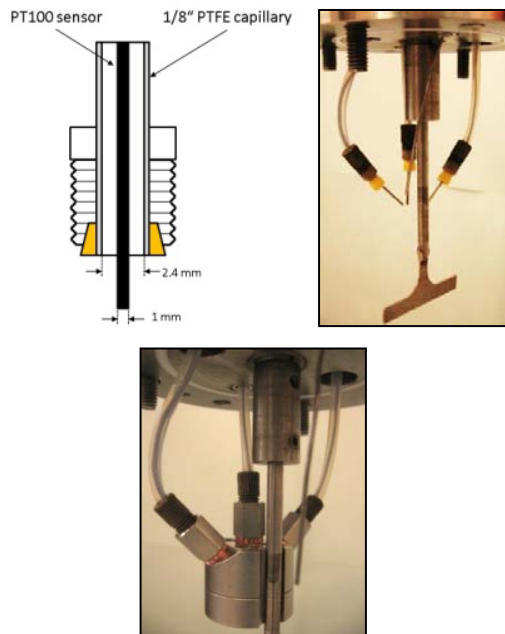


Abb. 5: Anschluss der Pt100 Temperatursensoren. Links: schematische Darstellung. Rechts: Pt100 Sensoren am Reaktorkopf ohne Mischer. Unten: Mischer (IMM SIMM-2) mit Temperaturmessung im Ein- und Ausgang

Abb. 6: Reaktoransicht von oben im eingebauten Zustand

Die Pt100-Sensoren wurden für den Temperaturbereich 15°C bis 35°C in 1°C Schritten auf den Pt1000-Sensor von ChemiSens im Innenreaktor kalibriert (Abb. 7). Die entsprechenden Kalibrierfaktoren wurden direkt in der ChemiSens Messsoftware eingegeben. Ein Drucksensor (ChemiSens) wurde ebenfalls in eine der Eingangsleitungen eingebaut, um den Druckabfall im System zu bestimmen. Abb. 6 zeigt die Anschlüsse am Innenreaktor im eingebauten Zustand mit Temperatur- und Druck-Messung. Im Betrieb waren alle Leitungen im äußeren Wasserbad getaucht.

Mit Hilfe der ChemiCal® Software wurden die Temperatur- und Druck-Signale sowie der Wärmefluss während der Messung erfasst (Abb. 8). Dank der Automatisierung konnten Versuchsprogramme mit fünf unterschiedlichen Einstellungen ohne manuelle Eingriffe durchgeführt werden. Wichtig für die Auswertung am Ende des Langzeitversuches war die Rückkehr der Signale auf das Niveau der Basislinie vor dem Pumpenstart.

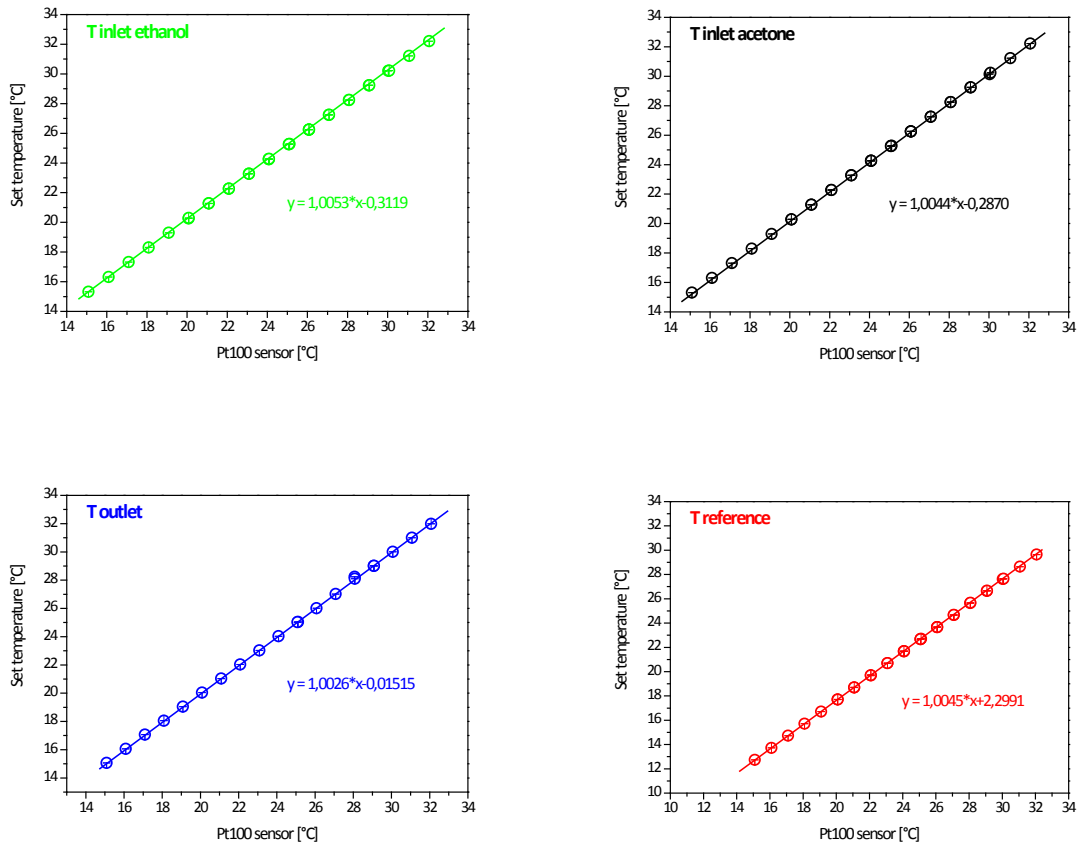


Abb. 7: Kalibration der vier Pt100-Sensoren für die Temperaturerfassung im Mischer, bzw. als Referenz im Außenwasserbad

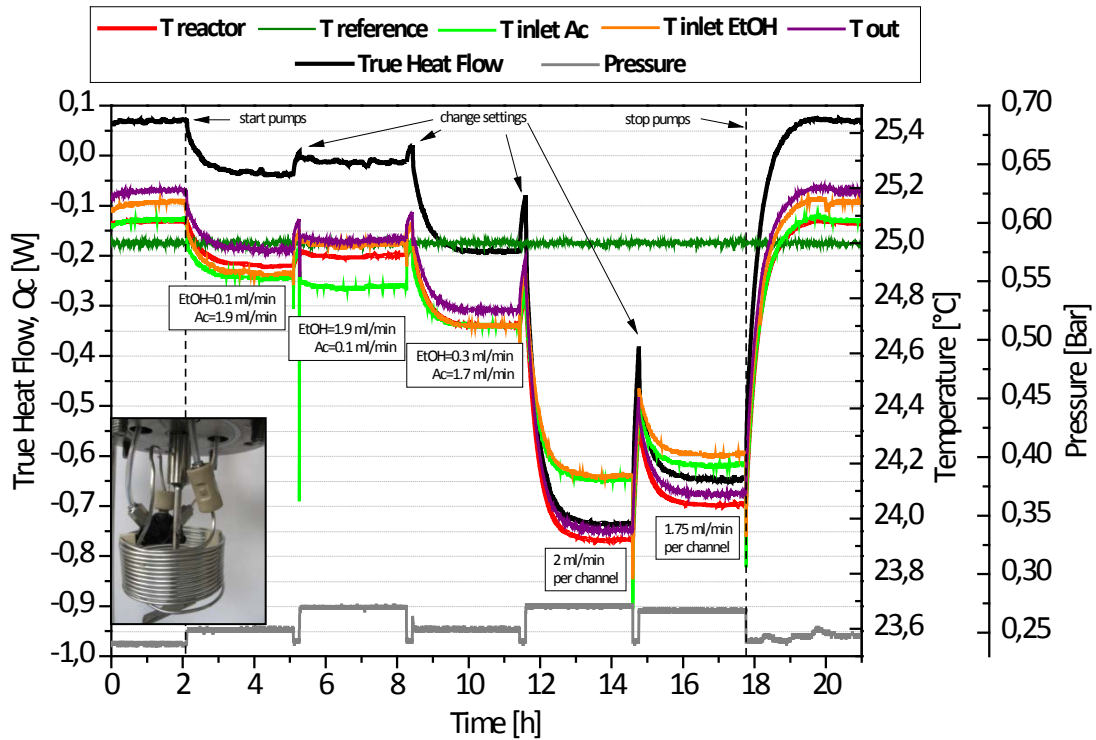


Abb. 8: Temperatur- Druck- und Wärmefluss- Signale im System während einer kontinuierlichen Messung mit dem Upchurch T-Mischer mit am Ausgang eingebaute Verweilschleife (Foto) für unterschiedliche Fließraten pro Kanal

3.2. Auswahl und Anschaffung der Mikromischer

In diesem Arbeitspaket wurden kommerziell erhältliche Mikromischer für die kalorimetrische Charakterisierung ausgewählt. Dies erfolgte mit Hilfe der Mikrokomponentenhersteller im projektbegleitenden Ausschuss anhand mehrerer Kriterien. Wichtig war, dass die Bauteile zusammen mit der Fluidführung im Innenreaktor des Kalorimeters einfach eingebaut werden können. Deshalb wurden statische Mischer bevorzugt, die besonders kompakt sind. Weiterhin wurde auf Materialvielfalt und Diversität der internen Strukturierung geachtet. Die ausgewählten Strukturen bilden einen Querschnitt durch die wesentlichen auf dem Markt vorhandenen Ausführungen: Multilamination (ML), Split And Recombine (SAR) und ohne weitere Einbauten.

Es wurden insgesamt sechs statische Mikromischer für die Projektlaufzeit kalorimetrisch charakterisiert (Tabelle 2, Abb. 9):

Tabelle 2: Verwendete Mikromischer für die kalorimetrische Charakterisierung

Mischer	Beschreibung	Hersteller	Prinzip
M1: Valco	T-Stück aus Edelstahl	Valco Inst.	-
M2: IMM SIMM-2	Slit-Interdigital-Mischer aus Edelstahl	Fraunhofer ICT-IMM	ML
M3: Upchurch	T-Mischer aus PEEK mit 10 µm Fritte	Upchurch /dex Corp.	-
M4: IMM SS-CP	Raupen-Mischer aus Edelstahl	Fraunhofer ICT-IMM	SAR
M5: IMM PMMA-CP1	Raupen-Mischer aus PMMA-Glas	Fraunhofer ICT-IMM	SAR
M5: IMM PMMA-CP2	Raupen-Mischer aus PMMA-Glas	Fraunhofer ICT-IMM	SAR

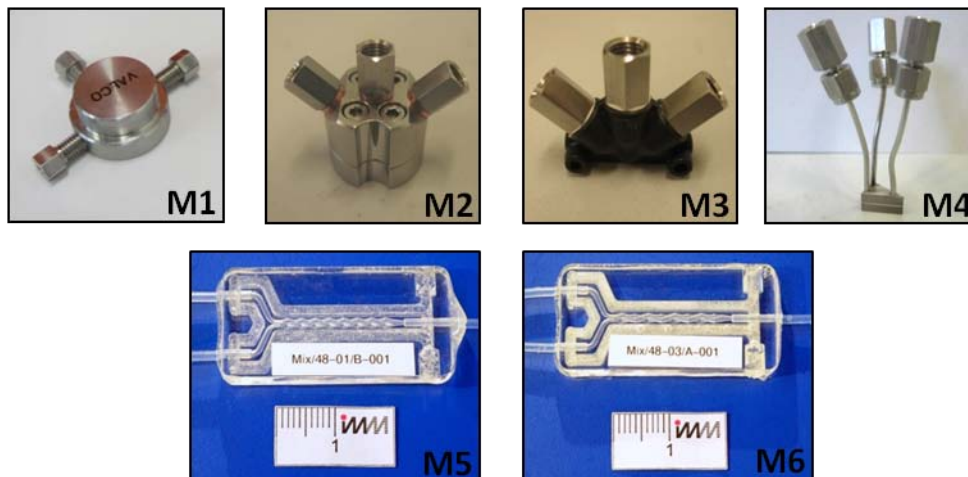


Abb. 9: Auswahl der Mischerstrukturen

Die Strukturen M1, M2 und M3 basieren auf dem Multilaminations-Mischprinzip. M4, M5 und M6 nutzen das SAR (Split And Recombine) Prinzip zum intensiven Mischen. M5 und M6 haben die gleichen Abmessungen vom Mischelement, nur mit einem unterschiedlichen Orientierungswinkel der Mischflächen: 180° für M5 und 90° für M6 (Abb. 35, Abb. 36). Die Strukturen M1 und M3 sind Standardbauteile und entsprechend günstiger als die Strukturen M2, M4, M5 und M6, die eine spezielle Entwicklung vom Fraunhofer ICT-IMM, Mainz sind.

3.3. Auswahl geeigneter Model-Stoffsysteme

In diesem Arbeitspaket wurden zwei flüssig/flüssig Model-Stoffsysteme anhand von Literaturdaten für die Exzessenthalpien ausgewählt. Auswahlkriterien waren:

- nichtreaktives Stoffsystem
- eine ausreichend hohe Mischungsenthalpie, so dass die Wärmeströme im Kalorimeter gut zu detektieren sind (Größenordnung $> 0.1 \text{ W}$)
- Gefahrstoffe sollten möglichst vermieden werden
- die Viskosität der Stoffe sollte stark verändert werden
- Materialbeständigkeit des Mischers gegenüber den Arbeitsstoffen

Vorerst wurde das nichtreaktive System Ethanol/Aceton (EtOH/AC) ausgewählt. Der Hauptgrund war, dass die Stoffe relative ungefährlich und einfach zu handhaben sind. Es ist ein endothermes System, das mit positiven Werten der Mischungsenthalpie (Δh_E) und einer Senkung der Temperatur bei der Vermischung gekennzeichnet ist. Für 25°C sind eine Reihe von Referenzwerten aus der Literatur, bzw. DETHERM Datenbank, verfügbar (Abb. 10). Die dynamischen Viskositäten der reinen Stoffe bei 25°C sind: 0.306 mPa s^{-1} für Aceton und 1.074 mPa s^{-1} für Ethanol^[1]. Die Änderung der dynamischen Viskosität mit der Zusammensetzung der Mischung für das System EtOH/AC ist in Abb. 37 (S. 30, Abschnitt 3.7) dargestellt.

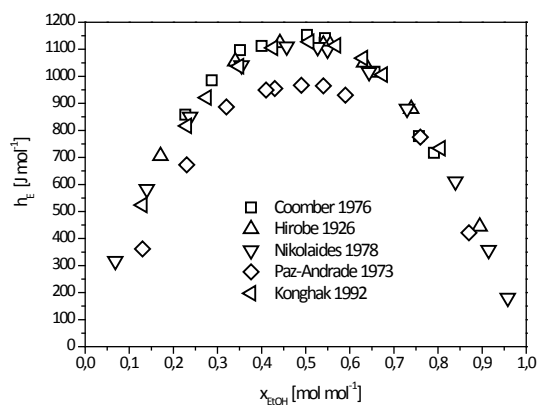


Abb. 10: Literaturwerte der Mischungsenthalpie für das System Ethanol/Aceton

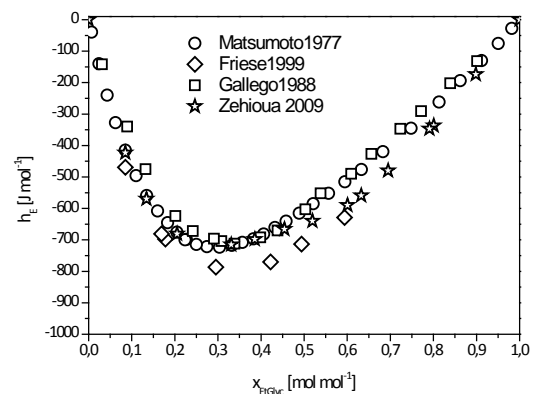


Abb. 11: Literaturwerte der Mischungsenthalpie für das System Ethylenglykol/Wasser

Das zweite nichtreaktive System Ethylenglykol/Wasser (EtGlyc/H₂O) wurde ausgewählt einerseits wegen der starken Viskositätsveränderung und andererseits wegen der guten Kompatibilität mit den PMMA-Glas Strukturen, die nicht gegen Aceton beständig sind. EtGlyc/H₂O ist ein exothermes System, das mit negativen Werten der Mischungsenthalpie, also einen Temperaturanstieg durch die Vermischung, resultiert. Die dynamischen

¹ D.R. Lide ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics 84th ed, CRC Press LLC, 2003-2004 p. 6-186 – 6-187.

Viskositäten der reinen Stoffe bei 25°C sind: 0.894 mPa s⁻¹ für Wasser und 16.1 mPa s⁻¹ für Ethylenglykol^[1]. Die Änderung der dynamischen Viskosität mit der mit der Zusammensetzung der Mischung für das System EtGlyc/H2O ist in Abb. 37 (S. 30, Abschnitt 3.7) dargestellt.

Es ist zu beachten, dass selbst in den Literaturwerten zur Mischungsenthalpie für beide Stoffsysteme Abweichungen der Messreihen in der Größenordnung von 100 bis 200 J mol⁻¹ zu beobachten sind.

3.4. Datenbeschaffung der Referenzwerte / Messung der Exzessenthalpien

In diesem Arbeitspaket wurden Reihenexperimente im Batchbetrieb ohne Mischer durchgeführt um den Referenzwert der Mischungsenthalpie ($h_{E,id}$) zu bestimmen. Dadurch ergeben sich die so genannten Mischungskurven – die Abhängigkeit der molaren Exzessenthalpie des Modell-Stoffsystems von der Zusammensetzung der Mischung. Experimentell wurde dafür im Reaktionskalorimeter zu einer vorgelegten Flüssigphase portionsweise die zweite Flüssigkeit zugegeben und die Exzessenthalpie bestimmt. Das resultierende Signal (Wärmefluss) ist in Abb. 12 und Abb. 13 für die zwei Stoffsysteme dargestellt. Die Integration dieses Wärmeflusses über die Zeit liefert die Peakfläche, die normiert auf die Systemzusammensetzung laut Gl. 1, der Mischungsenthalpie entspricht:

$$\text{Gl. 1} \quad h_{E,id} \left[J \cdot \text{mol}^{-1} \right] = - \int Q_c dt / (n_1 + n_2) = -Q_{E,id} / (n_1 + n_2)$$

Q_c – Messsignal des Kalorimeters [W], $Q_{E,id}$ – Peakfläche [W s], n_1 und n_2 – Stoffmengen der Komponenten [mol].

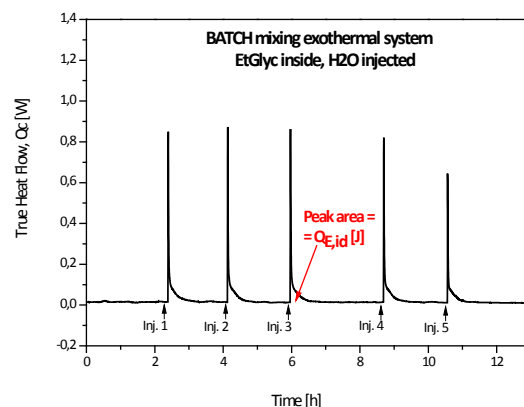
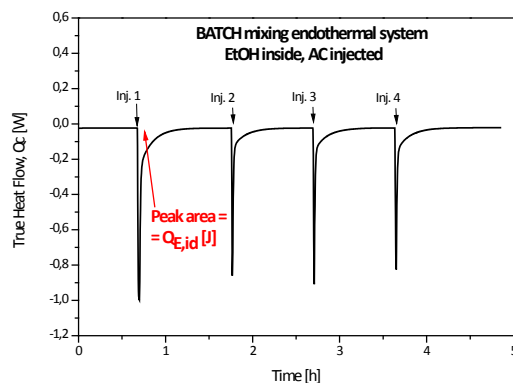


Abb. 12: System EtOH/AC - Wärmeflusskurve im Batch-Betrieb zur Bestimmung der Referenz-Exzessenthalpie ($h_{E,id}$)

Abb. 13: System EtGlyc/H2O- Wärmeflusskurve im Batch-Betrieb zur Bestimmung der Referenz-Exzessenthalpie ($h_{E,id}$).

3.4.1. Stoffsystem Ethanol/Aceton

Mehrere Mischungskurven des Systems EtOH/AC zusammen mit den Literaturwerten für unterschiedliche experimentelle Bedingungen sind in der Abb. 14 gezeigt. Die ersten Messungen wurden mit Substanzen technischer Qualität durchgeführt. In diesem Fall wurde unerwarteterweise eine systematische Abweichung bei der Vermessung der Mischungsenthalpien beobachtet, die abhängig von der vorgelegten Komponente war. Beim Dosieren von Aceton zu Ethanol (grüne geöffnete Kreise, Abb. 14) liegen die Punkte deutlich höher und näher am untersten Literaturdatensatz von Paz-Andrade 1972 als im umgekehrten Fall – Dosieren vom Ethanol zu Aceton (rote geöffnete Sterne, Abb. 14). Dieser Effekt wurde auch für das alternative Stoffsystem Butanol/Butanon beobachtet.

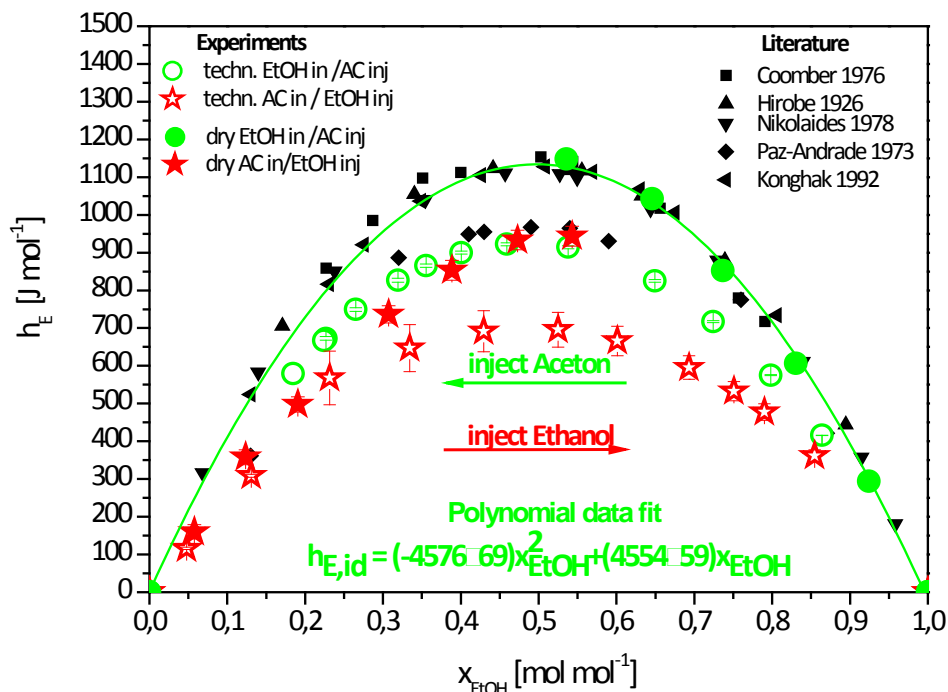


Abb. 14: Mischungskurven für das System EtOH/AC. Schwarze gefüllte Symbole – Literaturwerte. Geöffnete farbige Symbole – gemessen mit Substanzen technischer Qualität. Geschlossene farbige Symbole – gemessen mit Substanzen HPLC Qualität ohne Wasser. Durchgezogene Linie – nichtlineare Polynomannäherung für die Ermittlung des Referenzwertes der Mischungsenthalpie in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung. Für weitere Details s. Text.

Da die verwendeten Substanzen technischer Qualität waren (4-5 % Wassergehalt), wurden weitere Experimente mit wasserfreien Substanzen (HPLC Qualität, < 0.3 % Wassergehalt) durchgeführt, um herauszufinden, ob das Wasser im System für diesen Effekt verantwortlich war. In diesem Fall konnten zwar alle Literaturdatensätze besser wiedergegeben werden, die beobachtete Richtungsabhängigkeit und die Differenz von ca. 200 J mol^{-1} blieben jedoch bestehen (Abb. 14, gefüllte Kreise – dosieren von Aceton zu Ethanol; gefüllte Sterne – dosieren von Ethanol zu Aceton).

Die Gründe für die beobachteten Abweichungen bei dem System EtOH/AC sind zum jetzigen Zeitpunkt unklar. Interessant ist, dass das Effekt nicht für das zweite Stoffsystem EtGlyc/H₂O beobachtet wurde. Eventuell ist der höheren Dampfdruck vom EtOH bzw. AC im Gegensatz zu EtGlyc und H₂O und die Zusammensetzung der Gasphase im Reaktor, die sich durch die Einspritzung der zweiten Phase ständig ändert, eine Einflussgröße.

Weiterhin wurde geprüft, ob die Referenzwerte der Mischungsenthalpie im kontinuierlichen Modus mit dem jeweiligen Mischer ermittelt werden konnten. Für diesen Zweck wurde eine Verweilschleife von 2.4 m Länge ($d_{\text{innen}}=0.75$ mm) am Ausgang des Mixers eingebaut (Abb. 15), die mit einem zusätzlichen Volumen von 1.03 ml eine längere Verweilzeit der Fluide im System bieten sollte um eine komplette Vermischung zu erreichen.

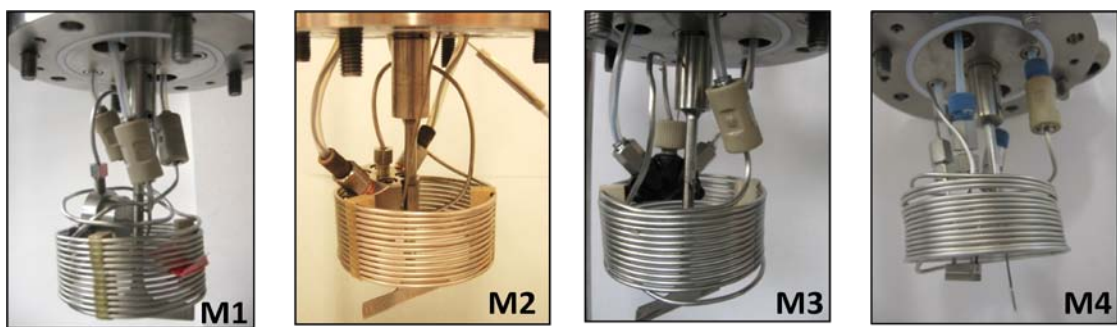


Abb. 15: Mikromischer M1 bis M4 mit Verweilschleife am Ausgang, eingebaut im Reaktor

Die Experimente mit der Schleife sind zusammen mit den Literaturwerten für die vier Mikromischer in Abb. 16 und Abb. 17 dargestellt.

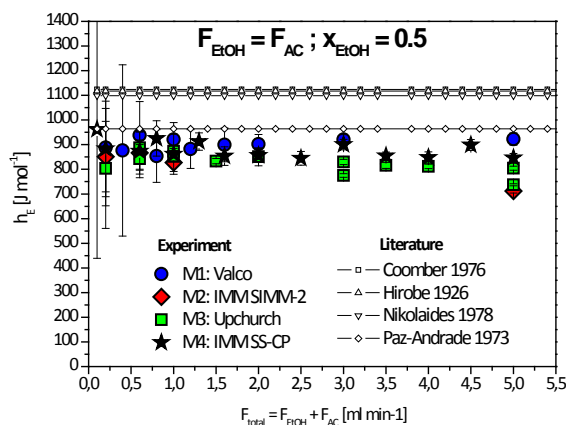


Abb. 16: Experimentelle Mischungsenthalpie mit dem System EtOH/AC im kontinuierlichen Betrieb mit vier Mikromischern mit Verweilschleife am Ausgang. Effekt des Gesamtflusses bei einer 1 zu 1 Mischung ($x_{\text{EtOH}} = 0.5$; $F_{\text{EtOH}}=F_{\text{AC}}$).

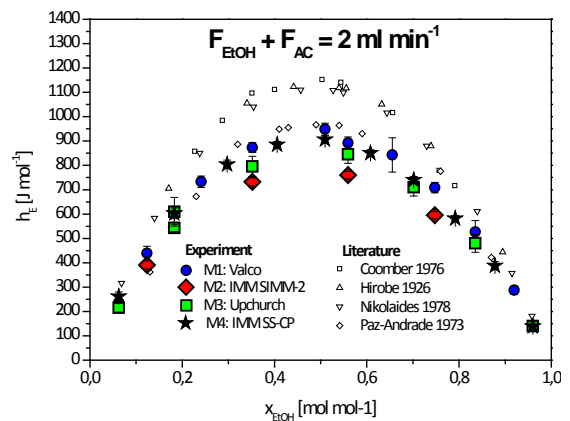


Abb. 17: Experimentelle Mischungsenthalpie mit dem System EtOH/AC im kontinuierlichen Betrieb mit vier Mikromischern mit Verweilschleife am Ausgang. Effekt der Stöchiometrie bei einem Gesamtfluss von 2 ml min^{-1}

Es wurden zwei Abhängigkeiten der gemessenen Mischungsenthalpien untersucht:

- (i) Für eine konstante Zusammensetzung ($F_{\text{EtOH}} = F_{\text{AC}}$ oder $x_{\text{EtOH}} = 0.5$) wurde der Gesamtfluss variiert (Abb. 16). In diesem Fall konnte der niedrigste Literatur-Datensatz von Paz-Andrade im Rahmen des experimentellen Fehlers für den Bereich kleiner Fließgeschwindigkeiten (bis maximal 2 ml min^{-1}) wiedergegeben werden. Dabei sind auch kaum Unterschiede zwischen den Mischern zu erkennen. Generell wird mit steigender Fließgeschwindigkeit die Verweilzeit im System deutlich kleiner, was zu Abweichungen von der Literatur, sowie zu Unterschieden zwischen den Strukturen führt.
- (ii) Für einen konstanten Gesamtfluss von 2 ml min^{-1} wurde die Stöchiometrie / Systemzusammensetzung verändert mit einer Variation der eingestellten Fließgeschwindigkeiten pro Kanal im Bereich 0.1 bis 1.9 ml min^{-1} (Abb. 17). Hier wird deutlicher, dass die gemessenen Werte unter den meisten Literaturdaten liegen, außer den Messungen für den Valco und IMM SS-CP Mischer, die wieder mit dem untersten Datensatz von Paz-Andrade 1973 korrelieren.

Das Ziel der Messungen im Batchbetrieb war es die Referenzwerte der Mischungsenthalpie bei einer bestimmten Systemzusammensetzung experimentell zu ermitteln. Als die meisten Experimente im Batchbetrieb die obersten Literaturdatensätze (von Coomber 1976, Hirobe 1926, Nikolaidis 1978 und Konghak 1992) wiedergegeben haben, wurde eine Polynomannpassung (Gl. 2) für diesen Bereich durchgeführt (durchgezogene Linie in Abb. 14).

$$\text{Gl. 2} \quad h_{E,id} = (-4576 \pm 69)x_{\text{EtOH}}^2 + (4554 \pm 59)x_{\text{EtOH}}$$

Gl. 2 wird bei der Auswertung der Ergebnisse der kontinuierlichen Experimente mit EtOH/AC und die Berechnung der Mischgüte G (Gl. 10) eingesetzt.

3.4.2. Stoffsystem Ethylenglykol/Wasser

Die Mischungskurven für das System EtGlyc/H₂O sind in Abb. 18 dargestellt und wurden direkt mit Substanzen höher Qualität (zur Analyse) gemessen. Hier wurde ebenfalls die Richtungsabhängigkeit untersucht: mit der Dosierung von Wasser zu vorgelegtem Ethylenglykol (grüne geöffnete Kreise, Abb. 18) und Dosierung von Ethylenglykol zu vorgelegtem Wasser (rotte geöffnete Vierecke, Abb. 18).

Für dieses System wurde keine Richtungsabhängigkeit der experimentellen Werte beobachtet. Alle Messwerte liegen innerhalb der Streuung der Literaturdatensätze, am besten passend zu den neusten Literaturdaten von Friese 1999 und Zehioua 2009. Die Polynomannpassung lieferte die folgenden numerischen Koeffizienten für die Berechnung

des Referenzwertes der Mischungsenthalpie als Funktion des Molenbruchs von Ethylenglykol (Gl. 3):

$$\text{Gl. 3} \quad h_{E,id} = (-6079 \pm 66)x_{\text{EtGlyc}} + (17264 \pm 557)x_{\text{EtGlyc}}^2 + (-22598 \pm 1608)x_{\text{EtGlyc}}^3 + (15806 \pm 1897)x_{\text{EtGlyc}}^4 + (-4393 \pm 782)x_{\text{EtGlyc}}^5$$

Für das System EtGlyc/H₂O wurden aus Zeitgründen keine Messungen zur Mischungsenthalpie in kontinuierlichem Modus mit Mischer und eingebauter Verweilschleife am Ausgang durchgeführt.

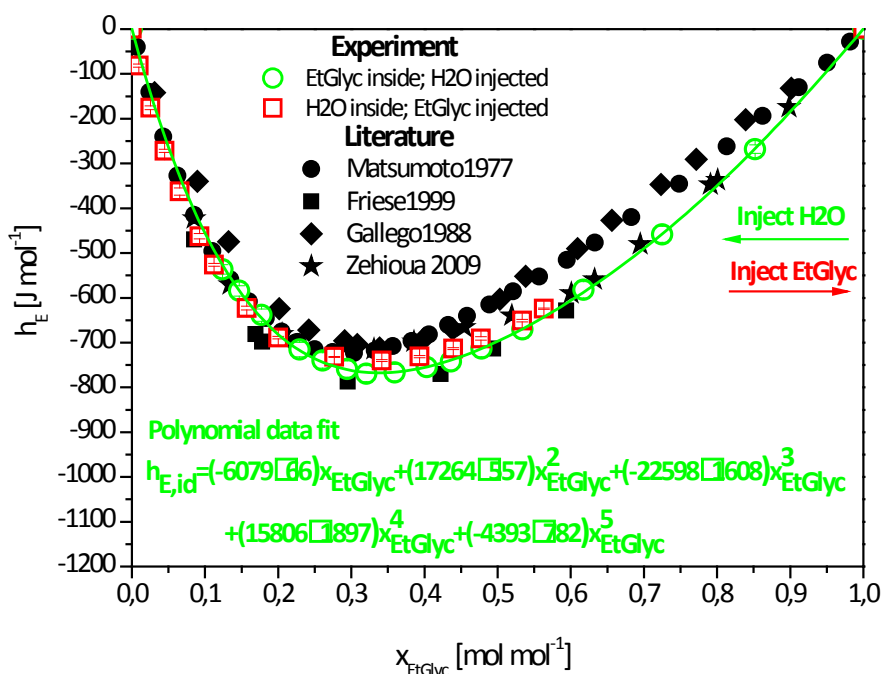


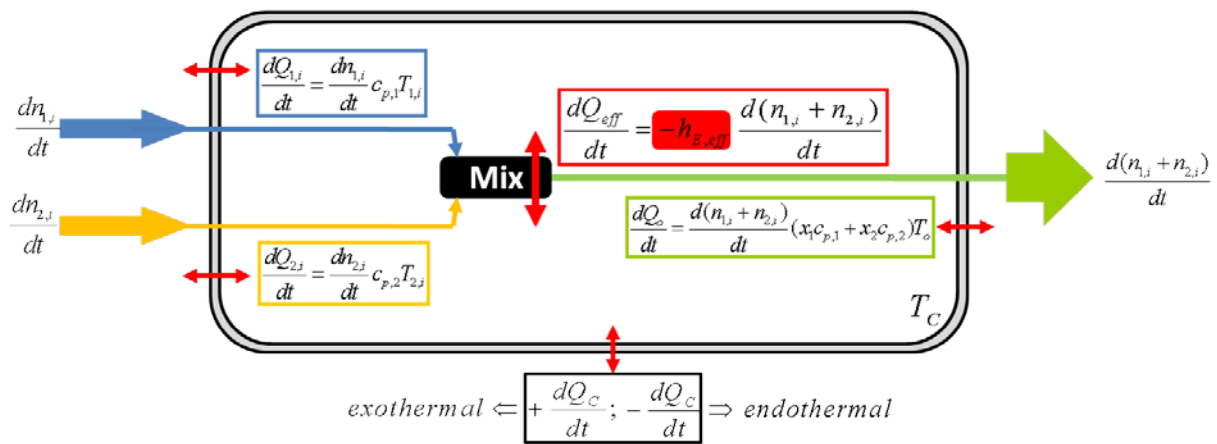
Abb. 18: Mischungskurven für das System EtGlyc/H₂O. Gefüllte Symbole – Literaturwerte. Geöffnete Symbole – gemessen mit Substanzen höher Qualität. Durchgezogene Linie – nichtlineare Polynom Anpassung für die Ermittlung des Referenzwertes der Mischungsenthalpie in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung. Für weitere Details s. Text.

3.5. Mikromischer-Vergleich

3.5.1. Wärmebilanzierung des kontinuierlichen Systems und grundlegende Berechnungen

Hier werden die grundlegenden Berechnungen zur Auswertung der kontinuierlichen Experimente und der Berechnung der Mischgüte im Detail erläutert. Die Berechnungen wurden nach den Grundlagen von Baerns et al. 1999^[2] durchgeführt.

² M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken *Chemische Reaktionstechnik Band I, Lehrbuch der Technischen Chemie*, 3. Auflage (1999), Georg Thieme Verlag Stuttgart, p. 270-271.



l – Fluid 1 i – inlet dn/dt – mole flows [mol min⁻¹] T – temperature [K] eff – effective
 2 – Fluid 2 o – outlet dQ/dt – heat flows [W] c_p – molar heat capacity [J K⁻¹ mol⁻¹] c – calorimeter

Abb. 19: Schematische Darstellung des Bilanzraums für den eingebauten Mikromischer mit Fluidführung

Als Bilanzraum wurde der Innenreaktor des Kalorimeters mit eingebautem Mischer mit Fluidführung und Temperaturmessung gewählt (Abb. 19). Die Aufstellung der Bilanzgleichung ergibt:

$$\text{Gl. 4} \quad 0 = \underbrace{\left[\frac{dQ_{1,i}}{dt} + \frac{dQ_{2,i}}{dt} - \frac{dQ_o}{dt} \right]}_{dQ_{conv}/dt} - \frac{dQ_c}{dt} + \frac{dQ_{eff}}{dt} = \frac{dQ_{conv}}{dt} - \frac{dQ_c}{dt} + \frac{dQ_{eff}}{dt}$$

In Gl. 4 sind unterschiedliche Terme vereint. dQ_c/dt ist der gemessene Wärmefluss im System (Kalorimetersignal im stationären Bereich während der Vermischung, Abb. 20). Die uns unbekannt und zu bestimmende effektive Mischungsenthalpie (h_{eff}) steckt in den Term dQ_{eff}/dt und wird mit Gl. 5 berechnet, wobei $d(n_{1,i} + n_{2,i})/dt$ der Gesamtstoffmengenfluss darstellt:

$$\text{Gl. 5} \quad h_{eff} = - \frac{dQ_{eff}}{dt} \cdot \frac{dt}{d(n_{1,i} + n_{2,i})}$$

Die Umstellung von Gl. 4 nach dQ_{eff}/dt ermöglicht die experimentelle Bestimmung der effektiven Wärmefluss (Gl. 6), bzw. der effektiven Mischungsenthalpie:

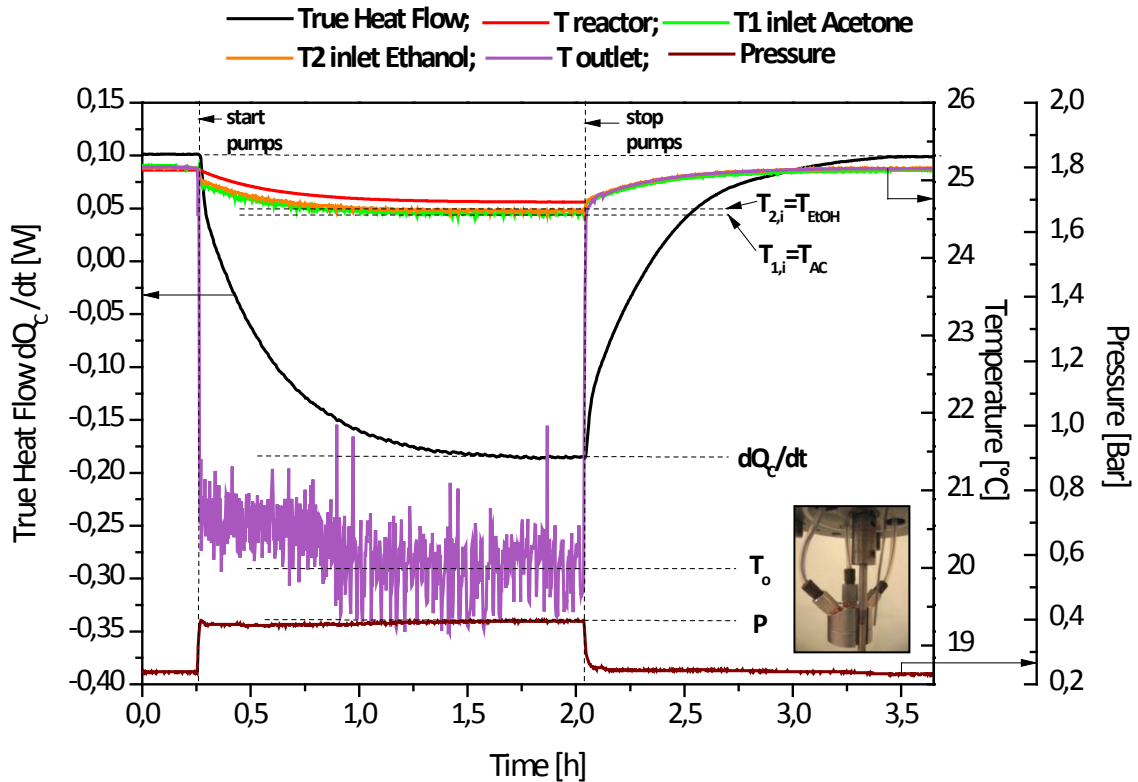


Abb. 20: Messsignale für die kontinuierliche Vermischung von EtOH und AC mit dem IMM SIMM-2 Mischer, bei 25°C $F_{\text{EtOH}}=F_{\text{AC}}=0.75 \text{ ml min}^{-1}$. Die Dosierung erfolgte mit zwei Spritzenkolbenpumpen der Fa. MMT GmbH

$$\text{Gl. 6} \quad \frac{dQ_{\text{eff}}}{dt} = \frac{dQ_C}{dt} - \frac{dQ_{\text{conv}}}{dt}$$

Die Wärmeflüsse am Eingang ($dQ_{1,i}/dt$ und $dQ_{2,i}/dt$) und Ausgang (dQ_o/dt) wurden in einem konvektiven Term dQ_{conv}/dt zusammengefasst (Gl. 4; Gl. 6), der rechnerisch aus den aufgezeichneten Messsignalen im stationären Zustand während der Vermischung (Abb. 20) ermittelt werden kann, mit Hilfe von Gl. 7, Gl. 8 und Gl. 9. Diese enthalten die Stoffmengenflüsse der jeweiligen Komponenten (dn_i/dt), gegeben durch die Volumenflusseinstellung an den Pumpen, sowie den gemessenen Temperaturen am Eingang (T_1 und T_2) und Ausgang (T_o) des Mischers während der Vermischung (Abb. 20). Die Wärmekapazitäten der reinen Stoffe bei 25°C ($c_{p,1}$ und $c_{p,2}$) sind aus der Literatur bekannt. Für die Wärmekapazität der Mischung wurde eine mittlere Wärmekapazität berechnet, anhand der Mischungszusammensetzung (Gl. 9).

$$\text{Gl. 7} \quad \frac{dQ_{1,i}}{dt} = c_{p,1} \frac{dn_{1,i}}{dt} T_1$$

$$\text{Gl. 8} \quad \frac{dQ_{2,i}}{dt} = c_{p,2} \frac{dn_{2,i}}{dt} T_2$$

$$\text{Gl. 9} \quad \frac{dQ_o}{dt} = (x_1 c_{p,1} + x_2 c_{p,2}) \frac{d(n_{1,i} + n_{2,i})}{dt} T_o$$

Die Berechnung der von uns definierten Mischgüte G erfolgte mit Hilfe der Gl. 10:

$$\text{Gl. 10} \quad G = \frac{h_{eff}}{h_{E,id}} = \frac{- \left[\frac{dQ_{eff}}{dt} \cdot \frac{dt}{d(n_{1,i} + n_{2,i})} \right]}{h_{E,id}}$$

Die Referenzwerte für die Mischungsenthalpie in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung ($h_{E,id}$) wurden mittels der Polynomannpassung der experimentellen Batch-Daten für das jeweilige System EtOH/AC (Gl. 2) oder EtGlyc/H₂O (Gl. 3) berechnet.

3.5.2. Mikromischer-Charakterisierung mit dem Stoffsystem Ethanol/Aceton

Die Arbeiten umfassten den Einbau vier unterschiedlicher Mikromischer-Strukturen im Kalorimeterreaktor und die Charakterisierung anhand des Stoffsystems Ethanol/Aceton. Es wurden Experimente im kontinuierlichen Modus mit und ohne eingebauter Verweilschleife am Ausgang durchgeführt. Es wurden jeweils zwei Parametereinstellungen für die Messungen gewählt:

- (i) Für eine konstante Systemzusammensetzung ($F_{EtOH} = F_{AC}$ oder $x_{EtOH} = 0.5$) wurde der Gesamtfluss im Bereich von 0.2 bis maximal 10 ml min⁻¹ variiert.
- (ii) Für einen konstanten Gesamtfluss ($F_{EtOH} + F_{AC} = 2$ ml min⁻¹) wurde die Stöchiometrie beider Fluide verändert. Es erfolgte eine Variation der eingestellten Fließgeschwindigkeiten pro Kanal im Bereich 0.1 bis 1.9 ml min⁻¹

Die Experimente ohne Verweilschleife am Ausgang ergeben die Netto-Leistung der vier Mikromischer, zusammengefasst in Abb. 21 und Abb. 22. Die Werte von $h_{E,id}$, die in der Berechnung von G eingehen (Gl. 10), wurden mit dem Polynom der Batch-Daten ermittelt (Abb. 14.; Gl. 2).

Es sind deutliche Unterschiede zwischen den Strukturen zu erkennen. Während die Variation des Gesamtflusses für den IMM SS-CP Mischer oberhalb von 0.4 ml min⁻¹ praktisch kaum Einfluss auf dessen Leistung hat, wurde bei den drei anderen Strukturen eine Abhängigkeit beobachtet (Abb. 21). Die übrigen Mischer zeigen entgegengesetzte Trends für den höheren Flussbereich ab 3 ml min⁻¹.

Die Variation der Stöchiometrie bei einem konstanten Volumenfluss von 2 ml min⁻¹ (Abb. 22) hat auch einen Einfluss auf die Leistung des Mischers. Die Trends für Valco und IMM SS-CP sind ähnlich – leichte Steigerung für die Bereiche mit einem Überschuss an einer der

Komponenten ($x_{\text{EtOH}} \rightarrow 0$ oder $x_{\text{EtOH}} \rightarrow 1$). Dies steht im Gegensatz zur Variation der Flussrate, wo diese zwei Mischer ähnliche Verläufe gezeigt haben (Abb. 21).

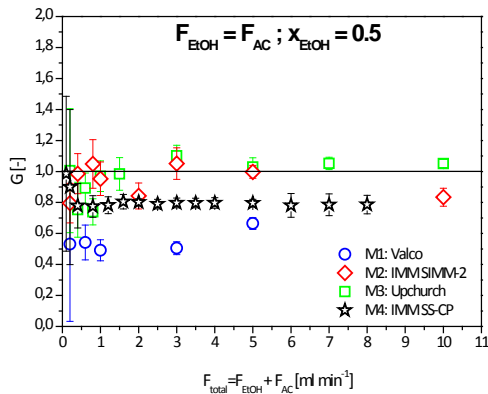


Abb. 21: Vergleich unterschiedlicher Mischer ohne Verweilschleife am Ausgang anhand der dimensionslosen Mischgüte G für das System EtOH/AC. Effekt des Gesamtflusses bei einer 1 zu 1 Mischung.

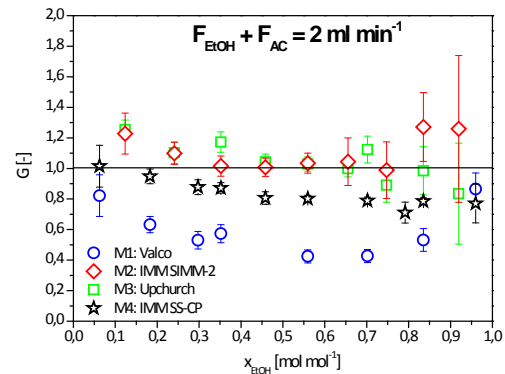


Abb. 22: Vergleich unterschiedlicher Mischer ohne Verweilschleife am Ausgang anhand der dimensionslosen Mischgüte G für das System EtOH/AC. Effekt der Stöchiometrie-Variation bei einem Gesamtfluss von 2 ml min^{-1} .

Die Gründe für die Abweichungen der Messwerte mit $G > 1$ für die IMM SIMM-2 und Upchurch Mischer sind unklar (Abb. 21). Eine Rolle spielt sicherlich der hohe relative Fehler, den die Polynomannpassung der Batch-Data für die Bereiche verdünnter Mischungen bei $x_{\text{EtOH}} \rightarrow 0$ oder $x_{\text{EtOH}} \rightarrow 1$ (Abb. 14) mit sich bringt. Daher sind zum jetzigen Standpunkt anhand der kalorimetrischen Charakterisierung der Mikromischer mit dem System EtOH/AC nur qualitative Unterschiede zwischen den Strukturen ableitbar. Es kann eine relative Mischer-Leistungsreihe angegeben werden:

Upchurch > IMM ISMM-2 > IMM SS-CP >> Valco

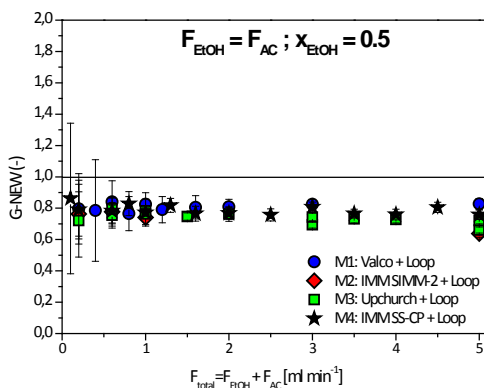


Abb. 23: Vergleich unterschiedlicher Mischer mit Verweilschleife am Ausgang anhand der dimensionslosen Mischgüte G für das System EtOH/AC. Effekt des Gesamtflusses bei einer 1 zu 1 Mischung.

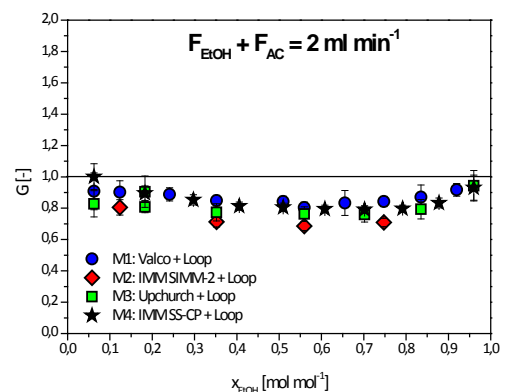


Abb. 24: Vergleich unterschiedlicher Mischer mit Verweilschleife am Ausgang anhand der dimensionslosen Mischgüte G für das System EtOH/AC. Effekt der Stöchiometrie-Variation bei einem Gesamtfluss von 2 ml min^{-1} .

Mit dem Einbau der Verweilschleife am Mischer-Ausgang (Abb. 23, Abb. 24) wurde die Leistung der Mischer von den Eigenschaften der Schleife eindeutig dominiert. Es sind kaum Unterschiede hinsichtlich der Mischgüte zwischen den Strukturen zu erkennen.

3.5.3. Mikromischer-Charakterisierung mit dem Stoffsystem Ethylenglykol/Wasser

Das zweite Stoffsystem Ethylenglykol/Wasser wurde aus zwei Gründen ausgewählt. Zuerst, wurde eine starke Veränderung der Viskosität der Stoffen angestrebt, was auch von den Industrieteilnehmern im projektbegleitenden Ausschuss ausdrücklich gewünscht war. Außerdem erlaubt dieses Stoffsystem eine Charakterisierung von Mischern aus Plexiglas (Kunststoff PMMA – Polymethylmethacrylat), die nicht beständig gegen Aceton sind.

Mit dem System EtGlyc/H₂O wurden fünf Mischer charakterisiert: Valco, Upchurch, IMM SS-CP, IMM PMMA-CP1 und IMM PMMA-CP2. Es wurden die gleichen Experimente mit den gleichen Einstellungen, wie mit dem System EtOH/AC durchgeführt. Das erlaubt einen direkten Vergleich der Leistung der drei Strukturen (Valco, Upchurch, IMM SS-CP) für die zwei unterschiedlichen Stoffsysteme.

Abb. 25 und Abb. 26 fassen die Messergebnisse für das Stoffsystem EtGlyc/H₂O zusammen. Zur Dosierung wurden die Knauer Hubkolbenpumpen mit vorgeschaltetem Entgaser verwendet. Es wurden die zwei Parametereinstellungen wie oben verwendet:

- (i) Für eine konstante Systemzusammensetzung ($F_{\text{EtGlyc}} = F_{\text{H}_2\text{O}}$ oder $x_{\text{EtGlyc}} = 0.25$) wurde der Gesamtfluss im Bereich von 0.2 bis maximal 4 ml min⁻¹ variiert.
- (ii) Für einen konstanten Gesamtfluss ($F_{\text{EtGlyc}} + F_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ ml min}^{-1}$) wurde die Stöchiometrie beider Fluide verändert.

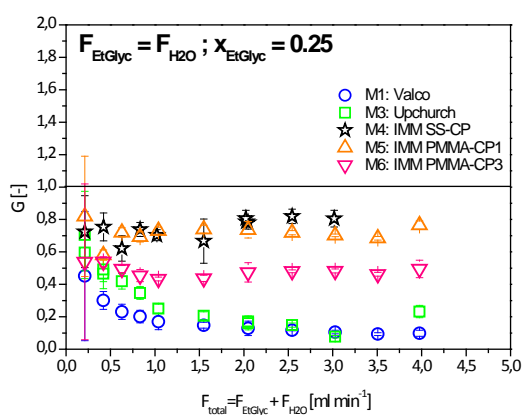


Abb. 25: Vergleich unterschiedlicher Mischer ohne Verweilschleife am Ausgang anhand der dimensionslosen Mischgüte G für das System EtGlyc/H₂O. Effekt des Gesamtflusses bei einer 1 zu 1 Mischung.

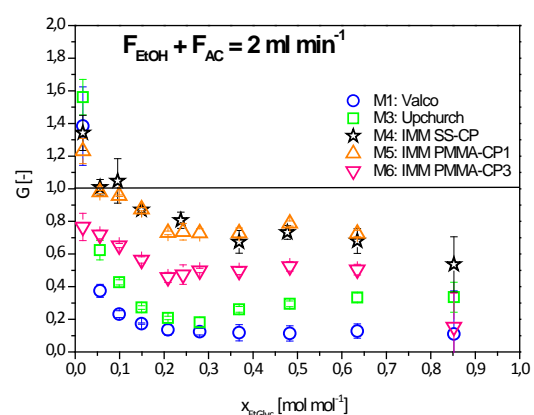


Abb. 26: Vergleich unterschiedlicher Mischer ohne Verweilschleife am Ausgang anhand der dimensionslosen Mischgüte G für das System EtGlyc/H₂O. Effekt der Verhältnisse bei einem Gesamtfluss von 2 ml min⁻¹.

Für eine konstante Systemzusammensetzung (Abb. 25) zeigen die zwei PMMA-Mischer eine konstante Mischleistung für den kompletten Flussbereich. Es sind nur kleine Veränderungen unterhalb von 0.5 ml min^{-1} zu beobachten. Dabei ist die Struktur mit einer Orientierung der Mischflächen von 180°C (M5) effektiver als die andere. Für den Edelstahl-Raupenmischer (IMM SS-CP) ist ein leichter Anstieg mit steigendem Gesamtfluss zu beobachten. Generell, wie schon bei dem System EtOH/AC (Abb. 21), zeigt dieser Mischer eine vergleichbar gute Leistung mit keinem deutlichen Unterschied zwischen niedrig- und hochviskosen Stoffsystemen. Für das Valco T-Stück wurde eine konstante Abnahme der Mischleistung mit steigendem Gesamtfluss beobachtet, im Gegensatz zu einem leichten Anstieg mit dem System EtOH/AC (Abb. 21) aber mit vergleichbar schlechter Leistung. Am stärksten ausgeprägt sind die Unterschiede zwischen dem niedrigen und dem höher viskosen Stoffsystem beim Upchurch Mischer. Er hat eine sehr gute Leistung mit dem EtOH/AC System (Abb. 21) gezeigt. Im Gegensatz dazu es ist eine deutliche Abnahme in der Mischgüte mit steigendem Gesamtfluss mit dem hochviskosen System zu beobachten (Abb. 25). Hier verhält sich der Upchurch Mischer ähnlich wie das T-Stück von Valco.

Bei der Variation der Stöchiometrie (Abb. 26) ist generell für alle Strukturen eine Abnahme der Mischgüte mit steigendem Molenbruch von EtGlyc (bzw. steigender Viskosität der Mischung, $x_{\text{EtGlyc}} \rightarrow 1$) zu beobachten. Am besten für diese experimentelle Bedingungen haben die SAR Strukturen abgeschnitten: IMM SS-CP und die zwei PMMA-Mischer mit einem vergleichbaren Unterschied zwischen M5 und M6 wie in Abb. 25. Hier ist ebenfalls eine Abweichung von $G > 1$ für den Bereich mit dem Überschuss an H₂O ($x_{\text{EtGlyc}} \rightarrow 0$) für fast alle Mischer (außer PMMA SS-CP3) zu beobachten, was quantitative Aussagen zur Mischleistung nicht zulässt.

Nach der Charakterisierung mit dem Stoffsystem EtGlyc/H₂O verändert sich die für das EtOH/AC System aufgebaute Leistungsreihe wie folgt:

IMM SS-CP ≈ IMM PMMA-CP1 > IMM SS-CP3 > Upchurch > Valco

3.6. Einfluss der Peripherie

Um den Einfluss der Peripherie zu untersuchen, wurden Experimente mit unterschiedlichen Arten von Pumpen zur Dosierung der Flüssigkeiten im kontinuierlichen Modus durchgeführt. Tabelle 3 fasst alle kontinuierliche Experimente, die im Projekt durchgeführt wurden zusammen. Zu Beginn des Vorhabens standen zwei Spritzenpumpen der Fa. Micro Mechatronic Technologies GmbH (MMT GmbH) zur Verfügung. Sie wurden hauptsächlich für die Dosierung der zweiten Phase bei den Batch-Experimenten verwendet. Weil die Steuerungssoftware der Pumpen für Langzeitexperimente mit mehreren Parametereinstellungen nicht geeignet war, wurden diese Pumpen nur für eine begrenzte Anzahl an kontinuierlichen Messungen verwendet.

Tabelle 3: Kontinuierliche Messungen mit unterschiedlichen Pumpenarten und Stoffsysteme

Mixer	Type of pumps / Substances
M1: Valco	<ul style="list-style-type: none"> • Knauer Pumps + Degasser <ul style="list-style-type: none"> - EtOH/AC - EtGlyc/H2O • HNP/Wagner Pumps <ul style="list-style-type: none"> - EtOH/AC
M2: IMM SIMM-2	<ul style="list-style-type: none"> • MMT Pumps <ul style="list-style-type: none"> - EtOH/AC • Knauer Pumps, NO Degasser <ul style="list-style-type: none"> - EtOH/AC
M3: Upchurch	<ul style="list-style-type: none"> • MMT Pumps <ul style="list-style-type: none"> - EtOH/AC • Knauer Pumps, NO Degasser <ul style="list-style-type: none"> - EtOH/AC • Knauer Pumps + Degasser <ul style="list-style-type: none"> - EtOH/AC - EtGlyc/H2O - NaOH/H2SO4 • HNP/Wagner Pumps <ul style="list-style-type: none"> - EtOH/AC
M4: IMM SS-CP	<ul style="list-style-type: none"> • Knauer Pumps + Degasser <ul style="list-style-type: none"> - EtOH/AC - NaOH/HCl • HNP/Wagner Pumps <ul style="list-style-type: none"> - EtOH/AC
M5: IMM PMMA-CP1	<ul style="list-style-type: none"> • Knauer Pumps + Degasser <ul style="list-style-type: none"> - EtGlyc/H2O
M6: IMM PMMA-CP2	<ul style="list-style-type: none"> • Knauer Pumps + Degasser <ul style="list-style-type: none"> - EtGlyc/H2O

Die meisten Messungen wurden mit zwei Hubkolbenpumpen der Fa. Knauer GmbH durchgeführt, mit der Möglichkeit automatisierte Messreihen über 24 Stunden mit einer 5-fachen Parameteränderung einzustellen. Später im Projekt wurde auch ein Vakuum-Entgaser für die Knauer Pumpen vorgeschaltet. In der letzten Projektphase wurde ein Dosiersystem von der Fa. HNP Mikrosysteme GmbH in Zusammenarbeit mit der Fa. Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH speziell für den Einsatz von EtOH/AC entwickelt, aufgebaut und uns bereitgestellt. Das System beinhaltet zwei Fluidstrecken jeweils bestehend aus einer Mikrozahnring-Pumpe (HNP GmbH) und einen Bronkhorst mini CORI-FLOW® Durchflussregler (Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH), die aufeinander abgestimmt sind. Dadurch wird eine höchstpräzise Flusseinstellung erreicht.

Für einen direkten Vergleich sind in Abb. 27, Abb. 28, Abb. 29 und Abb. 30 Messsignale für Experimente mit dem EtOH/AC Stoffsystem und unterschiedlicher Peripherie für den gleichen Mikromischer (Upchurch) ohne eingebauter Verweilschleife dargestellt. Die Variation der Pumpenart hatte die größten Auswirkungen auf das Ausgangstemperatursignal (T4outlet). Beim Einsatz der Spritzenpumpen (Abb. 27) und der Knauer-Pumpen ohne Entgaser (Abb. 28) sind die Schwankungen für den Bereich der kleinen Volumenflüsse von bis zu einem Grad am größten. Das ist nicht der Fall nach dem Einbau des Vakuum-Entgasers (Abb. 29).

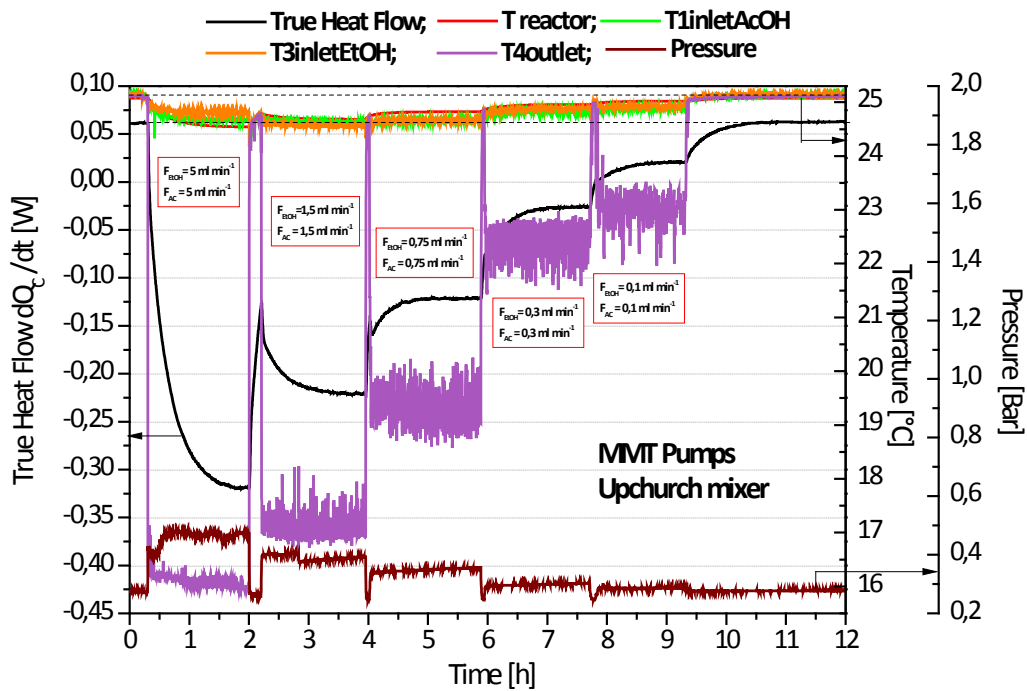


Abb. 27: Messsignale im kontinuierlichen Betrieb mit dem Upchurch Mikromischer ohne Schleife am Ausgang. Dosierung mit zwei Spritzenpumpen (Micro Mechatronics Technologies MMT GmbH) und Variation des Gesamtflusses. Es wurde der nicht sensitive Reaktor CPA202 mit der ChemCal Software V1 verwendet (Tabelle 1).

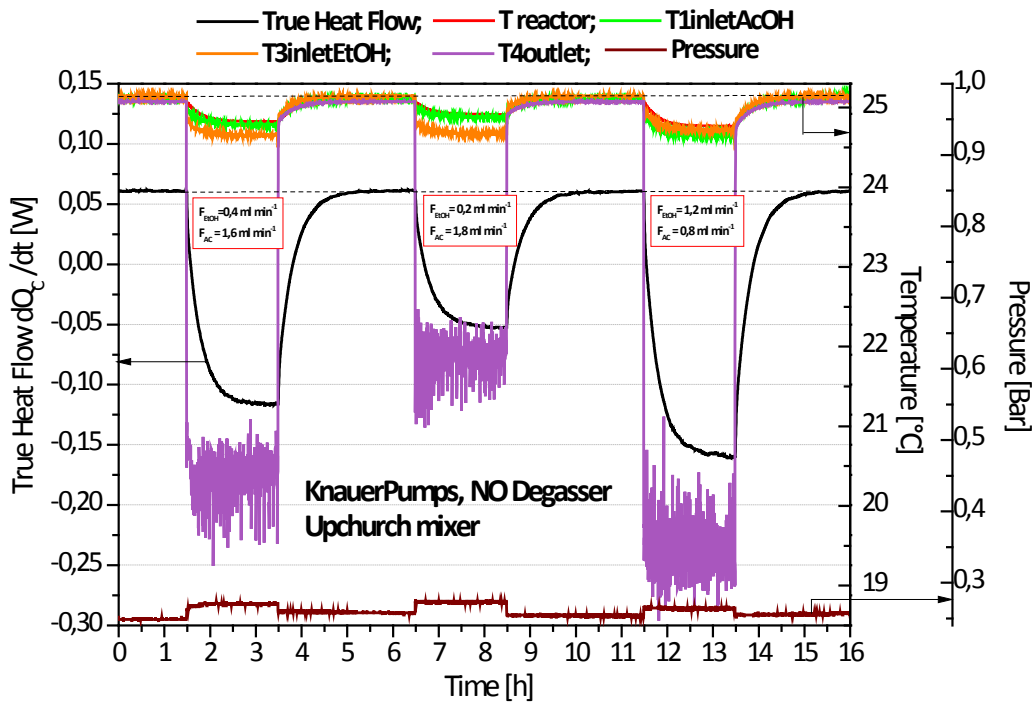


Abb. 28: Messsignale im kontinuierlichen Betrieb mit dem Upchurch Mikromischer ohne Schleife am Ausgang. Dosierung mit zwei Kolbenpumpen ohne Entgasereinheit (Knauer GmbH) und Variation der Stöchiometrie. Es wurde der nicht sensitive Reaktor CPA202 mit der ChemCal Software V1 verwendet (Tabelle 1).

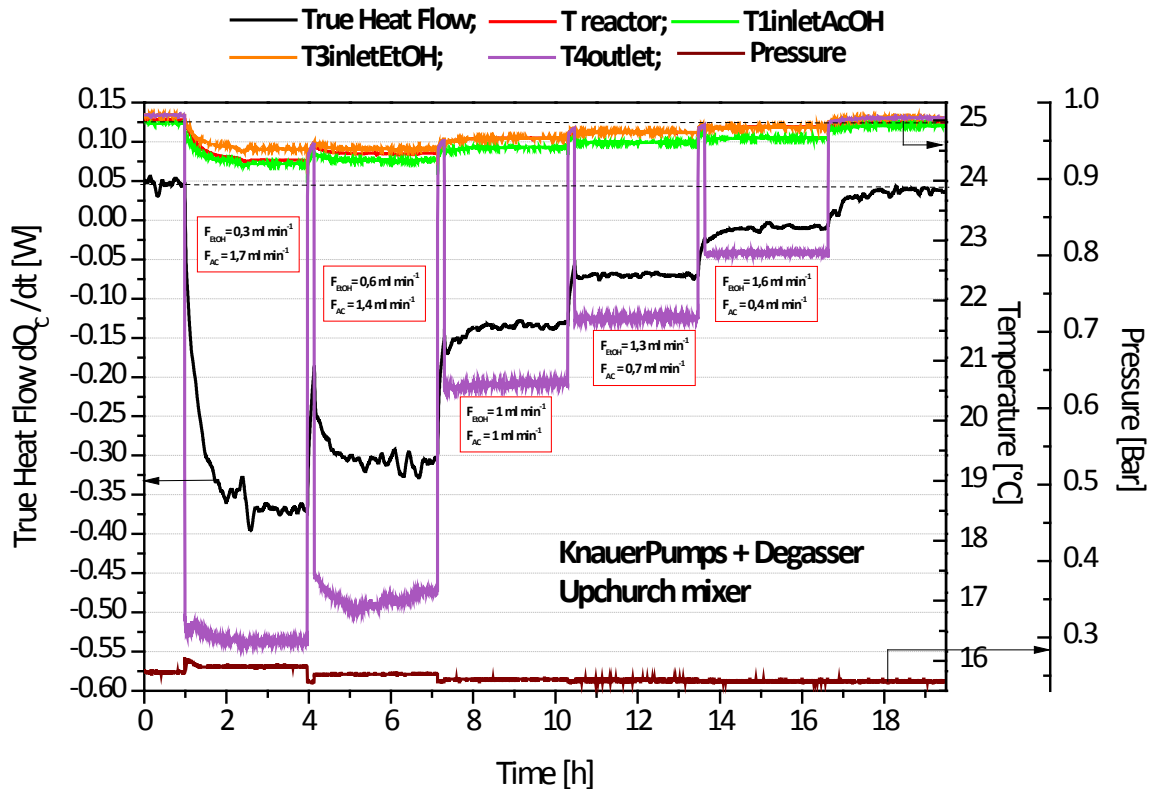


Abb. 29: Messsignale im kontinuierlichen Betrieb mit dem Upchurch Mikromischer ohne Schleife am Ausgang. Dosierung mit zwei Kolbenpumpen (Knauer GmbH) mit vorgeschaltetem Entgasser und Variation der Stöchiometrie. Es wurde der sensitivere Reaktor CPA202 HS mit der ChemCal Software V2 verwendet (Tabelle 1).

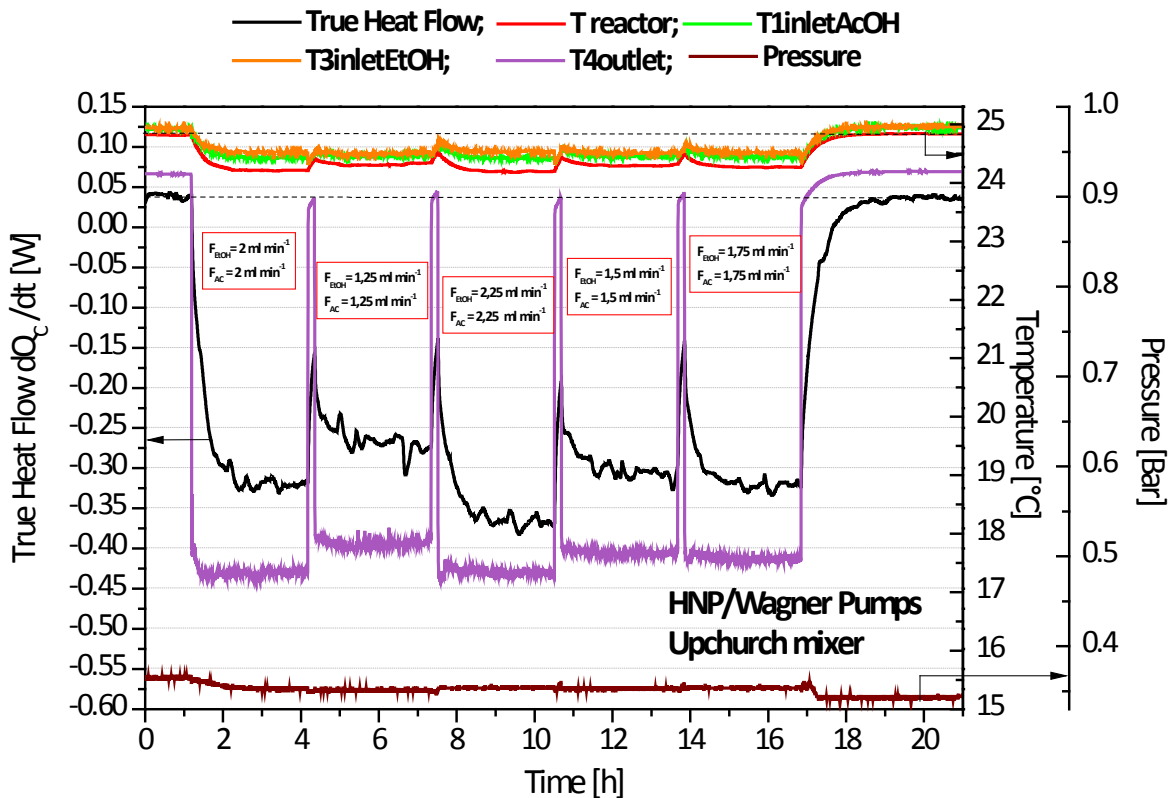


Abb. 30: Messsignale im kontinuierlichen Betrieb mit dem Upchurch Mikromischer ohne Schleife am Ausgang. Dosierung mit zwei Mikrozahlring Pumpen + mini CORI-FLOW Durchflussregler (HNP GmbH/Wagner GmbH) und Variation des Gesamtflusses. Es wurde der sensitivere Reaktor CPA202 HS mit der ChemCal Software V2 verwendet (Tabelle 1).

Das HNP/Wagner Dosiersystem hat am wenigsten Auswirkung auf das T4outlet-Signal, selbst ohne Entgaser (Abb. 30). Die starken Schwankungen der Ausgangstemperatur beeinflussen direkt die Berechnung des Fehlers für den Wärmeflussterm bei der Wärmebilanzierung des Systems, bzw. des Fehlers der Mischgüte G.

Das hochpräzise HNP/Wagner-Dosiersystem wurde eingesetzt um wiederholte Messungen mit dem Stoffsystem EtOH/AC und den drei Mischern Valco, Upchurch, IMM SS-CP durchzuführen, und somit einen weiteren direkten Vergleich über den Einfluss der Peripherie für diese drei Strukturen zu erreichen. Die Ergebnisse sind in Abb. 31 und Abb. 32 für die zwei Arten von Pumpen zusammengefasst.

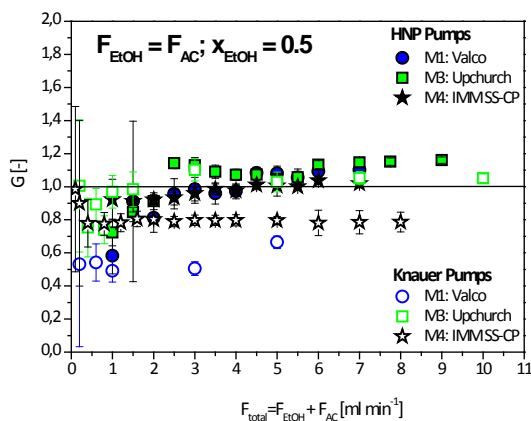


Abb. 31: Vergleich unterschiedlicher Mischer ohne Verweilschleife am Ausgang anhand der dimensionslosen Mischgüte G für das System EtOH/AC und zwei unterschiedlichen Pumpenarten. Effekt des Gesamtflusses bei einer 1 zu 1 Mischung.

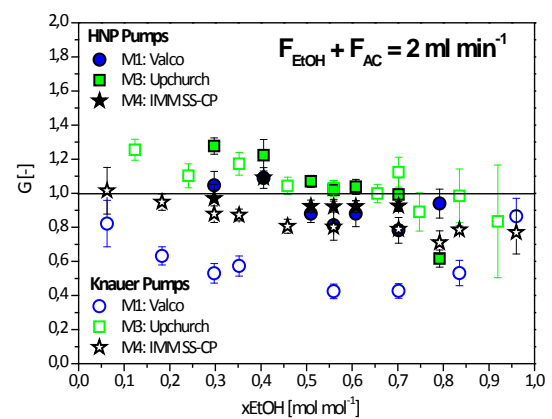


Abb. 32: Vergleich unterschiedlicher Mischer ohne Verweilschleife am Ausgang anhand der dimensionslosen Mischgüte G für das System EtOH/AC und zwei unterschiedlichen Pumpenarten. Effekt der Stöchiometrie Variation bei einem Gesamtfluss von 2 ml min^{-1} .

Es ist ein deutlicher Effekt der Art der Dosierung auf die gemessene Mischgüte zu beobachten, am stärksten ausgeprägt für den Valco und IMM SS-CP Mischer. Im Fall der Verwendung vom HNP/Wagner Dosiersystem hat der Valco Mischer eine vergleichbare Leistung mit dem IMM SS-CP Mischer gezeigt (Abb. 31 und Abb. 32) was eine ca. 30-50% Steigerung im Gegensatz zu der Verwendung der Knauer Pumpen ist. Der IMM SS-CP zeigte auch eine deutliche Verbesserung und zwar für beide Parametereinstellungen (Abb. 31 und Abb. 32). Am wenigsten beeinflusst von dem Austausch der Pumpenarten ist der Upchurch Mischer, der ähnlich gute Verläufe zeigt, allerdings wieder mit der ausgeprägten Abweichung $G > 1$ (Abb. 31 und Abb. 32).

3.7. Dimensionsanalyse

Die Dimensionsanalyse wurde für die Experimente mit dem Stoffsystem EtOH/AC und vier Mischern (Valco, IMM SIMM-2, Upchurch und IMM SS-CP) durchgeführt, mit dem Ziel den Vergleich zwischen den reaktiv charakterisierten und kalorimetrisch charakterisierten Mischstrukturen zu erlauben. Für die Berechnungen werden Einzelheiten über die

Mischergeometrie benötigt, die nicht immer für den normalen Anwender zur Verfügung stehen. Für den Valco T-Stück und den Upchurch T-Mischer gab es keine genauen Angaben vom Hersteller, deshalb wurde die Kanalgeometrie (Durchmesser d_{ch} und Länge L_{ch}) und die Anzahl an Kanäle (N_{ch}) wie folgt angenommen (Tabelle 4). Für die anderen drei Mischer, die Entwicklungen vom Fraunhofer ICT-IMM sind, hatten wir Zugang zu den detaillierten Zeichnungen über die Kanalgeometrie (Abb. 33, Abb. 34, Abb. 35, Abb. 36), weil die Firma direkt im Projekt involviert war. Auf dieser Basis wurde deren Geometrie in Tabelle 4 angenommen.

Tabelle 4: Kanalgeometrie für alle Mikromischer und Verweilschleife

Mixer	Number of channels, N_{ch}	Diameter d_{ch} [m]	Length L_{ch} [m]	Cross section area a_{ch} [m ²]	Volume V_{ch} [m ³]
M1: Valco	1	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{-7}$	$7.9 \cdot 10^{-10}$
M2: IMM SIMM-2	16	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-9}$	$4.1 \cdot 10^{-13}$
M3: Upchurch	25	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$5.0 \cdot 10^{-14}$
M4: IMM SS-CP	10	$1.50 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-10}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$
SS-Loop	1	$7.5 \cdot 10^{-4}$	2.4	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$

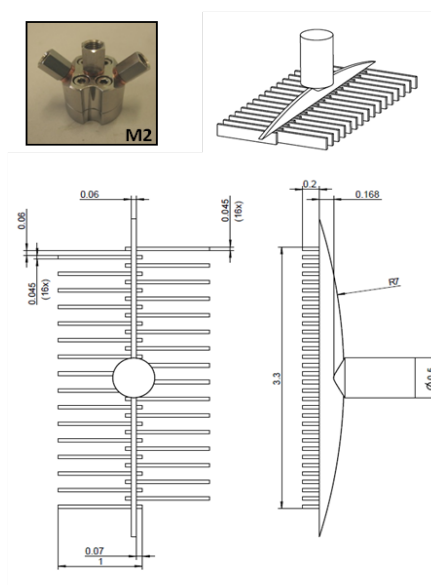


Abb. 33: Interne Struktur und Kanalgeometrie vom IMM SIMM-2 Mischer. Eigentum vom Fraunhofer ICT-IMM Mainz.

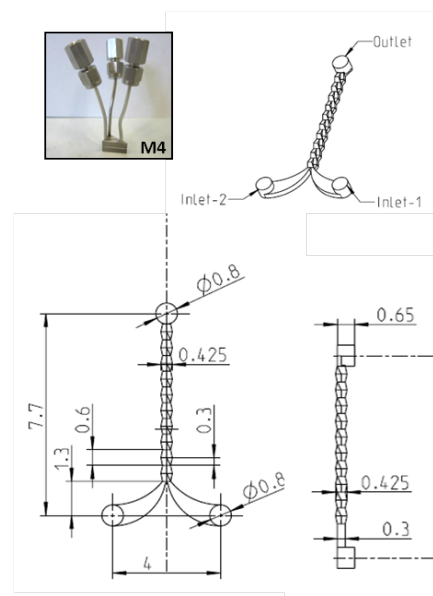


Abb. 34: Interne Struktur und Kanalgeometrie vom IMM SS-CP Mischer. Eigentum vom Fraunhofer ICT-IMM Mainz.

Alle Berechnungen zur Dimensionsanalyse wurden anhand der Abhängigkeiten nach Falk and Commenge 2010^[3] für 25°C durchgeführt. Zuerst wurde die mittlere Fließgeschwindigkeit u_m pro Mischerkanal berechnet (Gl. 11) mit v - eingestellter Volumenfluss [$m^3 s^{-1}$], N – Anzahl der Kanäle [-] und a – Querschnittsfläche [m^2]:

³ L. Falk, J.-M. Commenge, Performance comparison of Mixers, Chemical Engineering Science 65 (2010) 405-411

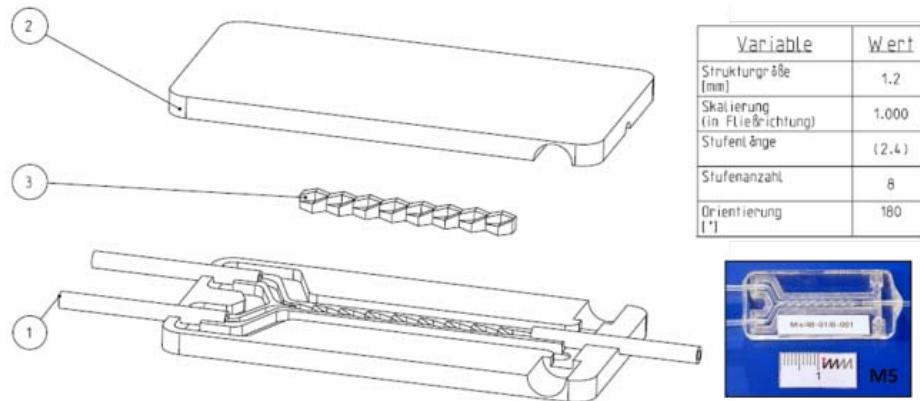


Abb. 35: Interne Struktur vom IMM SS-CP1 Mischer. Eigentum vom Fraunhofer ICT-IMM, Mainz.

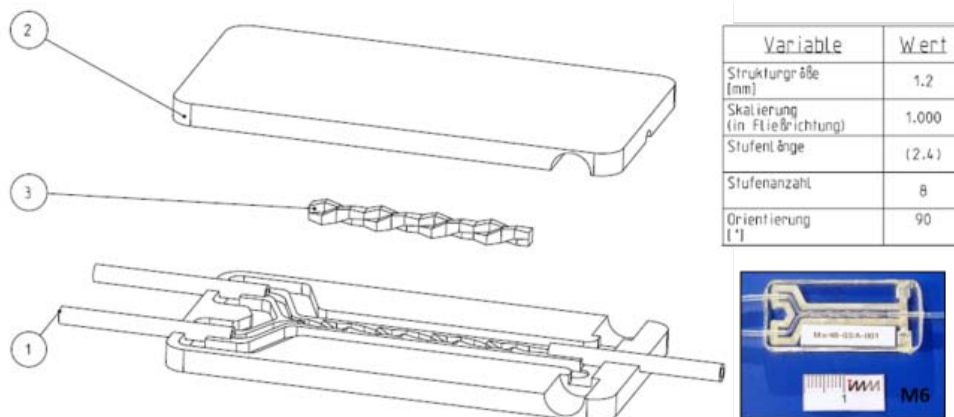


Abb. 36: Interne Struktur vom IMM SS-CP3 Mischer. Eigentum vom Fraunhofer ICT-IMM Mainz

$$\text{Gl. 11} \quad u_m = \frac{v/N}{a} [ms^{-1}]$$

Für die Berechnung der dimensionslosen Zahlen Reynolds, Peclet und Schmidt werden die kinematische Viskosität ($\nu_{mix} [m^2 s^{-1}]$), die Dichte ($\rho_{mix} [kg m^{-3}]$) und die Dynamische Viskosität ($\mu_{mix} [Pa s]$) der Mischung sowie einen Diffusionskoeffizienten von EtOH in AC ($D [m s^{-1}]$) benötigt.

Die kinematische Viskosität wurde mit Gl. 12 und Gl. 13 berechnet, mit einem experimentellen Datensatz aus Chien 1984^[4]. Hierbei ist $\varphi_{AC} [m^3 m^{-3}]$ der Volumenanteil an Aceton in der Mischung:

$$\text{Gl. 12} \quad \nu_{mix} = 1.0322 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{\varphi_{AC}}{0.3338}} + 3.3871 \cdot 10^{-7} [m^2 s^{-1}]$$

⁴ I. Chien Wei, R. L. Rowley, Binary Liquid Mixtures Viscosities and Densities, *J. Chem. Eng. Data*, 1984, 29 (3), pp 332–335
DOI: 10.1021/je00037a032

$$\text{Gl. 13} \quad \varphi_{AC} = \frac{v_{AC}}{v_{AC} + v_{EtOH}} [m^3 m^{-3}]$$

Es wurde eine mittlere Dichte der Mischung berechnet, die in die Berechnung der dynamischen Viskosität (Gl. 15, Abb. 37) einfließt mit x [mol mol⁻¹] – Molenbruch der jeweiligen Komponenten und die Dichten der reinen Stoffe (Gl. 14):

$$\text{Gl. 14} \quad \rho_{mix} = x_{EtOH} \rho_{EtOH} + x_{AC} \rho_{AC} [kg \cdot m^{-3}]$$

$$\text{Gl. 15} \quad \mu_{mix} = \rho_{mix} \nu_{mix} [Pa \cdot s]$$

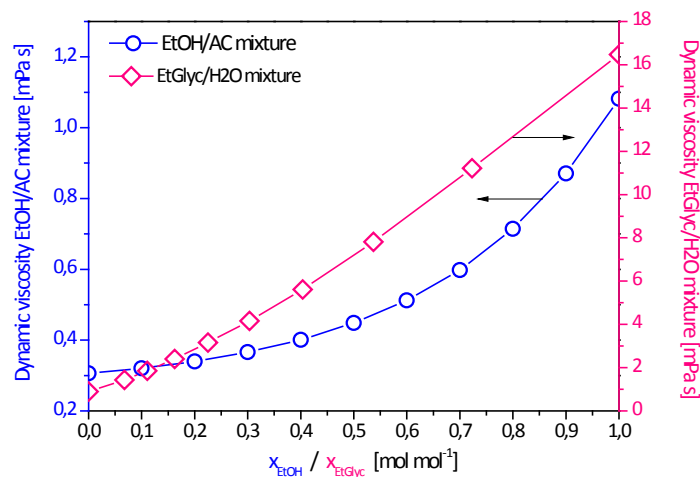


Abb. 37: Veränderung der Dynamischen Viskosität mit der Zusammensetzung der Mischung für beide Stoffsysteme EtOH/AC und EtGlyc/H2O.

Da keine Daten über den Diffusionskoeffizienten von EtOH in AC vorhanden waren, wurde näherungsweise ein mittlerer Diffusionskoeffizient mit dem jeweiligen Molenbruch und den Werten für Wasser ($D_{EtOHinH2O} = 1.24 \cdot 10^{-9} [m^2 s^{-1}]$; $D_{ACinH2O} = 1.28 \cdot 10^{-9} [m^2 s^{-1}]$) bei 25°C und unendlicher Verdünnung berechnet [5]:

$$\text{Gl. 16} \quad D = x_{EtOH} D_{EtOHinH2O} + x_{AC} D_{ACinH2O}$$

Die dimensionslosen Kennzahlen Re, Sc und Pe wurden mit Gl. 17, Gl. 18 und Gl. 19 berechnet:

⁵ D.R. Lide ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics 84th ed, CRC Press LLC, 2003-2004 p. 6-181.

$$\text{Gl. 17} \quad \text{Re} = \frac{u_m d_{ch}}{v_{mix}}$$

$$\text{Gl. 18} \quad \text{Sc} = v_{mix} / D$$

$$\text{Gl. 19} \quad \text{Pe} = \text{Sc} \cdot \text{Re}$$

Die berechneten Reynolds-Zahlen liegen im Bereich von 2 bis 1000 abhängig von der Kanalgeometrie und Strömungsgeschwindigkeit (Abb. 38). Es ist zu beachten, dass die zwei Mischer Upchurch und IMM SIMM-2, die die beste Leistung mit dem System EtOH/AC gezeigt haben (Abb. 21), die höchsten Re-Zahlen im Mischerkanal aufweisen, was auf eine deutliche Intensivierung der Vermischung mit zunehmend turbulenterer Strömung im Kanal hinweist.

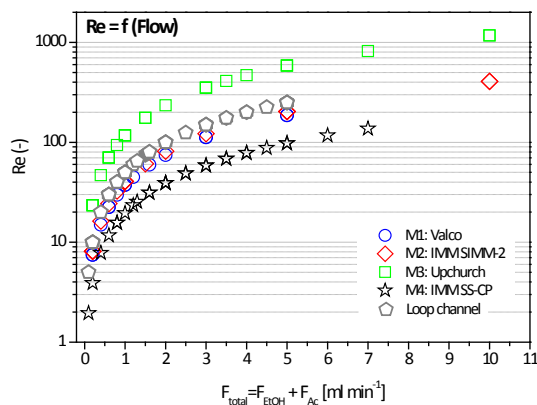


Abb. 38: Reynolds-Zahl im Mischerkanal als Funktion des Gesamtflusses

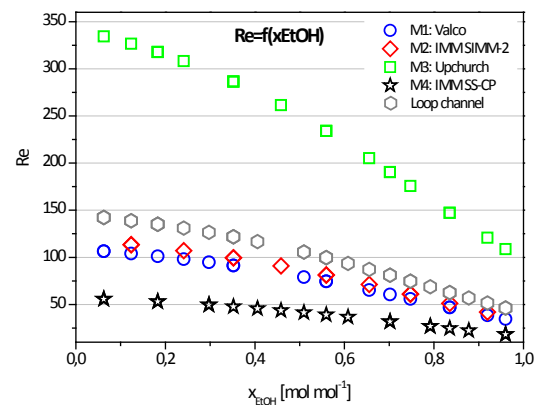


Abb. 39: Reynolds-Zahl im Mischerkanal als Funktion der Stöchiometrie

Interessant ist, dass für den konstanten Volumenfluss von 2 ml min^{-1} und der Variation der Stöchiometrie (Abb. 39), die Reynolds-Zahlen im Mischerkanal ebenfalls variieren. Bei einem Überschuss an Aceton ($x_{\text{EtOH}} \rightarrow 0$) liegen sie bis zu einem Faktor drei höher als beim Überschuss an Ethanol ($x_{\text{EtOH}} \rightarrow 1$). Der Grund dafür ist, dass die Reynolds-Zahl umgekehrt proportional zur kinematischen Viskosität der Mischung ist, und die ändert sich in Abhängigkeit der Stöchiometrie (Abb. 40).

Mit der Variation des Molverhältnisses ändert sich die Schmidt-Zahl auch um den Faktor drei von 350 bis 1050. Die Peclet-Zahlen liegen zwischen $1 \cdot 10^3$ und $5 \cdot 10^5$ (Abb. 42) und zeigen die gleiche Abhängigkeit wie die Re-Zahlen (Abb. 43).

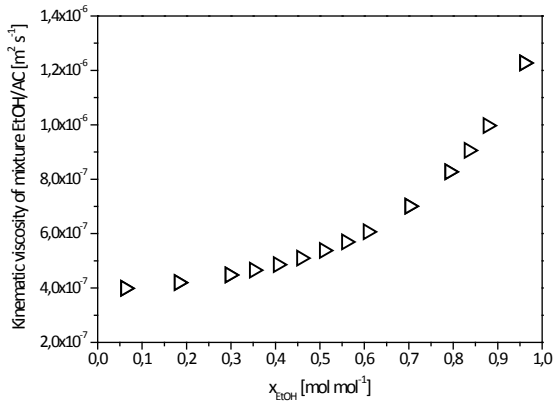


Abb. 40: Kinematische Viskosität der Mischung EtOH/AC bei 25°C

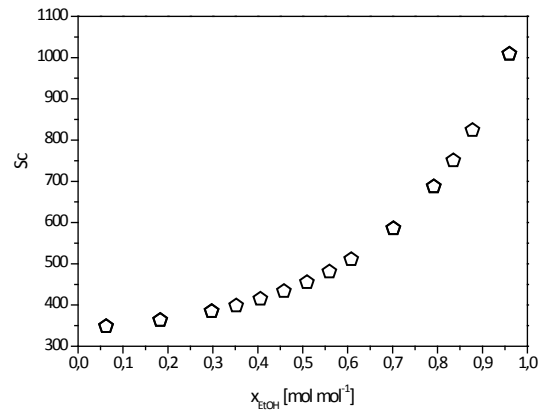


Abb. 41: Schmidt-Zahl als Funktion der System-Zusammensetzung

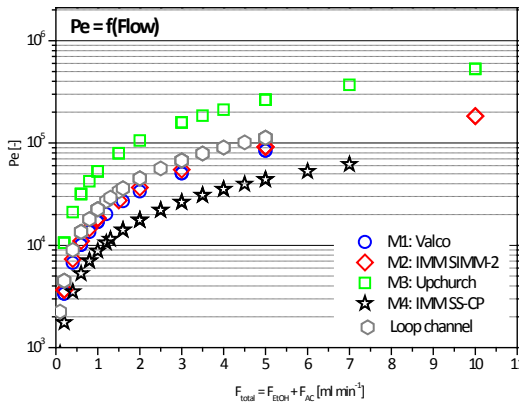


Abb. 42: Peclet-Zahl im Mischerkanal als Funktion vom Gesamtfluss

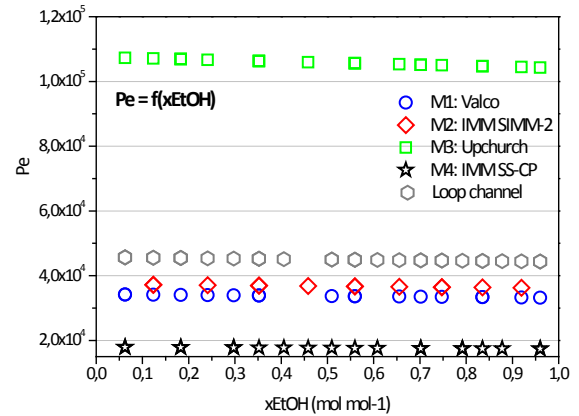


Abb. 43: Peclet-Zahl im Mischerkanal als Funktion der Stöchiometrie

Anhand des gemessenen Druckverlustes im System (ΔP) wurde mit Gl. 20 die experimentelle spezifische Energiedissipation ($\varepsilon_{exp} [W kg^{-1}]$) über den Mikromischer berechnet. Dabei ist V das Volumen zwischen den zwei Messpunkten für die Druckverlustmessung.

Gl. 20
$$\varepsilon_{exp} = \frac{v \cdot \Delta P}{\rho_{mix} \cdot V} [W \cdot kg^{-1}]$$

Gl. 21
$$t_{mix,exp.} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{v_{mix}}{\varepsilon_{exp}} \right)^{1/2} \ln(1,52Pe) [s]$$

Gl. 22
$$t_{mixN} = \frac{t_{mix,exp.}}{d_{ch}^2}$$

Weiterhin wurde mit ε_{exp} eine experimentelle Mischzeit im Kanal ($t_{MixExp} [s]$) bestimmt und daraufhin eine mit der charakteristischen Kanaldimension normierte Mischzeit ($t_{MixExp}/d^2 [s m^{-2}]$) ermittelt. Anhand dieser Parameter wurden die gleichen Abhängigkeiten dargestellt (Abb. 44, Abb. 45) wie es in der Arbeit von Falk und Commenge 2010 für acht Mikromischer, charakterisiert anhand der Villermaux-Dushman Reaktion, gemacht wurde.

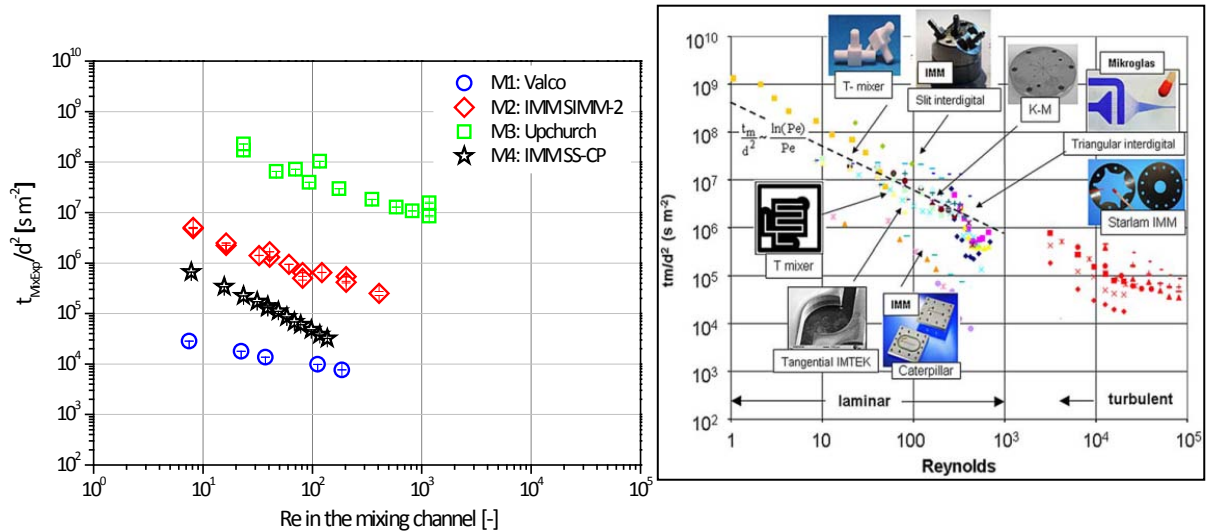


Abb. 44: Normierte Mischzeiten als Funktion der Reynoldszahl im Mischerkanal. Links - experimentellen Daten für das System EtOH/AC berechnet mit Abhängigkeiten nach Falk und Commenge 2010. Rechts - Daten für acht weitere Mikromischer (aus Falk und Commenge 2010), charakterisiert anhand der Villermaux-Dushman Reaktion

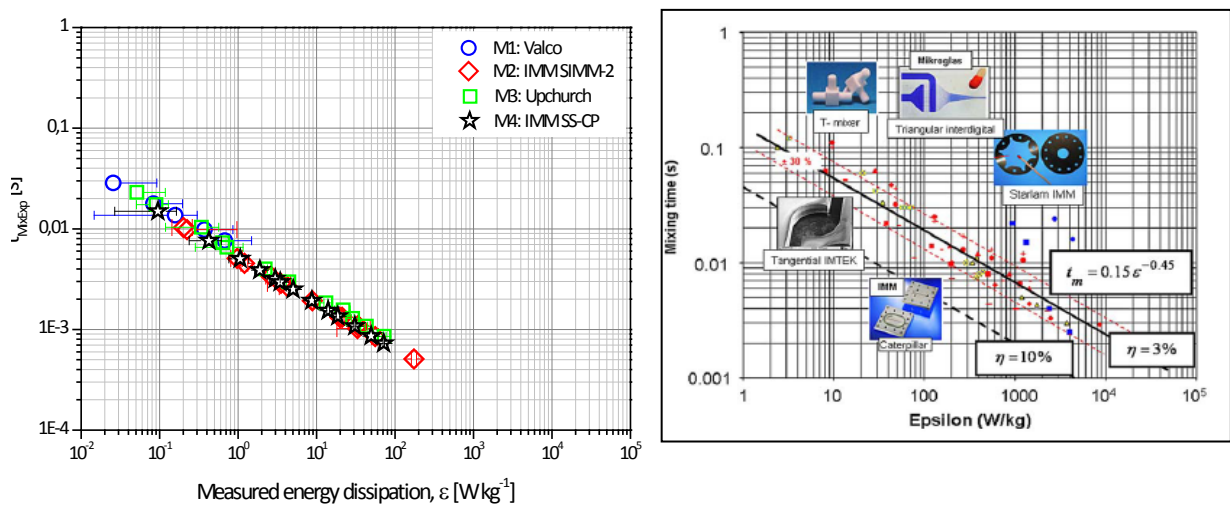


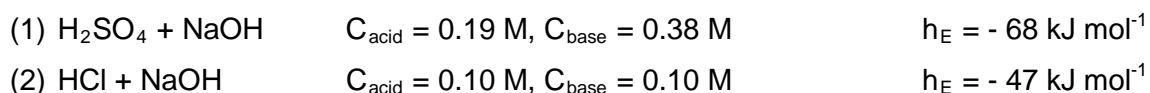
Abb. 45: Mischzeiten als Funktion der spezifischen Energiedissipation über den Mischer. Links - experimentellen Daten für das System EtOH/AC berechnet mit Abhängigkeiten nach Falk und Commenge 2010. Rechts - Daten für 5 weitere Mikromischer (aus Falk und Commenge 2010), charakterisiert anhand der Villermaux-Dushman Reaktion.

Dies ermöglicht uns die kalorimetrische Methode mit einer der reaktiven Methoden direkt zu vergleichen. Wie von den Abb. 44 und Abb. 45 zu sehen ist, besteht eine sehr gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Hierfür muss bedacht werden, dass die angenommenen Kanalgeometrien großen Einfluss auf die berechneten Werte haben. Dies ist besonders deutlich für die normierten Mischzeiten als Funktion der Re-Zahl (Abb. 44). Hier sind deutliche Unterschiede zwischen den Mischern zu erkennen. Unerwarteterweise sind die kleinsten/schnellsten Mischzeiten für den Valco Mischer berechnet, selbst bei sehr niedrigen Re-Zahlen. Die zwei IMM Mischer zeigten ähnliches Verhalten und für den Upchurch Mischer wurden die höchsten/langsamsten Mischzeiten berechnet. Die Abhängigkeit der Mischzeit von der Energiedissipation (Abb. 45) ist für alle vier Strukturen sehr ähnlich, wobei unsere Werte für ε etwa um einen Faktor zehn kleiner sind als die Werte für ε von Falk und Commenge.

3.8. Vergleich mit den reaktiven Methoden (Neutralisationsreaktion)

In diesem Arbeitspaket wurde eine Mikromischer-Charakterisierung anhand der Neutralisationsreaktion vorgenommen. Hierfür wurden sowohl Messungen im Batch als auch im kontinuierlichem Betrieb mit zwei Mikromischern durchgeführt: Upchurch (mit und ohne Schleife am Ausgang) und IMM SS-CP (ohne Schleife am Ausgang). Diese Arbeiten stellen gleichzeitig einen Wechsel von Stoffsystem und Übergang zu der reaktiven Mischer-Charakterisierung dar. Es wurden zwei Reaktionen untersucht: (1) Neutralisation von Natronlauge mit Schwefelsäure; (2) Neutralisation von Natronlauge mit Salzsäure.

Der Literaturwert für die Neutralisationsenthalpie beträgt $h_E = -57 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[6]. Dieser Wert könnte im Batchbetrieb nur für sehr niedrige Konzentrationen ($C_{\text{acid}} = 0.019 \text{ M}$, $C_{\text{base}} = 0.038 \text{ M}$, $H/OH = 1/1$) und deshalb mit einem großen relativen Fehler und nur für die Neutralisation der Schwefelsäure reproduziert werden. Die Konzentration der Reaktanden musste um einen Faktor zehn erhöht werden, um gut auswertbare Signale zu bekommen. Dabei wurden folgende Werte für die Neutralisationsenthalpie im Batch-Betrieb ermittelt:



Welche Effekte für diese Abweichung vom Literaturwert verantwortlich sind, muss noch im Detail untersucht werden. Deshalb wurde als Referenzwert für die kontinuierlichen Messungen der Literaturwert genommen.

Die Ergebnisse der kontinuierlichen Experimente mit dem Upchurch Mischer (mit und ohne Verweilschleife am Ausgang) und mit dem IMM SS-CP Mischer (ohne Verweilschleife am Ausgang) sind sowohl als Funktion des Gesamtflusses (Abb. 46) als auch als Funktion der Stöchiometrie (Abb. 47) dargestellt.

⁶ R. Beavon, A. Jarvis, Periodicity Quantitative Equilibria and Functional Group Chemistry, Nelson Thornes Publ., Cheltenham GB (2001) 47-49.

Bei den kontinuierlichen Experimenten ohne Schleife am Mischer-Ausgang zeigte sich eine Abhängigkeit der gemessenen Reaktionsenthalpien von der Gesamt-Fließgeschwindigkeit und zwar für beide Mischstrukturen (Abb. 46, geöffnete Symbole). Der Literaturwert konnte nur für die H_2SO_4 -Neutralisation und für Gesamtflüsse höher als 6 mL min^{-1} wiedergegeben werden. Bei der Abhängigkeit von der Stöchiometrie wurde für den Upchurch Mischer (H_2SO_4 -Neutralisation) ein Verhalten ähnlich einer Gauss-Kurve beobachtet (Abb. 47, geöffnete Quadrate). Die Mischung wurde besser (bzw. die gemessene Reaktionsenthalpie näher am Literaturwert) für die Bereiche mit Überschuss an einer der Komponenten ($x_{\text{H}} \rightarrow 0$ und $x_{\text{H}} \rightarrow 1$). Für den IMM SS-CP Mischer ohne Schleife am Ausgang, bzw. der HCl – Neutralisation, wurde keine Abhängigkeit von der Stöchiometrie beobachtet. Die gemessenen Werte weichen bis zu 50% vom Literaturwert ab (Abb. 47, geöffnete Sterne).

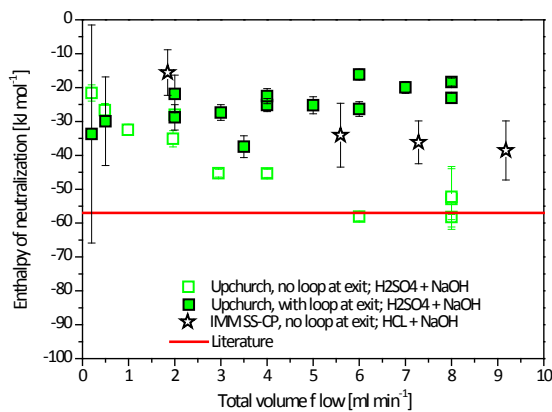


Abb. 46 Gemessene Neutralisationsenthalpie in kontinuierlichen Betrieb mit dem Upchurch Mischer mit und ohne Verweilschleife am Ausgang (H_2SO_4 Neutralisation) und mit dem IMM SS-CP Mischer ohne Verweilschleife am Ausgang (HCl Neutralisation). Effekt des Gesamtflusses bei einer 1 zu 1 Mischung.

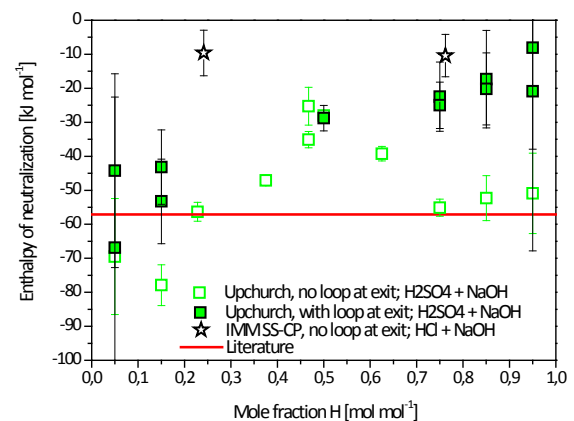


Abb. 47: Gemessene Neutralisationsenthalpie in kontinuierlichen Betrieb mit dem Upchurch Mischer mit und ohne Verweilschleife am Ausgang (H_2SO_4 Neutralisation) und mit dem IMM SS-CP Mischer ohne Verweilschleife am Ausgang (HCl Neutralisation). Effekt der Stöchiometrie-Variation bei einem Gesamtfluss von 2 ml min^{-1} .

Die kontinuierliche Experimente mit Schleife am Mischer-Ausgang wurden nur für den Upchurch Mischer (H_2SO_4 – Neutralisation) durchgeführt. Hier wurden völlig unterschiedliche Trends im Vergleich zu den gleichen Experimenten mit dem nichtreaktiven System (EtOH/Ac) beobachtet (Abb. 21, Abb. 22, geschlossene Quadrate). Es wurde keine Abhängigkeit vom Gesamtfluss sowie von der Stöchiometrie gefunden. Der Mittelwert der gemessenen Reaktionsenthalpien weicht aber um ca. 30% bis 50% vom Literaturwert ab.

Die Gründe für die starken Abweichungen bei den Neutralisationsexperimenten müssen noch geklärt werden. Experimentelle Schwierigkeiten und Ungenauigkeiten bei der Präparation der Lösungen könnten eine mögliche Fehlerquelle sein. Aus Zeitgründen im Projektverlauf wurde deshalb weiter auf die Arbeiten mit nichtreaktiven Systemen fokussiert.

4. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihren innovativen Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Der Nutzen der im Projekt erzielten Ergebnisse ist zweifach. Einerseits sind sie von großer Bedeutung für die Hersteller von mikrostrukturierten Komponenten, was verdeutlicht wurde anhand des regen Interesses an dem Vorhaben der im projektbegleitenden Ausschuss beteiligten Firmen. Die Mehrzahl von den Herstellern sind KMU, die mittel- bis langfristig von der Entwicklung unserer Methode zur Mischercharakterisierung durch eine erweiterte Wissensbasis während der Konzeptions- und Entwicklungsphase der Strukturen direkt profitieren.

Andererseits sind die im Vorhaben erzielten Ergebnisse von besonderem Nutzen für die Branchen des Chemieanlagenbaus, der Verfahrenstechnik und der Lebensmitteltechnologie. Traditionell sind diese Industriezweige durch den großen Anteil und die Bedeutung von KMU gekennzeichnet, die potenzielle Anwender der Mikroreaktionstechnik (MRT) sind. Und obwohl die MRT generell als vorteilhaft angesehen wird sind die Unternehmen, besonders KMU, immer noch zurückhaltend bei der praktischen Anwendung. Dafür gibt es eine Reihe von Gründen. Eine erhebliche Rolle spielen dabei der Mangel an Information und Know-how. Unsere Projektergebnisse tragen dazu bei, diese Wissenslücke und die Einstiegshürde der Unternehmen in die MRT zu verringern.

Für die Anwender von Mikromischern ist eine praxisnahe Bewertungsmethode für die Effektivität der Vermischung mit der jeweiligen Struktur sehr wichtig. Die von uns entwickelte Methode ist einfach und unabhängig vom Mischerprinzip, Material, oder Wissen über die Struktur im Detail und kann zusätzlich für die Ermittlung von Stoffdaten unterschiedlicher Mischsysteme genutzt werden. Dies erlaubt einen schnellen Informationsgewinn der sehr oft ausreichend ist für eine schnelle Entscheidungsfindung. Dadurch wird eine rationale Auswahl an Mikromischern und deren Optimierung innerhalb eines kurzen Zeitraums (2-3 Monate) ermöglicht, was einen aufwändigen Testbetrieb mit hohem Risiko bei der Umsetzung verkürzt oder vermeidet. Dadurch werden die Anwender mit besseren Ausgangsvoraussetzungen für die rationale Anwendung und Übertragung von Ergebnissen aus der Mikroreaktionstechnik versorgt. Hierbei stellt die Einschränkung auf qualitative Daten keinen Hinderungsgrund dar.

Auf Basis der im Projekt erzielten Ergebnisse und des verbleibenden Versuchsaufbaus können konkrete Projekte zur industriellen Umsetzung von MRT in KMU angeschlossen werden. Es besteht schon Nachfrage der Fa. Ehrfeld Mikrotechnik GmbH über die Charakterisierung eigener Mikrostrukturen mit der kalorimetrischen Methode. Die Zusammenarbeit mit den KMUs könnte zu weiteren öffentlich geförderten und bilateralen Projekten führen und hat somit eine nachhaltige Wirkung auf die technologische Entwicklung in Deutschland.

Zurzeit sind uns keine weiteren Forschungsaktivitäten in Zusammenhang mit der Kalorimetrie als Werkzeug für Mikromischercharakterisierung bekannt. Daher sind unsere innovativen Ergebnisse von branchenübergreifendem Nutzen und bieten einen Technologievorsprung der mittelständischen Industrie in Deutschland. Dadurch ergeben sich vorwettbewerbliche Vorteile, die mittel- und langfristig die wirtschaftliche Position der Unternehmen stärken.

5. Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die Erfolgchancen für die Verwertung der erzielten Forschungsergebnisse in der Praxis werden aufgrund des innovativen Potenzials des Vorhabens und aufgrund der vorhandenen Kenntnisse der Forschungsstellen als gut eingeschätzt. Im Folgenden wird eine tabellarische Übersicht über die planmäßig durchgeführten (Tabelle 5) und zukünftigen (Tabelle 6) Transfermaßnahmen gegeben:

Tabelle 5: Ergebnistransfer in die Wirtschaft während der Projektlaufzeit

Maßname	Ziel	Aktivität	Datum/Zeitraum
Projektbegleitender Ausschuss	Kontinuierliche Diskussion von Stand der Arbeiten, Detailergebnissen, Versuchsplanung und Transfer in die Industrie	• Erste Vorstellung des Projektes und der Ziele; Diskussion der geplanten Arbeiten	• 24. 04.2012 DFI
		• Vorstellung der Ergebnisse und Festlegung des weiteren Vorgehens	• 16. 11.2012 DFI
		• Vorstellung der Ergebnisse und Festlegung des weiteren Vorgehens	• 15.07.2013 DFI
		• Abschlusspräsentation und Diskussion der Ergebnisse	• 18.02.2014 DFI
Vorträge und Poster auf nationale und internationale Tagungen	Information eines breiten Fachpublikums sowie interessierten Firmen zu Zielen und Ergebnissen des Vorhabens	• Jahrestreffen Reaktionstechnik 2012	• 14.-16.05.2012 Würzburg/DE
		• Erster Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts	• 13.12.2012 Frankfurt/DE
		• 9 th European Congress of Chemical Engineering / European Process Intensification Conference 2013	• 21.-25. 04 2013 den Haag/NL
		• Jahrestreffen Reaktionstechnik 2013	• 6.-8. 05.2013 Würzburg/DE
		• Zweiter Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts	• 11. 12. 2013 Frankfurt/DE
Präsentationen auf Workshops und Seminare	Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Information von interessierten Firmen zu Zielen und Ergebnissen des Vorhabens	• Jahrestreffen Reaktionstechnik 2014	• 28.-30.04.2014 Würzburg/DE
		• 6th Workshop "Chemical and Biological Micro Laboratory Technology"	• 20.-22.03.2012 Elgersburg/DE
		• Seminar des DECHEMA-Forschungsinstituts	• 27.04.2012 Frankfurt/DE
		• Wissenschaftliches Seminar des DECHEMA-Forschungsinstituts	• 07.12.2012 Frankfurt/DE
		• ChemiSens User Group Workshop	• 17.04.2013 Frankfurt/DE
• Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis Summer School	• 22.-28.06.2013 Lyon/FR		

Veröffentlichung im Internet	Forschungsthema bekannt machen	Projektinformationen auf DECHEMA-Webseiten (http://www.dechema-dfi.de) und Webseiten der KMU	Jährliche Aktualisierung
Publikation in Fachzeitschriften	Verbreitung der Vorergebnisse und Projektziele	A. Pashkova, L. Greiner, <i>Chemical Engineering Science</i> 76 (2012) 45–48	03.04.2012
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know-how Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des Vorhabens	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen außerhalb und innerhalb des PBA; Übersenden von Projektinformationen	Diverse Gespräche mit Mikromischer Hersteller und Anwender, fortlaufend

Tabelle 6: Ergebnistransfer in die Wirtschaft nach der Projektlaufzeit

Maßname	Ziel	Aktivität	Datum/Zeitraum
Veröffentlichung im Internet	Forschungsthema bekannt machen, Verbreitung der Ergebnisse	Projektinformationen auf DECHEMA-Webseiten (http://www.dechema-dfi.de) und Webseiten der KMU	Inhalte bleiben auch nach Projektende verfügbar
Vorträge und Poster auf nationale und internationale Tagungen	Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse, Information eines breiten Fachpublikums	ACHEMA 2015 Beitrag eingereicht	15 - 19.06.2015 Frankfurt/DE
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know-how Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des Vorhabens	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen außerhalb und innerhalb des PBA; Übersenden von Projektübersichten, Persönliches Gespräch oder telefonisch	Diverse Gespräche mit Mikromischer Hersteller und Anwender auf Anfrage auch nach Projektabschluss
Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre	Information von Studierenden vor ihrem Eintritt ins Berufsleben; Aufnahme in die höhere Bildung zur Verbreitung der Technik	Prof. L. Greiner an der Hochschule Mannheim und Gastvorträge an anderen Einrichtungen	Nach erfolgreichem Projektende
Veröffentlichung des Abschlussberichtes	Ergebnistransfer in die Industrie	Der Abschlussbericht des Projektes wird auf der Homepage des DFI veröffentlicht.	Innerhalb von 3 Monaten nach Projektende

6. Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden, oder in Kürze veröffentlicht werden sollen

- Veröffentlichung in Fachzeitschrift:
Aneta Pashkova, Lasse Greiner, Enthalpy of mixing for the determination of mixing efficiency of microstructured mixers by isothermal heat balance calorimetry, *Chemical Engineering Science* 76 (2012) 45–48
- Praktikum:
Krishna Kamal Kakati, Mikromischer Charakterisierung mittels kalorimetrische Bestimmung der Neutralisationsenthalpie, Gaststudent aus National Institute of Technology Warangal Indien, Mai – Juli 2013

Geplante Arbeiten:

- Folgepublikation in Chemical Engineering Science / Chemical Engineering Journal, Ende 2014

7. Angaben darüber, ob gewerbliche Schutzrechte aus dem Vorhaben erworben wurden und ob ihre Anmeldung beabsichtigt ist

Es wurden keine gewerbliche Schutzrechte aus dem Vorhaben erworben. Eine zukünftige Anmeldung ist nicht beabsichtigt.

8. Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten

Die geleisteten Arbeiten der Forschungsstelle entsprachen innerhalb des Zeitraums der Berichterstattung den begutachteten und bewilligten Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Die geleisteten Arbeiten im AP1 (Apparatur Aufbau und Kalibration) waren notwendig, um die Isothermie des Systems zu verifizieren. Die Ergebnisse zeigten, dass ein nichtisothermes System vorliegt, was zur einer genaueren Betrachtung und Berechnung der Wärmebilanzen führte. Die Anschaffung eines neuen Reaktors mit aktueller Steuersoftware und zwei neue HPLC-Pumpen hat sich für die Arbeiten als notwendig erwiesen. Dadurch wurde die Messgenauigkeit erheblich verbessert, sowie die Automatisierung der Messungen ermöglicht. Weiterhin kam es im Laufe des Vorhabens nur zu leichten Änderungen im Zeitplan. Die Arbeitspakete zur nichtreaktiven Mischer Charakterisierung (AP 4.1) und Charakterisierung mit dem reaktiven Säure/Base System (AP 5) wurden früher bearbeitet als geplant. Die Arbeiten zur Dimensionsanalyse, die im Antrag ursprünglich nicht vorgesehen waren, haben sich als ein wichtiger Teil der Auswertung der Ergebnisse erwiesen und waren notwendig für den geplanten Vergleich mit den reaktiven Methoden zur Mischer-Charakterisierung (AP 5). Da die Projektlaufzeit kostenneutral um 2 Monaten verlängert wurde, liefen die Arbeiten im AP4.1 (Nichtreaktive Mischer-Charakterisierung) und AP4.2 (Einfluss der Peripherie) bis zum Projektende.

9. Förderhinweis und Danksagung

Das IGF-Vorhaben Nr. 17438 N der Forschungsstelle DECHEMA Forschungsinstitut, Frankfurt am Main wurde über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungseinrichtungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –Entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des

Deutschen Bundestages gefördert. Für diese Förderung sei gedankt, da ohne sie das Projekt nicht möglich gewesen wäre.

Die Forschungsstelle dankt außerdem den Teilnehmern aus der Wirtschaft für die Diskussionsbereitschaft und aktive Teilnahme an den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses, sowie die Unterstützung durch Sach- und Dienstleistungen. Besonders Dank an Herrn Prof. T. Bayer (Infraserv GmbH), Herrn Dr. J. Ritter (Bayer Technology Services GmbH), Herrn Dr. U. Hess (ProSense GmbH), Herrn Dr. T. Illg (Fraunhofer ICT-IMM), Herrn Dr. C. Damerau (HNP Mikrosysteme GmbH) und Herrn T. Homm (Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH).

10. Unterschriften

Durchführende Forschungsstelle

DECHEMA-Forschungsinstitut SbR (DFI)

Theodor-Heuss-Allee 25

60486 Frankfurt am Main

Leiter der Forschungsstelle

Prof. Michael Schütze

Projektleiter

Dr. Jonathan Bloh

DECHEMA
Forschungsinstitut
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt/Main



Dr. Jonathan Bloh

Frankfurt a. M, den 29.9.2014

Ort, Datum

Name und Unterschrift des Projektleiters