

# **Entwicklung, Implementierung und Evaluation von mikroreaktionstechnischen Experimenten**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Johannes Zimmermann (1. Staatsexamen gymnasiales Lehramt)  
geboren am 02. Juli 1978 in Köln

Gutachter:

1. Prof. Dr. Bernd Ondruschka, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Volker Woest, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 05. Oktober 2011

Johannes Zimmermann

Thema: Entwicklung, Implementierung und Evaluation von mikroreaktionstechnischen Experimenten.

211 Seiten

26 Abbildungen

45 Tabellen

38 Formeln

15 Diagramme

6 Schemen

Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät  
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

Diese Promotionsarbeit wurde durch die Stiftung für Technologie, Innovation und Forschung Thüringen (STIFT) im Zeitraum vom 01.10.2007 bis 31.12.2008 unter dem Titel „Mikroreaktionstechnik in der Lehre - Entwicklung, Erprobung und Evaluation von mikroverfahrenstechnischen Experimenten“ gefördert.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es mikroreaktionstechnische Experimente für die universitäre Ausbildung von Chemiestudierenden im Fach Technische Chemie zu entwickeln, zu implementieren und zu evaluieren. Durch die Veränderung der spezifischen Ausbildungssituation am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der FSU Jena sollen Studierende der Chemie frühzeitig mit Grundlagenfeldern der Mikroreaktionstechnik vertraut gemacht, Potentiale der Mikroreaktionstechnik aufgezeigt sowie das Interesse für Mikroreaktionstechnik gefördert und nachhaltig entwickelt werden. Die erweiterte Zielstellung bestand darin, einen Beitrag zum Abbau der Kluft zwischen der derzeit herrschenden Markt- und Arbeitsplatzsituation im Mikroreaktionstechnik-Sektor und der Verfügbarkeit qualifizierter Fachkräfte in diesem Bereich zu leisten. Hierfür wurden zwei mikroreaktionstechnische Experimente entwickelt, implementiert und evaluiert, die sich mit grundlegenden Bereichen der Mikroreaktionstechnik (physiko-chemische Charakterisierung von T-förmigen Mikroreaktoren, Synthese in Mikroreaktoren) befassen. In Experiment 1 werden T-förmige Mikromischer hinsichtlich des Mischverhaltens, des Energieeintrags, des Mischzeitverhaltens und der Mischeffizienz untersucht und ein optisches *online*-Auswertungsverfahren mittels eines videogekoppelten Mikroskops durchgeführt. In Experiment 2 wird eine hydrophile imidazoliumbasierte Ionische Flüssigkeit (1,3-Dibutylimidazoliumacetat) kontinuierlich bei unterschiedlichen Flussraten mittels der modifizierten Radziszewski-Reaktion (Direktsynthese) synthetisiert und Potentiale mikroreaktionstechnischer Verfahren bezüglich Prozessintensivierung bei Überführung aus diskontinuierlichen Verfahren aufgezeigt. Des Weiteren konnte im Zuge der Entwicklungsarbeit für Experiment 2 ein mikroreaktionstechnisches Verfahren zur kostengünstigen Herstellung hydrophiler homosubstituierter imidazoliumbasierter Ionischer Flüssigkeiten mittels der modifizierten Radziszewski-Reaktion etabliert werden. Die Evaluation von Experiment 1 mit 121 Studierenden zeigte, dass Mikroreaktionstechnik für die Studierenden ein weitgehend unbekanntes Gebiet darstellt, welches allerdings durch den Innovationscharakter der Technologie (z.B. die Miniaturisierung der Reaktoren, Herausforderungen der Aktorik und Sensorik) die Neugier der Studierenden wecken kann. In der *pre-post-follow-up*-Evaluation von Experiment 1 zeigte sich weiterhin, dass die Studierenden die Entwicklung spezifischer Kompetenzelemente nach Abschluss des Versuchs als „ziemlich gut“ bewerteten und Zufriedenheit über die vorgefundene Lernumgebung äußerten (hohe Ausprägung des Bewertungsindex). Des Weiteren gelang es durch die Versuchsabsolvierung das Interesse für Mikroreaktionstechnik unter den Studierenden signifikant zu erhöhen. Allerdings fiel das Interesse acht Wochen nach Versuchsbeendigung wieder auf den initial vorliegenden ziemlich bis mittelmäßig ausgeprägten Interessenswert zurück. Um das initial vorliegende situational begründete Interesse zukünftig in individuelles Interesse und eine positive Perspektive für die weiterführende Beschäftigung mit der mikroreaktionstechnischen Thematik zu wandeln, ist die Integration beider Praktikumsversuche in die studentische Ausbildung erforderlich. Hierzu wird die Verflechtung beider Versuche in das Grund- (Experiment 1) sowie Vertiefungsfach (Experiment 2) im Bereich Technische Chemie vorgeschlagen.

---

1	Einführung.....	1
2	Motivation und Zielstellung.....	3
3	Allgemeiner Teil .....	5
3.1	Mikroreaktionstechnik.....	5
3.2	Mikroreaktionstechnik in Forschung und Lehre .....	6
3.2.1	MRT in der Forschung .....	6
3.2.2	MRT in der Lehre.....	8
3.2.3	Mitteldeutscher Cluster von mikroverfahrenstechnischen Lehrexperimenten für die universitäre Aus- und Weiterbildung .....	11
3.3	Eigenschaften T-förmiger Mikromischer .....	13
3.3.1	Mikrofluidik in T-förmigen Mikromischern .....	16
3.3.2	Energieeintrag in Mikroströmungen.....	20
3.3.3	Mischzeitverhalten .....	21
3.4	Ionische Flüssigkeiten .....	24
3.4.1	Allgemeines.....	24
3.4.2	Synthesewege für 1,3-Dialkylimidazolium-basierte Ionische Flüssigkeiten.....	25
3.4.3	Technische Verfahren zur Darstellung 1,3-Dialkylimidazolium-basierter Ionischer Flüssigkeiten und substituierter Imidazole.....	29
4	Experimenteller Aufbau und Auswertung .....	33
4.1	Bildung von Eisenthiocyanat in T-förmigen Mikromischern (Experiment 1) .....	33
4.1.1	Experimenteller Aufbau .....	34
4.1.2	Versuchsauswertung.....	36
4.2	Bildung von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat mittels Direktsynthese im Mikroreaktor (Experiment 2).....	43
4.2.1	Experimenteller Aufbau .....	43
4.2.2	Versuchsauswertung.....	45
4.3	Synthese imidazolium-basierter Ionischer Flüssigkeiten .....	45
4.3.2	Kontinuierliche Synthesen.....	46
4.3.3	Diskontinuierliche Synthesen.....	46
4.4	Analytik .....	47
5	Ergebnisse und Diskussion .....	49
5.1	Charakterisierung T-förmiger Mikromischer (Experiment 1).....	49
5.1.1	Mischer-Typ 1000x500x300 .....	51
5.1.2	Druckverlust und Energiedissipation.....	61

---

5.1.3	Beurteilung der Mischereffizienz .....	67
5.1.4	Praktikumsversuch .....	68
5.1.4.1	Einleitung .....	68
5.1.4.2	Aufgabenstellung .....	68
5.1.4.3	Versuchsdurchführung .....	69
5.1.4.4	Darstellung der Versuchsergebnisse.....	70
5.2	Synthese 1,3-Dialkylimidazolium-basierter Ionischer Flüssigkeiten .....	70
5.2.1	Diskontinuierliche Bildung von 1,3-Dibutylimidazoliumsalzen.....	71
5.2.1.1	Ausbeutemaximierung der [C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM][BF <sub>4</sub> ]-Synthese im Laborkolben .....	71
5.2.1.2	Direktsynthese anderer 1,3-homosubstituierter, imidazolium-basierter Ionischer Flüssigkeiten .....	77
5.2.2	Kontinuierliche Bildung von 1,3-Dibutylimidazoliumsalzen im Mikroreaktor .....	82
5.2.3	Praktikumsversuch .....	86
5.2.3.1	Einleitung .....	86
5.2.3.2	Aufgabenstellung .....	86
5.2.3.3	Versuchsdurchführung .....	87
5.2.3.4	Darstellung der Versuchsergebnisse.....	88
5.3	Zusammenfassung .....	90
6	Evaluation mikroreaktionstechnischer Experimente .....	93
6.1	Einleitung.....	93
6.2	Evaluationsziele und Fragestellungen .....	93
6.3	Theorieteil.....	96
6.3.1	Definition von Begriffen .....	96
6.3.2	Das Evaluationsdesign.....	100
6.4	Methodenteil .....	103
6.4.1	Operationalisierung der Konstrukte.....	103
6.4.2	Beschreibung der Stichprobe.....	108
6.4.3	Beschreibung der Auswertung .....	109
6.4.3.1	Kodierung der Rohdaten .....	109
6.4.3.2	Quantitative Auswertung.....	109
6.4.3.3	Qualitative Auswertung.....	111
6.5	Ergebnisse.....	112
6.5.1	Pilotierung .....	112
6.5.2	Hauptstudie.....	115

---

6.6	Interpretation und Schlussfolgerung.....	129
6	Literaturverzeichnis .....	133
7	Abbildungsverzeichnis.....	142
8	Tabellenverzeichnis .....	144
9	Diagramm- und Schemaverzeichnis .....	147
10	Anhang .....	148
	Selbständigkeitserklärung.....	197
	Persönliche Angaben .....	198
	Veröffentlichungen .....	199

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Ondruschka und PD Dr. Annegret Stark für die Themenstellung, insbesondere des fachchemischen Teils der Arbeit am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, für die eingeräumten Freiheiten und die steten und erhellenden Diskussionen.

Prof. Dr. Ondruschka danke ich zusätzlich für die Anfertigung des Erstgutachtens.

Prof. Dr. Woest danke ich für die Unterstützung und die Freiheiten im Bereich der Umsetzung der Evaluationsmaßnahme und die wertvollen Anregungen für die qualitative und quantitative Auswertung des statistischen und inhaltsanalytischen Datenmaterials sowie für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Mein weiterer Dank richtet sich an die Stiftung für Technologie, Innovation und Forschung Thüringen (STIFT) für die finanzielle Unterstützung und an alle Mitwirkenden Personen im Rahmen des „Mitteldeutscher Cluster von mikroverfahrenstechnischen Lehrexperimenten für die universitäre Aus- und Weiterbildung“ der TUs Ilmenau und Chemnitz zum Aufbau der universellen Versuchssperipherie.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin:

Claudia Palik und Beate Fähndrich für die wertvolle und stets sehr präzise Durchführung chemischer Synthesen und Analysen.

Angelique Rehberg für die erkenntnisreiche und gewinnbringende Arbeit zur Optimierung der Direktsynthese im Rahmen der Anfertigung ihrer Staatsexamensarbeit am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie und die angenehme Zeit und anhaltende Freundschaft seit Studienbeginn

Dipl. Chem. Steve Gläser für die wissenschaftlich Hilfstätigkeit in einem Forschungspraktikum und die daraus resultierenden wertvollen fachlichen Erkenntnisse und Ergebnisse für die Direktsynthese imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten.

Dipl. Chem. Dirk Ziegenbalg für die Anfertigung der Strömungssimulationen und den steten fachlichen Austausch.

Dipl. Chem. Christoph Kompter für den steten fachlichen Austausch im Rahmen der Entwicklungsarbeit für beide Praktikumsversuche.

Dr. Michael Strümpel für die angenehme und fruchtbare Zeit als Labornachbar, die Zeit für Diskussionen und die anhaltende ehrliche Freundschaft seit Beginn der Studienzeit in Jena.

Dr. Sarah Saborowski, Dr. Martin Sellin, Dr. Doreen Keil, Dr. Swen Körsten, Dipl. Chem. Sabine Hübschmann, Dr. Susanne Körsten danke ich für den fachlichen Austausch, die netten Gesprächsrunden bei einer Tasse Kaffee sowie die Freundschaft, die uns verbindet.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie und Umweltchemie für die immer vorhandene Hilfsbereitschaft und den netten Umgang.

Meiner Familie, meinem Zwillingbruder Sebastian und Nina, Mia und Bela für die Unterstützung und Bestärkung des Wegs sowohl in guten als auch schwierigen Zeiten.

**In den Himmel entschwunden**

**Lateinische Buchstaben**

I	Intensität der Segregation	[-]
k	Geschwindigkeitskonstante (Reaktion 1. Ordnung)	[min <sup>-1</sup> ]
X <sub>s</sub>	Segregationsindex	[-]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
Re <sub>krit</sub>	kritische Reynolds-Zahl	[-]
k	Wandrauheit	[μm]
d <sub>h</sub>	hydraulischer Durchmesser	[μm]
k/d <sub>h</sub>	relative Wandrauheit	[-]
h	Höhe des Mischkanals	[μm]
b	Breite des Mischkanals	[μm]
p	Druck	[Pa]
Δp	Druckverlust	[Pa]
w <sub>m</sub>	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	[m s <sup>-1</sup> ]
l <sub>k</sub>	Länge des (Misch)-Kanals	[μm]
d	Durchmesser, kreisrundes Rohr	[μm]
x <sup>2</sup>	mittleres Verschiebungsquadrat	[m <sup>2</sup> ]
D <sub>M</sub>	molekularer Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
t	Zeit	[s]
r	Reaktionsgeschwindigkeit (1. Ordnung)	[mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]
V	Volumen	[m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
V <sub>R</sub>	relatives Reaktionsvolumen	[-]
n	Pixelanzahl	[-]
A	Querschnittsfläche	[m <sup>2</sup> ]
U	benetzter Umfang	[m]
Da	Damköhler-Zahl	[-]
M	Mischgüte	[-]
m <sub>RGB</sub>	Mittelwert der Pixelwertverteilung	[-]
c <sub>RGB</sub>	Pixelwertverteilung pro Farbkanal	[-]
P	Mischerleistung	[W]
$\dot{V}$	Volumenstrom, Flussrate	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
Fo	Fourier-Zahl	[-]
t <sub>E</sub>	Kolmogorov-Zeit	[s]
x	Kolmogorov-Längenskala	[m]
t <sub>M</sub>	Zeitskala für konvektiv-diffusive Vermischung	[s]
m	Masse	[kg]
$\dot{m}$	Massenstrom	[kg s <sup>-1</sup> ]
K	Kapazität	[kg h <sup>-1</sup> ]
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute	[kg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
P <sub>Anl.</sub> , P <sub>Std</sub>	Reinheit Standard, Analyt	[-]

$I_{\text{Anl}}, I_{\text{Std}}$	Signalintensität Analyt, Standard	[-]
$N_{\text{Anl}}, N_{\text{Std}}$	Anzahl Kerne Analyt, Standard	[-]
$m_{\text{Anl}}, m_{\text{Std}}$	Masse Analyt, Standard	[g]
$M_{\text{Anl}}, M_{\text{Std}}$	molare Masse Analyt, Standard	[g mol <sup>-1</sup> ]
$l_{\text{M}}$	effektive Mischzone	[m]
T	Temperatur	[°C]

### Griechische Buchstaben

$\sigma^2$	örtliche Varianz	[-]
$\sigma_{\text{max}}^2$	maximale Mischungsvarianz	[-]
$\alpha$	Mischqualität	
$\tau_{\text{D}}$	diffusive Mischzeit	[s]
$\tau_{\text{R}}$	Halbwertszeit	[s]
$\tau_{\text{H}}$	hydrodynamische Verweilzeit	[s]
$\eta$	dynamische Viskosität	[Pa s]
$\rho$	Dichte	[kg m <sup>-3</sup> ]
$\lambda$	Widerstandsbeiwert	[-]
$\zeta$	Druckverlustkoeffizient	[-]
$\nu$	kinematische Viskosität	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\sigma$	Standardabweichung	[-]
$\varepsilon$	dissipierte Energie (Leistung)	[W kg <sup>-1</sup> ]

### Lateinische Buchstaben (Statistik)

N	Anzahl der Versuchspersonen
$\bar{d}$	Mittelwertdifferenz
$H_0$	Nullhypothese
$H_1$	Alternativhypothese
r	Produkt-Moment-Korrelation (nach Pearson)
d	Effektstärkemaß für unabhängige Stichproben
$d_z$	Effektstärkemaß für abhängige Stichproben
z	Prüfwert der Standardnormalverteilung
t	Prüfwert der t-Verteilung
df	<i>degrees of freedom</i> (Zahl der Freiheitsgrade)
p	Auftretenswahrscheinlichkeit unter der $H_0$
F	Prüfwert der F-Verteilung
QS	Quadratsumme

**Griechische Buchstaben (Statistik)**

$\alpha$	Signifikanzniveau
$\eta_p^2$	Effektstärke auf Stichprobenebene (Varianzanalyse)

**Abkürzungen**

$\mu$ VT	Mikroverfahrenstechnik
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM][OAc]	1,3-Dibutylimidazoliumacetat
Fe(SCN) <sub>3</sub>	Eisentrithiocyanat
TU(s)	Technische Universität(en)
T-Mischer	T-förmiger Mikromischer
KMU	kleine und mittlere Unternehmen
DECHEMA	Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
FCI	Fonds der Chemischen Industrie
<i>LTF</i>	<i>Little Things Factory</i>
IOC	Institut für Organische Chemie
$\mu$ -LIF	<i>light induced fluorescence</i>
$\mu$ -PIV	<i>particle image velocimetry</i>
RGB	Rot-Grün-Blau (RGB-Farbraum)
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
[C <sub>6</sub> MIM]Cl	1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid
[C <sub>6</sub> MIM]Br	1-Hexyl-3-methylimidazoliumbromid
[C <sub>4</sub> MIM]Br	1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid
[C <sub>2</sub> MIM][EtSO <sub>4</sub> ]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumethylsulfat
IMTEK	Institut für Mikrosystemtechnik
HPLC	<i>High Pressure Liquid Chromatography</i>
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM]Br	1,3-Dibutylimidazoliumbromid
<sup>1</sup> H-NMR	<i>Proton-Nuclear Magnetic Resonance</i>
DMSO-d <sub>6</sub>	Dimethylsulfoxid (deutert)
D <sub>2</sub> O	Deuteriumoxid
Aceton-d <sub>6</sub>	2-Propanon (deutert)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kaliumsulfat
NH <sub>4</sub> KSO <sub>4</sub>	Ammoniumkaliumsulfat
M	Mittelwert
SD	<i>standard deviation</i> (Standardabweichung)

# 1 Einführung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung, Implementierung und Evaluation von mikroreaktionstechnischen Experimenten (MRT-Experimenten) für die universitäre Lehre und ist interdisziplinär in die Bereiche Technische Chemie und Chemiedidaktik einzuordnen.

Die Mikroreaktionstechnik (MRT) kann als zukunftssträchtiges Teilgebiet der chemischen Reaktionstechnik angesehen werden. Dies wird durch die große Zahl an Veröffentlichungen und Forschungsaktivitäten in den letzten 10-15 Jahren belegt. Forschungsseitig wurden große Anstrengungen unternommen, um das Potential dieser innovativen Technologie zu erschließen. Jedoch wurde im Zuge dieser Entwicklung bisher versäumt, den Fokus auf die Ausbildung von Fachpersonal in diesem Gebiet zu legen. Für die nahe Zukunft wird daher ein Mangel an qualifizierten Fachkräften mit mikroreaktionstechnischem Wissen prognostiziert. Die Bundesregierung (Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF) versucht, dieser Entwicklung durch Kooperationsprojekte mit der Industrie und führenden Forschungs- sowie universitären Einrichtungen entgegenzuwirken.

Ein Überblick über die Themengebiete der Dissertation - Entwicklung, Implementierung und Evaluation von MRT-Experimenten, die für die universitäre Ausbildung von Studierenden im Studiengang Chemie/Umweltchemie und Lehramt Chemie konzipiert wurden, zeigt die folgende Abbildung 1.1.



Abbildung 1.1: Überblick über die Themengebiete der Dissertation.

Die universitäre Ausbildung ist derzeit durch einen Mangel an mikroreaktionstechnischen Ausbildungsinhalten gekennzeichnet. Mitunter ebenso selten ist die Anwendung kontinuierlicher Synthesemethoden in chemisch-technischen Prozessen in der Ausbildung vorgesehen. Mit der Entwicklung und Implementierung von mikroreaktionstechnischen Ausbildungsexperimenten soll deshalb ein Beitrag zur Veränderung der derzeitigen Ausbildungssituation im Bereich der Technischen Chemie geleistet werden. Mit der Einführung mikroreaktionstechnischer Ausbildungsinhalte werden die Einstellungschancen von Absolventen verbessert, indem Kenntnisse und Fertigkeiten im Bereich der MRT vermittelt werden, die derzeit keine besondere Berücksichtigung finden.

Das für diese Arbeit konzipierte Ausbildungsexperiment 1 „Bildung von  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  in T-förmigen Mikroreaktoren“ wurde aus Vorarbeiten am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) der FSU Jena weiterentwickelt, modifiziert und in drei aufeinander folgenden Semestern in die studentische Ausbildung eingeführt.

Das zweite Ausbildungsexperiment „Kontinuierliche Bildung von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]$  im Mikroreaktor“ entstand aus umfassenden Vorarbeiten im Kooperationsprojekt „Mitteldeutscher Cluster von mikroverfahrenstechnischen Lehrexperimenten für die universitäre Aus- und Weiterbildung (MiMiLe)“ (Förderkennzeichen 16SV3572). Dieser Cluster beschäftigte sich mit der Entwicklung einer mikroreaktionstechnischen Versuchsplattform, mit der die unterschiedlichsten Lehrexperimente der TUs Ilmenau und Chemnitz sowie der FSU Jena durchführbar sein sollten. Die Konzeption und der Aufbau der Versuchsplattform sowie die Entwicklung von Experimenten fanden zwischen Mai 2007 und Mai 2009 statt. Für den als Teil der vorliegenden Arbeit beschriebenen Projektteil stand hierbei im Vordergrund, die kontinuierliche Direktsynthese imidazolium-basierter Ionischer Flüssigkeiten (ILs) mittels MRT auszulegen und durchzuführen. Dieses Experiment soll in naher Zukunft Eingang in die studentische Ausbildung finden.

Zusätzlich zur Entwicklung der mikroreaktionstechnischen Experimente wurde als weiterer Arbeitsschwerpunkt eine Evaluationsmaßnahme mittels eines *pre-post-follow-up-design* konzipiert und begleitend zur Implementierung des Lehrexperiments 1 in die studentische Ausbildung durchgeführt.

## 2 Motivation und Zielstellung

Die Motivation der vorliegenden Arbeit besteht in der Verbesserung der derzeitigen studentischen Ausbildungssituation im Bereich MRT mit der Zielstellung, dies durch Schaffung neuer Lehrexperimente und einer Evaluationsmaßnahme umzusetzen. Durch Integration von MRT-Experimenten in die studentische Ausbildung sollen Studierende frühzeitig mit Grundlagenfeldern der MRT vertraut werden. Dazu wurden MRT-Experimente entwickelt, welche sich grundlegenden Bereichen der MRT wie Mischen, Strömungscharakterisierung, Mikrofluidik, Auslegung, Berechnung von relevanten Größen etc. widmen. Mit der Evaluationsmaßnahme sollte der Erfolg der Implementierung (Lernerfolg, Interessensentwicklung) beurteilt werden und auf Grundlage von Rückkopplungsinformationen eine kritische Überprüfung und Optimierung Schwierigkeiten bereitender Experimentalinhalte erfolgen. Zum anderen sollte durch die qualitativ-explorative Datenanalyse der Aussagen zu Erwartungen und Vorstellungen, Interessensbereichen und mikroreaktionstechnischen Fachinhalten erstmalig die Wahrnehmung für MRT unter den Studierenden untersucht werden.

Die Untersuchung des Mischens in einfachen T-förmigen Mischstrukturen bietet die Grundlage zum Verständnis der Mikrofluidik sowie der Mischvorgänge und Mischeffekte als auch die Möglichkeit einer energetischen Betrachtung des Mischprozesses (Energiedissipation in Mikroströmungen). Druck- bzw. Druckverlustmessungen in einer Mikroströmung des Mischkanals ermöglichen einen Vergleich des Energieeintrags mit makroskopischen Strukturen wie etwa dem Rührkessel.

Die Synthese einer imidazolium-basierten IL in Mikrostrukturen und der Vergleich dieses Prozesses mit reaktionstechnischen Daten zur Synthese derselben Verbindung in diskontinuierlicher Verfahrensweise, veranschaulicht die Vorteile der MRT bei Überführung temperatursensitiver, exothermer Prozesse in eine kontinuierliche Prozessweise. Hierdurch werden grundlegende Eigenschaften von Mikroreaktoren hinsichtlich Stoff- und Wärmeübergang vermittelt und es kann das Prozessintensivierungspotential durch die Veränderung der Prozessierungsform veranschaulicht werden. Zudem wird hier auch das rechnerische Auslegen einer chemischen Reaktion auf kontinuierliche Betriebsweise erlernt und allgemeine Kenngrößen kontinuierlicher Verfahren vermittelt (z.B. Verweilzeit-, Raum-Zeit-Ausbeute, Kapazität).

Des Weiteren sollte durch die Überführung der Synthese einer imidazolium-basierten IL in einen kontinuierlichen mikroreaktionstechnischen Prozess ein einfaches und kostengünstiges Verfahren geschaffen werden, dass die Synthese von hydrophilen 1,3-homosubstituierten Imidazoliumsalzen in hoher Reinheit und Ausbeute ermöglicht.

Beide Experimente fördern das Erlernen des Umgangs mit verfahrenstechnischer Aktorik und Sensorik (Pumpen, Sensoren) sowie den Umgang mit *online*-analytischen Steuer- und Auswerteverfahren.

Als weitere Zielstellung wurde mittels einer umfassenden Evaluationsmaßnahme der Erfolg der Implementierung durch die Erhebung und Beurteilung erzielter Kompetenzelemente und

affektiver Merkmale unter den Studierenden dokumentiert sowie über Zeitpunktvergleiche die Entwicklung der Kompetenzen und der affektiven Merkmale bezüglich der Auseinandersetzung mit dem mikroreaktionstechnischen Fachinhalt gemessen. Hierdurch wurde erfasst, wie die Studierenden den persönlichen Lernerfolg (Kompetenzentwicklung) in dem MRT-Experiment beurteilen und ob das Experiment zur angestrebten Steigerung des Interesses für mikroreaktionstechnische Fachinhalte unter den Studierenden beitragen kann.

Vor Beginn des Versuchs wurde das Vorwissen und die Erfahrung der Studierenden im Bereich MRT und die Einschätzung der Bedeutung der MRT aus Sicht der Studierenden heute und in der Zukunft untersucht um Erkenntnisse darüber zu gewinnen, welche Relevanz die MRT bis dato für die Studierenden im Studium aufwies und mit welchem Vorwissensstand das Praktikum absolviert wird.

Da die Auffassung besteht, dass die Qualität der Lernumgebung einen Einfluss auf die Kompetenz- und Interessenentwicklung der Studierenden ausübt und eine positiv empfundene Lernumgebung die Lernmotivation fördert wurde die Bewertung der Versuchselemente durch die Studierenden quantitativ in Form eines Bewertungsindex für die Lernumgebung erhoben.

Aus freien Äußerungen wurde im Sinne einer explorativen Inhaltsanalyse untersucht, wie die Studierenden die MRT als chemische Fachrichtung in ihrer Sinnes- und Erfahrungswelt wahrnehmen. D.h., welche Vorstellungen und Erwartungen die Studierenden zur MRT-Thematik äußern, welche Bereiche der MRT besonders im Fokus des Interesses stehen und wie die individuelle Akzeptanz für Versuchsphänomene zur Verdeutlichung mikroreaktionstechnischer Sachinhalte ausgeprägt ist.

Als weiterer Gegenstand wurde untersucht, wie Vorstellungen von Größe im Sinne von Anlagengröße und Produktionskapazität unter den Studierenden wahrgenommen werden. Die Tradierung des Größenbegriffs in der Technischen Chemie ist historisch gewachsen und eng mit den technologischen Möglichkeiten der letzten Jahrzehnte verknüpft. Gleichzeitig wird diese Begrifflichkeit im Zeitalter der fortschreitenden Miniaturisierung von elektronischen und verfahrenstechnischen Bauteilen (z.B. Mikrochip-Technologie, *Lab-on-a-ship*-Systeme) und der stetig wachsenden Akzeptanz der MRT einem Wandel unterworfen. Dieser erweiterte Definitionsbereich von Größe und Kapazität und die damit einhergehende neue Beurteilung im Kontext einer nachhaltigeren Betrachtung chemischer Prozessentwicklung muss die Wahrnehmung der Studenten erreichen und daher explizit vermittelt werden.

Zur Beantwortung dieser Fragen und den oben genannten Themen wurde ein *pre-post-follow-up-Evaluationsdesign* erstellt und zu verschiedenen Zeitpunkten der Versuchsbearbeitung mittels Fragebögen (geschlossene und offene Bestandteile) interessierende Sachverhalte erhoben. Die gesammelten Daten wurden einer Auswertung sowohl durch statistische Analysen (Deskriptiv- und Inferenzstatistik) als auch durch qualitative Textanalysemethoden (Inhaltsanalyse) unterzogen.

## 3 Allgemeiner Teil

### 3.1 Mikroreaktionstechnik

Mikroreaktionstechnik bezeichnet die Durchführung chemischer Reaktionen in technischen Apparaten, deren innere Geometrien Abmessungen im Mikrometerbereich bis zu wenigen Millimetern aufweisen.<sup>[1]</sup> Die MRT hat sich in den letzten 20 Jahren zu einem stark wachsenden interdisziplinären Gebiet der chemischen Reaktionstechnik entwickelt.<sup>[2-7]</sup> In einigen Bereichen der produzierenden Chemie wie der pharmazeutischen Chemie und des Fein- und Spezialchemikaliensektors<sup>[8-10]</sup> sowie auch in Aktivitäten des akademischen Forschungsbereichs konnte gezeigt werden, dass MRT Potential zur Verbesserung der Umsätze und Selektivitäten in chemischen Reaktionen beim Wechsel der Prozessierungsform zur kontinuierlichen Verfahrensweise, als auch zur Auffindung neuer Prozessfenster unter veränderten, teils drastischen Reaktionsbedingungen bietet (Prozessintensivierung).<sup>[11-18]</sup>

Die durch Verkleinerung der Skalen kontinuierlicher Reaktoren erzielte Vergrößerung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen führt zu gesteigerten Wärme- und Stoffübergängen in Mikroreaktoren im Gegensatz zu konventionellen Rohrreaktoren.<sup>[19,20]</sup> Mischzeiten sind in der Regel kurz und die Verweilzeit der Reaktanten kann über die Variation der Flussraten sowie der Kanaldimensionen in einem engen Bereich eingestellt werden.<sup>[21]</sup> Zusätzlich kann aufgrund der geringen internen Abmaße der Reaktionsräume bzw. durch die räumliche Fokussierung der Stoffströme (z.B. Multilamination, *split-and-recombine*) eine schnelle Vermischung bei laminarem Strömungsregime realisiert werden.<sup>[19]</sup> Die Geschlossenheit der kontinuierlichen Systeme erlaubt zudem die sichere *in situ* Erzeugung und Nutzbarmachung von stark toxischen und gefährlichen Substanzen für chemische Prozesse.<sup>[22-24]</sup> MRT erfüllt Kriterien der 12 Prinzipien der nachhaltigen Chemie (*green chemistry*)<sup>[25]</sup> und kann somit als Technologie zu einer nachhaltigeren Nutzung von Ressourcen beitragen.<sup>[26]</sup>

Im Gegensatz zu der rasanten Entwicklung der Forschungsaktivitäten und der oben erwähnten breiten Akzeptanz im Spezial- und Feinchemikaliensektor ist derzeit die Etablierung der MRT in großtechnischen Prozessen eher vorsichtig einzuschätzen. Prinzipiell lassen sich zwei Konzepte unterscheiden, wie sich die MRT als neuartige „Ersatz-Technologie“ in solchen Prozesse umsetzen ließe: Im Monolithkonzept werden gesamte Anlagen ausschließlich aus mikrostrukturierten Bauteilen genutzt<sup>[27]</sup>. Beim Hybridkonzept werden nur einige bestehende Produktionsabschnitte auf mikroreaktionstechnische Anlagenkomponenten umgerüstet, die dann neben konventionellen Bauteilen bestehen.<sup>[27,28]</sup> Jedoch ist ein solcher *retro-fitting*-Ansatz in vielen Fällen schwierig umzusetzen, da er sich gegen bereits abgeschriebene, profitabel wirtschaftende Anlagen konkurrieren müsste. Wahrscheinlicher ist die Etablierung von MRT-Vielzweck- (*multi-purpose*) oder MRT-Spezialanlagen, in denen dauerhaft oder auf Abruf (*on demand*) mit kurzen Entwicklungs- und Umrüstzeiten Produkte für den pharmazeutischen, fein- und spezialchemischen Markt erzeugt werden können. Beispiele aus jüngster Zeit zeigen, dass eine erfolgreich Umsetzung vom Labor- über den Pilot- bis hin zum Produktionsmaßstab in kurzer Zeitspanne erreicht werden kann. Hierdurch wird die Zeit bis zur Markteinführung wesentlich verkürzt. Hierfür hat sich die MRT als Nischentechnologie in

vielen (industriell) relevanten Bereichen (*fine chemicals, fuel processing, bulk chemistry*) etabliert. <sup>[29-33]</sup>

Mikroreaktionstechnik kann im Sinne einer Prozessintensivierungsstrategie für bestehende Prozesse besonders bei stark exothermen und schnellen Reaktionen Vorteile bieten, in denen die Bildung von Folge-, Neben- und Zersetzungsprodukten insbesondere im absatzweisen Betrieb (*batch*) zu erwarten ist. Eine solche Reaktion profitiert oft von einer kontinuierlichen, mikro- oder millistrukturierten Verfahrensweise, da hier effizientere Wärmeabfuhr, gesteigerter Stofftransport und andere Vorteile der Mikrofluidik greifen. <sup>[34-36]</sup>

Die zunehmende Anzahl an Forschungsaktivitäten und sowie eine Studie zum Markt-, Investitions- und Entwicklungspotential der MRT <sup>[37,38]</sup> belegen die zukünftige Bedeutung dieser Technologie eindeutig. Dies geht einher mit einem Arbeitsmarktsog für gut ausgebildete Universitätsabsolventen mit mikroreaktionstechnischem Ausbildungshintergrund. Daraus entstand eine Kluft zwischen der derzeitigen Markt- und Arbeitsplatzsituation und der Verfügbarkeit qualifizierter Fachkräfte in diesem Bereich, der mit der Tatsache zu begründen ist, dass in der Anfangszeit der Entwicklung der MRT und bis heute nur wenige Vorlesungen und kaum Praktika auf diesem Gebiet für Studenten an Universitäten bestanden bzw. bestehen. Gleiches gilt für Ausbildungsberufe und den resultierenden Fachkräftemangel bei kleinen und mittleren Unternehmen (KMUs). Aus diesem Grund wurden in jüngster Zeit mehrere vom BMBF geförderte Ausbildungsinitiativen gegründet, welche dieser Entwicklung entgegenwirken sollten (siehe nächster Abschnitt). Bei dem Programm „Mikrosysteme 2004-2009“ handelt es sich beispielsweise um überregionale Verbünde aus (universitären) Forschungseinrichtungen und KMUs mit Plattformen für die Kommunikation der Ergebnisse in industriell relevante Gebiete (*Cluster*). Zum einen liegt der Fokus der Initiativen darauf, den Bekanntheitsgrad der MRT in Ausbildungseinrichtungen zu vergrößern und Potentiale zu verdeutlichen. Zum anderen soll dieses Fachgebiet in die studentische Ausbildung integriert werden, um qualifizierte Absolventen für Umgang mit der MRT auszubilden, damit diese sowohl das Optimierungspotential der MRT erkennen lernen als auch mit der Auslegung von Prozessen in mikro- bzw. millistrukturierten Anlagen sowie der relevanten Steuer-, Mess- und Regeltechnik vertraut werden.

## 3.2 Mikroreaktionstechnik in Forschung und Lehre

### 3.2.1 MRT in der Forschung

Die Relevanz der Mikroreaktionstechnik in Forschungskreisen wird durch eine auffallend große Anzahl von Themenheften in Fachzeitschriften belegt, z.B.:

- Sonderheft *Mikroverfahrenstechnik* in Chemie Ingenieur Technik, 2004, 76, 5.
- Special Feature Section: *New Technologies in Process Research* in Organic Process Research & Development, 2004, 8, 3.

- Special Issue: *Microreactor Process Design (Part 1)* in *Chemical Engineering & Technology*, 2005, 76, 3.
- Special Issue: *Microreactor Process Design (Part 2)* in *Chemical Engineering & Technology*, 2005, 76, 4.
- Special Issue: *Micro Process Technology* in *Chemical Engineering & Technology*, 2007, 30, 3.
- Special Issue: *Novel Process Windows* in *Chemical Engineering & Technology*, 2009, 32, 11.

Fachliteratur zur Grundlagenforschung im Bereich MRT und verwandten Disziplinen:

- *Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions*. Wiley-VCH, 2004.
- *Mikroverfahrenstechnik*, in Winnacker-Küchler, *Chemische Technik, Prozesse und Produkte*, Bd. 2. Wiley-VCH, 2004.
- *Mikroreaktionstechnik*, in Emig-Klemm, *Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik*. Springer-Verlag, 2005.
- *Microreactors - New Technology for modern Chemistry*. Wiley-VCH, 2005.
- *Chemical Micro Process Engineering: Processing and Plants* *Chemical Micro Process Engineering: Processing and Plants*. Wiley-VCH, 2005.
- *Advanced Micro & Nanosystems: Micro Process Engineering*. Wiley-VCH, 2006.
- *Microreactors for Organic Synthesis and Catalysis*. Wiley-VCH, 2008.
- *Micro Process Engineering: A Comprehensive Handbook*. Wiley-VCH, 2009.

sowie die Etablierung der mikroreaktionstechnischen Fachkonferenz IMRET (*International Conference on Microreaction Technology*) sind ein weiterer Ausdruck für die wachsende Relevanz dieses Forschungsfeldes.

Eine große Anzahl an Forschungsclustern und Industrieprojekten (Mikroreaktionstechnik in der chemischen Industrie; Impulse; Demis; „*Novel Process Windows*“, MIKRO, PIKOS, TRANSKAT, COPIRIDE) bestätigt eindrucksvoll die derzeitige Dynamik und den Innovationscharakter, welche dieses Forschungsgebiet birgt. Innerhalb dieser Entwicklung wurden Bausätze (integrierte modulare Systeme (z.B. Cytos, Sequos)), Automatisierungsstrategien<sup>[39,40]</sup> und Simulationssysteme (z.B. Microsim) entwickelt, um neue Anwendungsfelder zu erschließen und die Anwendbarkeit dieser neuen Technologie weiter zu entwickeln. Auch die Möglichkeiten der Fertigung und Herstellung für ein Portfolio von spezialisierten Mikroreaktoren wurde durch diese Entwicklung gestärkt.<sup>[41]</sup>

### 3.2.2 MRT in der Lehre

In den vergangenen Jahren wurden eine Vielzahl von Projekten und Initiativen initiiert, um die MRT stärker in den Fokus von Ausbildungseinrichtungen zu rücken sowie zur Innovationsförderung und Wettbewerbsstärkung in KMUs beizutragen. Ob die MRT als Pflichtveranstaltung oder als einzeln stehende kompakte Spezialkurse in die Ausbildung integriert wird, ist dabei zunächst nebensächlich. In der Vergangenheit gibt es Beispiele für beide Vorgehensweisen.<sup>[42]</sup>

Es entstand die DECHEMA-Plattform Mikroverfahrenstechnik, welche ein Verbund aus Entwicklern, Anwendern und Herstellern mikroverfahrenstechnischer Bauteile (vor allem KMUs) darstellt und gemeinsam für die Standardisierung und Verbreitung der MRT in der Verfahrenstechnik in Deutschland arbeitet. Sie bietet Ausbildungsveranstaltungen,<sup>[42-44]</sup> eine Foliensammlung und weitere relevante Inhalte zur Mikroreaktionstechnik an.<sup>[45]</sup> Der Foliensatz zur Mikroreaktionstechnik soll dem Zweck der Ausbildung an Hoch- und Fachhochschulen dienen und dazu beitragen, die Mikroreaktionstechnik als Lehrinhalt in die Curricula der verfahrenstechnischen und Chemie-Studiengänge zu integrieren.

Das BMBF förderte im Rahmenprogramm „Mikrosysteme 2004-2009 – Mikroverfahrenstechnik ( $\mu$ VT), Innovationsunterstützende Maßnahmen Aus- und Weiterbildung“ die Etablierung von sechs mikroreaktionstechnisch ausgerichteten Ausbildungs-Clustern (siehe Tabelle 3.1) und weitere industrielle Verbundprojekte in ganz Deutschland ( $\mu$ VT-Guide, Zohir,  $\mu$ .Pro.Chem, Pokomi, Nemesis,  $\mu$ -PR).<sup>[46]</sup> Das Ziel dieses Rahmenprogramms war es, in den am Standort Deutschland relevanten Branchen Innovationen zu fördern, die ihre Position im globalen Wettbewerb langfristig sichern und ausbauen helfen.<sup>[47]</sup> Dieses Rahmenprogramm ist Bestandteil einer konzertierten Förderinitiative von BMBF, DBU und FCI.<sup>[48]</sup>

Die DBU hat ein Gemeinschaftsprojekt mit dem Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) der FSU Jena, der LTF Ilmenau und des IOC in Regensburg<sup>[49-51]</sup> initiiert, um qualifizierte Fachkräfte im Umgang mit der MRT zu schulen. Die Erkenntnisse zur Entwicklung organischer Synthesen in Mikroreaktoren flossen unter anderem in ein *online*-basiertes Praktikumsangebot ein, welches das Ziel hat, das Bewusstsein für Nachhaltigkeitsstrategien frühzeitig bei Studierenden zu fördern (Energie- und Ressourcenschonung, Umweltentlastung etc.): das „Nachhaltige organische Praktikum (NOP)“.<sup>[52]</sup>

Das ITUC hat mit als eine der ersten universitären Institutionen in Deutschland das Potential der MRT erkannt und in Ausbildungsversuche der studentischen Ausbildungscurricula integriert.<sup>[53-56]</sup> Das in dieser Arbeit weiterentwickelte mikroreaktionstechnische Lehrexperiment „Bildung von  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  in T-förmigen Mikroreaktoren“<sup>[57]</sup> ist als Teil dieses Prozesses zu sehen. Andere Ausbildungseinrichtungen sind ebenfalls darum bemüht, diese Technologie als Grundlagenwissen im universitären Studium zu vermitteln.<sup>[58]</sup> Im Rahmen der oben genannten Ausbildungsinitiative des BMBF entstanden insgesamt sechs Ausbildungs-Cluster in ganz Deutschland. Innerhalb des MiMiLe-Projekts entstand das zweite Ausbildungsexperiment dieser Arbeit „Kontinuierliche Bildung von 1,3-

Dibutylimidazoliumacetat [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][OAc] im Mikroreaktor“. Die Inhalte und Entwicklungen des BMBF-Rahmenprogramms und der Ausbildungscluster wurden ausführlich auf der Achema 2009 vorgestellt. <sup>[41,59]</sup> Tabelle 3.1 fasst Konzepte und Experimentalinhalte der Ausbildungs-Cluster zusammen. Die Konzeption und thematische Inhalte des MiMiLe-Projekts werden im folgenden Abschnitt 3.2.3 vorgestellt.

**Tabelle 3.1:**            **Ausbildungs-Cluster im Rahmenprogramm „Mikrosysteme 2004-2009 - Mikroverfahrenstechnik ( $\mu$ VT), Innovationsunterstützende Maßnahmen Aus- und Weiterbildung“.**

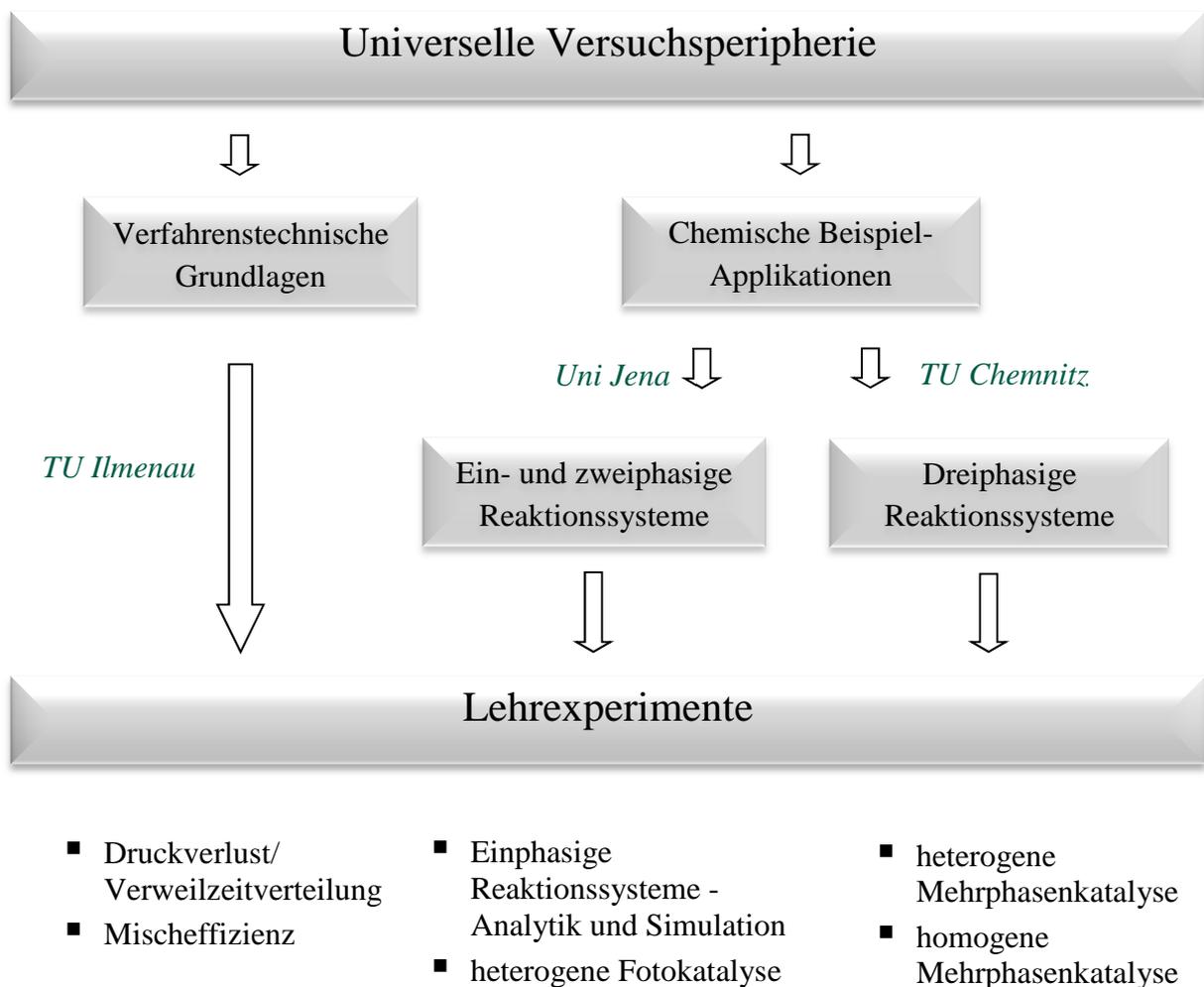
<b>Projekt-Name</b>	<b>Beteiligung</b>	<b>Konzept</b>	<b>Experimente</b>
<b><math>\mu</math>-Pr@ktikum:</b> Web-basiertes mikroverfahrenstechnisches Praktikum norddeutscher Hochschulen mit Industriepatenschaften	Nord-Cluster: Universität Oldenburg Universität Bremen Universität Hamburg Universität Rostock	Mobile, internetbasierte Ausbildungsanlage zur Ausbildung von Fachkräften aus Hochschule und Industrie; MRT als normales Handwerkszeug für das Berufsleben vermitteln	Vermischung, Verdampfung, Extraktion und Katalyse im Mikromaßstab
<b><math>\mu</math>-Consortium:</b> Aufbau einer mobilen Anlage für Aus- und Weiterbildung in der Mikroverfahrenstechnik	TU Clausthal TU Oldenburg LU Hannover	Mobile Versuchsanlage (Ehrfeld-Technologie) zur Durchführung verfahrenstechnischer Grundoperationen in Mikrostrukturen; Einsatz in Lehrveranstaltungen für Chemiker, Verfahrenstechniker, Bio- und Chemieingenieure; für Forschungsobjekte und Weiterbildung; Vermittlung der Möglichkeiten der MRT für Vermischung und Reaktionsführung und zur Herstellung von Produkten (Qualität, Reinheit)	Homogene Reaktionsführung (Mischen und Reagieren in fluider Phase): heterogen katalysierte Reaktionen, Wärmeübertragung und Partikelerzeugung

**Tabelle 3.1: Ausbildungs-Cluster im Rahmenprogramm „Mikrosysteme 2004-2009 - Mikroverfahrenstechnik ( $\mu$ VT), Innovationsunterstützende Maßnahmen Aus- und Weiterbildung“ (Fortsetzung).**

Projekt-Name	Beteiligung	Konzept	Experimente
<b>MuMiP:</b> Mikrofabriken für Biologie und Chemie im Wissenschaftspark Golm	Universität Potsdam FI-IBTM FI-IAP Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH	Mikroverfahrenstechnische Experimente für die Produktion (Kommerzialisierung der Forschungsarbeiten); Integration (Praktika, Ringvorlesung) in Studiengänge (Chemie, Biochemie, zelluläre und molekulare Biologie, Ernährungswissenschaften, Medizintechnik); Aus- und Weiterbildung von Chemikern und Gymnasiallehrern; Fachdidaktische Begleitung durch die Forschungsgruppe Chemiedidaktik (Universität Potsdam)	Fotochemische, biochemische, polymerchemische, biotechnologische und elektrochemische Prozesstechnik
<b>Karmi-KF:</b> Optische Messtechniken zur <i>on-line</i> -Charakterisierung von Prozessen in mikrostrukturierten Apparaten für die Ausbildung	Universität Karlsruhe Universität Freiburg FI-CT Pfinztal	Studentische Praktikumsversuche in den Bereichen Chemie, Mikrosystemtechnik, Verfahrenstechnik; Vorteile der MRT (kontrollierte Vermischung, Verweilzeitkontrolle, schneller Wärmeaustausch) mit eigens entwickelten Bauteilen demonstrieren und vermitteln; „upgrade“ bestehender Systeme durch MRT (Integration)	Bereiche der chemische Messtechnik, Synthese, Katalyse: Mikroseparation, Mikrofließanalyse, Mikro-Reaktionskalorimetrie
<b>MiMiLe:</b> Mitteldeutschen Cluster von mikroverfahrenstechnischen Lehrexperimenten für die universitäre Aus- und Weiterbildung	FSU Jena TU Ilmenau TU Chemnitz	Universelle Versuchssperipherie an allen drei Standorten; sechs mikroreaktionstechnische Basisexperimente für die universitäre Ausbildung	Mikroverfahrenstechnische Grundlagen; chemische Beispielapplikationen

### 3.2.3 Mitteldeutscher Cluster von mikroverfahrenstechnischen Lehrexperimenten für die universitäre Aus- und Weiterbildung

Im Mitteldeutschen Cluster von mikroverfahrenstechnischen Lehrexperimenten für die universitäre Aus- und Weiterbildung (MiMiLe) wurden mikroreaktionstechnische Lehrexperimente konzipiert und entwickelt, um die MRT stärker in den Ausbildungsbereich von Absolventen zu integrieren, Einstellungschancen für Absolventen (regional) zu erhöhen und zum anderen zu einer Stärkung Thüringer KMUs durch Bereitstellung von qualifizierten Absolventen und durch Vergabe von Aufträgen beizutragen. Zur Erfassung und Berücksichtigung des interdisziplinären Charakters der MRT in den Projektzielen waren Institute mit verschiedenen Expertisen, sowohl im Bereich Synthese und Katalyse (FSU Jena, TU Chemnitz) als auch im Bereich Elektrotechnik und physikalische Verfahrenstechnik (TU Ilmenau) vertreten. Die hierdurch erzielte Zusammenarbeit fördert die Stärkung des mitteldeutschen Verbundes und die Schaffung innovativer Felder für die überregionale Zusammenarbeit in der Zukunft.

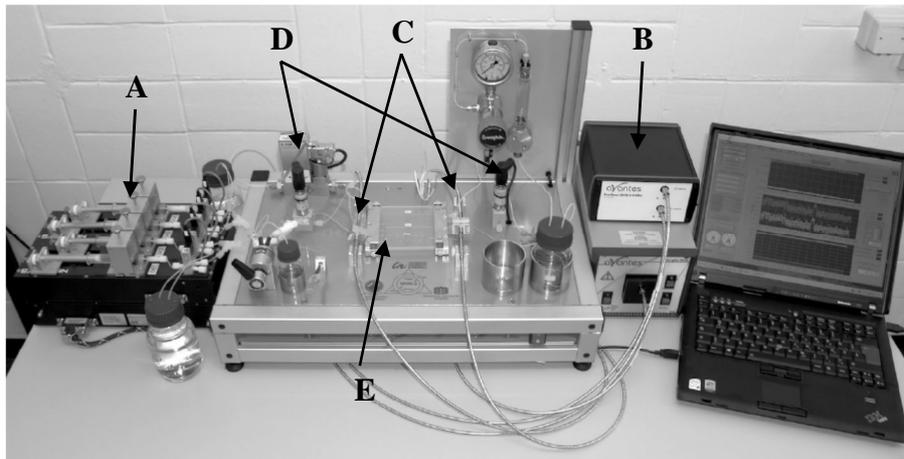


**Abbildung 3.1:** Aufgabenverteilung im MiMiLe-Cluster.

Die inhaltliche Ausrichtung der Experimentalinhalte deckt ein breites Gebiet an mikroverfahrenstechnischen Feldern ab, welche sowohl ein- und mehrphasige flüssig-flüssig- und flüssig-gasförmig-Systeme als auch heterogene Katalyse und Fotochemie beinhalten. Hinzu kommen physikalische Charakterisierungen von Mikroreaktoren hinsichtlich Verweilzeitverteilung, Mischeffizienz und Druckverlust durch die TU Ilmenau (siehe Abbildung 3.1).

Zur Versuchsbegleitung wurden didaktisch aufbereitete Versuchsanleitungen konzipiert, welche die Versuchsinhalte und Ziele dezidiert beschreiben. Zudem steht die Plattform für Diplom- und Doktorarbeiten sowie weiterführende Forschungsfragen zur Verfügung. Die beteiligten Standorte erhielten jeweils eine eigene Versuchsplattform. Dadurch wurde die Dezentralisierung der Ausbildungsmaßnahme gewährleistet und ein Mobilitätswang der Auszubildenden bzw. ein ständiger Standortwechsel der Versuchsanlage verhindert. Durch den regelmäßigen Transfer der Ergebnisse an einen begleitenden Industriebeirat sowie auf Konferenzen, Workshops und Informationsveranstaltungen sollten die erzielten Ergebnisse und Fortschritte möglichst starken Bekanntheitsgrad erlangen und weitere Zusammenarbeiten mit Kooperationspartnern fördern.

Zur Realisierung der Projekthinhalte wurde eine universelle Versuchsperipherie aus Aktorik (Spritzenpumpen), Sensorik (Druck- und Temperatursensoren) sowie einer Steuereinheit (*Lab-View*-basiert) aufgebaut (siehe Abbildung 3.2), in welche mikroreaktionstechnische Module variabel eingebaut werden können. Hierzu sollten von jeder Institution zwei Basisexperimente entwickelt und für die anderen Institutionen zur Verfügung gestellt werden, sodass an jedem Standort eine Peripherieanlage mit sechs Basismodulen vorliegt.



**Abbildung 3.2:** MiMiLe-Versuchsperipherie mit Glas-Mikroreaktor (A: Spritzenpumpe; B: *online*-UV-Vis-Spektrometer; C: UV-Vis-Messzellen; D: Drucksensoren; E: Glas-Mikroreaktor).

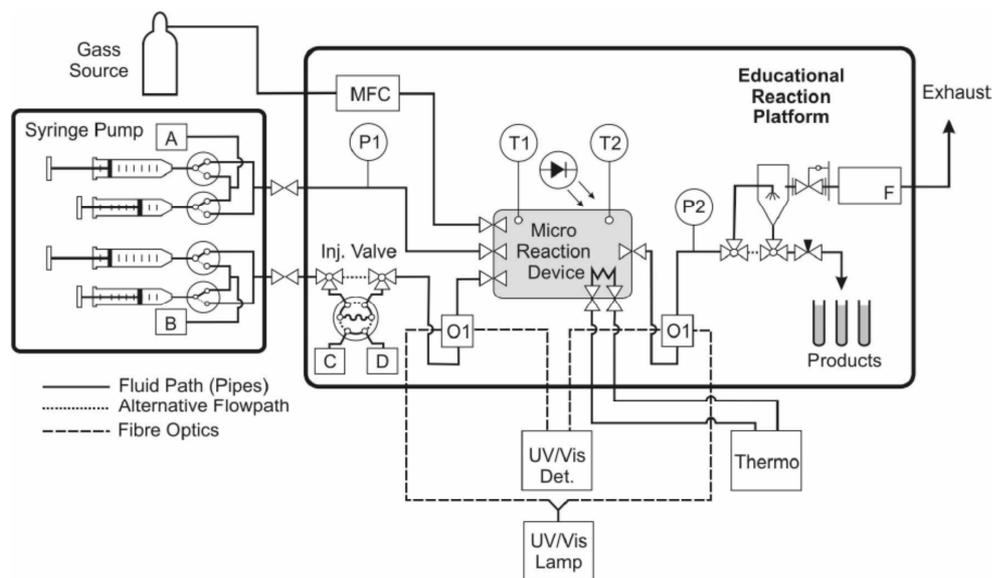
Die Anlagenaktuatorik (siehe Abbildung 3.3) besteht aus hochpräzisen, pulsationsarmen Spritzenpumpen (A,B). Diese können komfortabel über die Steuereinheit (*Laptop*) angesteuert werden. Über ein Injektionsventil (*Inj. Valve*) ist die Einleitung von

Farbstoffmarkierungspulsen in den Stoffstrom möglich. Durch UV-Vis-analytische ( $O_1$ ) und mathematische Auswertung der Extinktionskurven vor und hinter dem Reaktor ist die Berechnung der Verweilzeitverteilung im Mikroreaktor durchführbar. Mittels UV-Vis-Analytik wird zudem der Reaktionsfortschritt (Produktzunahme, Eduktabnahme) während einer Synthese unter verschiedenen Reaktionsparametern bestimmt. Über die Drucksensoren ( $P_1, P_2$ ) vor und hinter der Reaktoreinheit kann der Druckverlust über das mikroreaktionstechnische Bauteil charakterisiert werden.

Für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen (z.B. Hydrierungen) stehen eine Gasquelle (*Gas Source*) sowie ein Gasdurchfluss-Controller (*MFC*) zur Verfügung. Über einen Gasabscheider kann nicht umgesetztes Gas wieder in den Kreislauf zurückgeführt werden.

Alle Reaktoreinheiten sind über einen Kryostat (Thermo) temperierbar. Die Messung der Temperatur erfolgt über Temperatursensoren ( $T_1, T_2$ ) an den Reaktoreinheiten.

Die Projektergebnisse können unter <sup>[60]</sup> im Abschlussbericht nachgelesen werden. Die technische Spezifikation der Bauteile und Komponenten ist im Anhang beschrieben.



**Abbildung 3.3:** MiMiLe-Anlagenschema (zur Verfügung gestellt von Dr. A. Groß, TU Ilmenau).

### 3.3 Eigenschaften T-förmiger Mikromischer

Mit steigendem Anwendungspotential von Mikroreaktoren in der chemischen Reaktionstechnik rückte die Untersuchung der physikalischen Vorgänge des Mischprozesses bei homogenen flüssig-flüssig Reaktionen in einfach strukturierten Mikromischern (z.B. T- oder Y-Mischer, 90°-Umlenkung) stark in den Fokus des Interesses. <sup>[61-65]</sup>

Gestützt wird die experimentelle Untersuchung der Mikrofluidik in Mikrostrukturen zunehmend durch numerische Berechnung von Strömungsverhältnissen mittels CFD-Simulationen (*computational fluid dynamics*). Die zu untersuchende Struktur wird hierfür mittels speziellen Software-Programmen in eine unterschiedlich große Anzahl (je nach örtlicher Auflösung) von Zellen (Gitternetz) zerlegt<sup>[66]</sup> und mit stoffspezifischen Daten (Dichte, Viskosität, Diffusionskoeffizienten), Daten zur Reaktorgeometrie (Kanalabmessungen, Wandrauheit) und Randbedingungen (Haftbedingung, Strömungsprofil am Eintritt) gespeist. Auf Grundlage der Grundgleichungen der Strömungsmechanik (z.B. Navier-Stokes-Gleichungen) können Strömungs- und Mischcharakteristiken für inkompressible (stationäre) Strömungen berechnet und visualisiert werden.<sup>[67]</sup>

Als Maß für die Mischqualität wird in der Literatur häufig ein wohl eingeführtes statistisches Maß nach Danckwerts (1958) angewendet.<sup>[68]</sup> Zur mathematischen Auswertung der Simulationsergebnisse wird das Verhältnis I der Varianz der örtlichen Mischungshomogenität  $\sigma^2$  von der maximal möglichen Mischungsvarianz im segregierten Zustand  $\sigma_{\max}^2$  gebildet.

$$I = \frac{\sigma^2}{\sigma_{\max}^2} \quad \text{mit} \quad \sigma^2 = \int (c_i - \bar{c}_i)^2, \quad \sigma_{\max}^2 = \bar{c}_i (c_{i,\max} - \bar{c}_i) \quad (3.1)$$

Der Wert für I kann in ein Mischgüte-Maß  $\alpha$  (Mischqualität) überführt werden, das Werte zwischen 0 (vollständige Segregation) und 1 (homogene Vermischung) annimmt.<sup>[69]</sup> Da es in der Praxis nur eine stochastische Homogenität gibt, wird der Wert 1 jedoch nie erreicht.

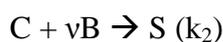
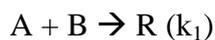
$$\alpha = 1 - \sqrt{\frac{\sigma^2}{\sigma_{\max}^2}} \quad (3.2)$$

Ebenso stehen für die experimentelle Bestimmung von Konzentrations- und Strömungsfeldern in neuer Zeit moderne berührunglose (nicht-invasive) Analysetechniken ( $\mu$ -LIF,  $\mu$ -PIV)<sup>[66,70]</sup> zur Verfügung, welche mittels optischer Systeme (Laser, Mikroskop, Kamera) die Vermessung und Visualisierung der Strömungscharakteristik und Konzentrationsprofile in Mikrokanälen ermöglichen. Diese Techniken setzen einen optischen Zugang zu der betreffenden Mischstruktur voraus. Bei der Methode der  $\mu$ -PIV wird die Strömung mit Partikeln (Polystyrol,  $d = 500 \text{ nm}$ ) beaufschlagt, welche der Strömung weitestgehend trägheitslos folgen. Durch eine zeitversetzte Doppelpulsfolge mittels eines Lasers und Detektion der Lichtreflexion mit Hilfe eines kameragekoppelten Mikroskops (Epifluoreszenzmikroskop) kann durch den Partikelversatz bei bekanntem Pulsabstand die Strömungsgeschwindigkeit und -richtung berechnet und ein Strömungsfeld visualisiert werden. Die Methode der  $\mu$ -LIF nutzt einen ähnlichen Versuchsaufbau. Bei diesem Verfahren wird der Strömung ein Fluoreszenzfarbstoff (z.B. Rhodamin B) zugesetzt, welcher wiederum durch einen Laser zur Fluoreszenz angeregt wird. Die Auswertung der Fluoreszenzantwort erlaubt die Visualisierung der Mischcharakteristik durch Bestimmung der örtlichen Konzentrationsprofile an variablen Positionen im mikrostrukturierten Bauteil. Ein umfassender Übersichtsartikel fasst den derzeitigen Stand der Technik sowie Methoden zur Charakterisierung der Vermischung und der Strömung zusammen.<sup>[71]</sup>

Im DFG-Schwerpunktprogramm 1141 „Analyse, Modellbildung und Berechnung von Strömungsmischern mit und ohne chemische Reaktion“ (Universität Paderborn, Bremen, Freiburg) wurden Misch- bzw. Strömungscharakteristiken in T-förmigen Mikromischern mittels Simulation intensiv untersucht, um ein grundlegendes Verständnis der ablaufenden Vorgänge zu gewinnen. Die experimentelle Validierung der mittels Simulation erhaltenen Ergebnisse in T-förmigen Mixern erfolgte einerseits mit optischen Bildgebungsverfahren ( $\mu$ -LIF,  $\mu$ -PIV) sowie einer Farbreaktion mit optischem pH-Indikator (Neutralisation von Bromthymolblau, BTB). Als Untersuchungsgeometrie wurden T-Mischer mit unterschiedlichen Maßen Breite x Höhe des Mischkanals verwendet.

Zur experimentellen Visualisierung der Strömungsstrukturen wurde der T-Mischer an den Kanaleinlässen mit BTB (Einlass 1: grün, pH 7) und Dinatriumhydrogenphosphat (Einlass 2:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , pH 8, farblos) durchströmt, wobei die 1:1-Mischung der Fluide in einer Blaufärbung der Mischung (BTB, pH 7,5, blau) resultiert.<sup>[63]</sup> Die auf diese Weise dargestellten Strömungsstrukturen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen. Des Weiteren war es möglich bei hohen Reynolds-Zahlen ( $\text{Re} > 200$ ) durch visuelle Detektion einer Zone homogener Vermischung, die integrale Mischzeit im Reaktor aus der für eine homogene Vermischung benötigten Kanallänge und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Diese liegt mit einer von den Autoren angegebenen Ungenauigkeit von ca. 20 % bei Werten von  $< 1$  ms für Reynolds-Zahlen  $> 500$ .<sup>[72]</sup>

Des Weiteren dienten VIS-spektroskopische Daten zur Ausbeute des Reaktionsprodukts Iod in einer Mischungssensitiven Parallel-Reaktion (Iodid-Iodat Reaktion nach Villermaux-Dushman)<sup>[73]</sup> zur Quantifizierung der Effizienz der Mikrovermischung bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten.<sup>[72]</sup> Dabei handelt es sich um eine kompetitive Parallelreaktion aus zwei Teilprozessen, die mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufen ( $k_1 \gg k_2$ ).



Bei schneller homogener Vermischung im Reaktor wird Reaktionspartner B momentan durch die Reaktion mit A verbraucht und das Produkt R mit hoher Selektivität gebildet. Erfolgt die Vermischung langsam ist der zweite langsamere Teilprozess begünstigt. Hierdurch wird eine VIS-spektroskopisch detektierbare Menge des Reaktionsprodukts S ( $S = \text{I}_2$ ) gebildet. Die Menge des gebildeten Iods (in einen Segregationsindex  $X_S$  umgerechnet) ist somit ein Maß für die Schnelligkeit der Mikrovermischung. Es konnte gezeigt werden, dass bei Reynolds-Zahlen  $> 400$  eine homogene und zeitlich effiziente Vermischung in den untersuchten Mikrostrukturen erreicht wird, was durch geringe Mengen des gebildeten Iods belegt wird. Die Effizienz der Vermischung wird durch die Ausbildung von Wirbelstrukturen in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl (Re-Zahl) an der geometrischen Umlenkung bestimmt (siehe Abschnitt 3.3.1). Die Güte der Verwirbelung und der Re-Zahl Bereich ab dem Wirbel in T-förmigen Mikromischern ausgebildet werden ist abhängig von der Kanalgeometrie. Dabei spielt sowohl die Mischkanalhöhe, das Verhältnis von Mischkanalhöhe zu Mischkanalbreite (Aspektverhältnis) als auch das Verhältnis der Breite der Einlasskanäle und des Mischkanals eine Rolle.

### 3.3.1 Mikrofluidik in T-förmigen Mikromischern

T-Mischer mit breiten Kanalabmessungen ( $> 0,5 \text{ mm}$ ) erlauben einen relativ hohen Massedurchsatz ( $> 1 \text{ kg h}^{-1}$ ) bei tolerierbaren Drücken und moderaten Druckverlusten (0,8-1 bar).<sup>[72]</sup> Andererseits bedingen größere Kanalabmessungen relativ lange Diffusionswege, welche bei strikt laminarer Durchströmung zu langen Mischzeiten und einer ungenügenden Vermischung im Reaktor führen. Zur Verbesserung der Mischgüte wird ein Mischer deshalb in Regimen durchströmt, die durch Bildung sekundärer Strömungsstrukturen (Wirbel), konvektive Mischanteile (Geschwindigkeitskomponenten) quer zur Hauptströmungsrichtung generieren und Stoffteilchen so in nahen Kontakt zueinander bringen. Die drastische Verkürzung der Mischzeiten und die verbesserte Mischqualität beruht somit auf einer Vergrößerung der fluidischen Kontaktfläche.

Eine Reihe von Fachartikeln beschäftigt sich mit der Untersuchung des Strömungsumschlags laminar-turbulent bzw. laminar-*disturbed laminar* in Mikroreaktoren sowie unterschiedlichen Einflussfaktoren auf diesen Übergang.<sup>[74-82]</sup>

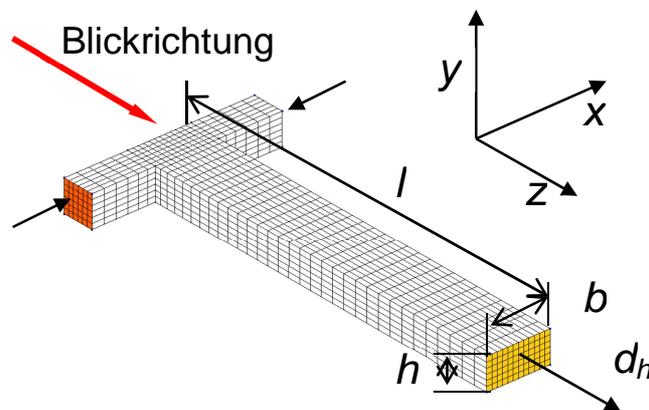
Pohar et al. (2008) untersuchten die Veränderung der Laminarströmung in Mikroreaktoren in Abhängigkeit des Mischkanal-Aspektverhältnisses (Verhältnis von Kanalhöhe zu Kanalbreite), des Zulaufwinkels der Fluide in den Mischkanal und der Wandrauheit  $k$ .<sup>[83]</sup> Die Autoren fanden, dass diese Parameter die kritische Re-Zahl (Aufbrechen der Strömungssymmetrie) wesentlich beeinflussen. Bedingt durch das große Oberflächen-Volumen-Verhältnis in Mikroreaktoren übt die relative Rauheit ( $k/d_h$ ;  $d_h$ : hydraulischer Durchmesser) der Reaktorwände in Mikrokanälen einen stärkeren Einfluss auf die Induzierung von Turbulenz aus als in Makrostrukturen, weil für eine gegebene relative Rauheit die Anzahl an Rauheitselementen pro Einheit Kanallänge in Mikrokanälen viel größer ist.<sup>[81]</sup> In makroskopischen Strukturen erfolgt der Umschlag der Laminarströmung zur turbulenten Strömung ab einer kritischen Re-Zahl von ungefähr 2300.<sup>[84]</sup> Relative Wandrauheiten  $< 5 \%$  sind für den Strömungsumschlag unterhalb der kritischen Re-Zahl vernachlässigbar. In geraden Mikrostrukturen mit relativen Wandrauheiten  $< 1,5 \%$  und großen Aspektverhältnissen (1:2,2) wurde ebenfalls keine Abweichung von der Makroskala beobachtet. Ebenso bewirkt eine Größenskalierung bei gleichbleibendem Aspektverhältnis keine signifikante Erniedrigung der kritischen Re-Zahl (Tabelle 3.2, Nr. 2 und 3). Eine Verkleinerung des Aspektverhältnisses dagegen bewirkt eine Vergrößerung der Kanalwandfläche und Effekte der Wandrauheit bewirken stärkere Störungen der Strömung. Hierdurch wird die kritische Re-Zahl signifikant erniedrigt (Tabelle 3.2, Nr. 3 und 4). Es ist weiterhin zu erkennen, dass eine Umlenkung von  $90^\circ$  am Zusammenfluss in den Mischkanal (T-förmig) bei annähernd gleicher relativer Wandrauheit einen größeren Einfluss auf die Verringerung der kritischen Re-Zahl ausübt, als das Aspektverhältnis (Tabelle 3.2, Nr. 6).

**Tabelle 3.2: Einfluss von Kanalabmessungen und des Zulaufwinkels auf die kritische Re-Zahl in Mikromischern.** <sup>[83]</sup>

Nr.	Winkel des Zulaufs	Mischkanal [bxh] <sup>a</sup> [ $\mu\text{m}$ ]	$d_h$ [ $\mu\text{m}$ ]	Aspektverhältnis [h:b]	$k/d_h$ [%]	$Re_{\text{krit}}$
1	parallel	110 x 50	69	1:2,2	1,46	1900
2	parallel	220 x 50	81	1:4,4	1,23	1200
3	parallel	440 x 100	163	1:4,4	1,23	1100
4	parallel	660 x 100	174	1:6,6	1,23	410
5	parallel	1000 x 100	182	1:10	1,23	410
6	90°	150 x 50	75	1:3	1,33	850

**h:** Höhe des Mischkanals; **b:** Breite des Mischkanals

Die folgende Abbildung 3.4 zeigt schematisch einen T-förmigen Mikromischer.



**Abbildung 3.4: T-förmiger Mikromischer (schematisch).** <sup>[85]</sup>

In Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit (Re-Zahl) konnten bei T-förmigen Mikromischern Instabilitäten der Strömung an der geometrischen Umlenkung (Übergang der Einlasskanäle in den Mischkanal) identifiziert werden. Diese Instabilitäten überlagern die Laminarströmung (*disturbed laminar flow*) und führen ab einer kritischen Re-Zahl zum Aufbrechen der Strömungssymmetrie. Hierdurch gelangen Fluidelemente in die gegenüberliegende Seite des Mischkanals und die Vermischung wird durch konvektive Mischanteile quer zur Hauptströmungsrichtung als Folge der Vergrößerung der fluidischen Kontaktfläche intensiviert. <sup>[85,86]</sup>

Die folgenden Abbildungen 3.5-3.7 zeigen die Strömungssituationen für verschiedene Re-Zahl-Bereiche. Die Beobachtung der Strömungscharakteristik erfolgt durch die in Abbildung 3.4 gekennzeichnete Blickrichtung. Die Übergänge der unterschiedlichen Strömungsbereiche und die kritische Re-Zahl hängen von bereits beschriebenen Faktoren wie beispielsweise der Art der geometrischen Umlenkung und dem Aspektverhältnis des Mischkanals ab. Infolgedessen unterliegen Strömungsregime in T-Mischern je nach Mischer-Typ Abweichungen der Re-Zahl. Insbesondere ist bei flachen Kanälen (Höhe < 200  $\mu\text{m}$ ) die

Induktion von Wirbelstrukturen gehemmt und unabhängig von den Kanaldimensionen, da in diesen Fällen die viskose Wandreibung die Ausbildung der Strömungsinstabilitäten abdämpft.<sup>[72]</sup> In T-Mischern, die bedingt durch äquidistante Breite von Einlass- und Mischkanal eine Beschleunigung der Strömung (Stabilisierung) an der geometrischen Umlenkung erzeugen, wird der Übergang zu höheren Re-Zahlen verschoben.<sup>[63]</sup> Der gegenteilige Effekt wird bei einer Verzögerung der Strömung (Destabilisierung) an der geometrischen Umlenkung beobachtet.<sup>[85]</sup>

### Strikt laminares Regime

Dieses Regime tritt bei niedrigen Re-Zahlen ( $0 < Re < 10$ ) auf und ist durch ein segregiertes Flussverhalten der Edukte gekennzeichnet. Die Ausgangsstoffe fließen nebeneinander ohne eine Störung der Laminarströmung durch den Reaktor. Damit treten keine konvektiven Mischanteile quer zur Strömungsrichtung auf. Eine Vermischung findet einzig durch den diffusiven Übergang an der Phasengrenzfläche der Stoffe statt. Die Güte der Vermischung am Ende des Mischkanals hängt von der Reaktorgeometrie und der Länge der Verweilzeit im Reaktor ab, welche die zu Verfügung gestellte Zeit für diffusive Vermischung beeinflusst.

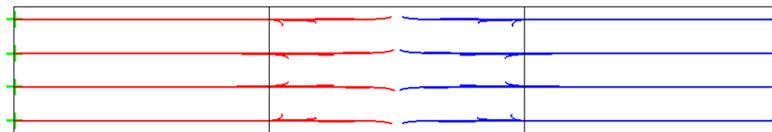


Abbildung 3.5: Strömungslinien im Mischkanal (Mitte) bei reiner Laminarströmung.<sup>[85]</sup>

### Vortex-Regime

Bei höheren Re-Zahlen ( $10 < Re < 120-150$ ) kommt es zur Ausbildung einer sogenannten Sekundärströmung. Dies ist eine durch fliehkraftbedingte Instabilitäten ausgelöste symmetrische Verwirbelung (Doppelwirbel), die die Laminarströmung überlagert. Durch die Wirbelbildung ist die Kontaktfläche in der Umlenkungszone erhöht, was theoretisch zu einer erhöhten Diffusionsrate in den gegenüberliegenden Kanalbereich führen sollte. Infolge der viskosen Dämpfung laminarisiert die Strömung im weiteren Verlauf des Mischkanals.

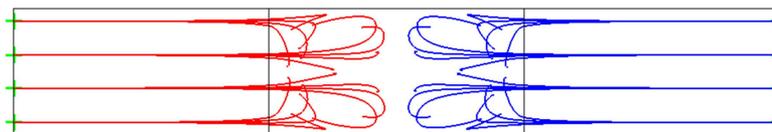
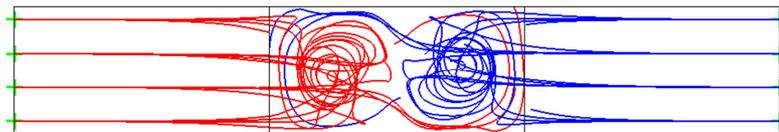


Abbildung 3.6: Strömungslinien im Mischkanal (Mitte) im Bereich der Vortex-Strömung.<sup>[85]</sup>

### Engulfment-Regime

Dieses durch eine weitere Verstärkung der Wirbelbildung gekennzeichnete Regime tritt bei Re-Zahlen  $> 300$  auf. Dabei wird die Wirbelsymmetrie zugunsten asymmetrischer, s-förmiger Doppelwirbel aufgebrochen (Übergang  $Re_{krit}$ ). Durch erhöhte Fliehkräfte kommt es beim Durchströmen der geometrischen Umlenkung zum Stoffübertritt in die gegenüberliegende Hälfte des Mischkanals. Als unmittelbare Folge tritt konvektive Vermischung als dominierender Mischeffekt in der Wirbelzone auf. Dadurch nimmt die Segregation ab und der Mischungsprozess wird intensiviert.



**Abbildung 3.7: Strömungslinien im Mischkanal (Mitte) im Bereich der Engulfment-Strömung.** <sup>[85]</sup>

Dieser Effekt bildet die Voraussetzung für die Intensivierung einer homogenen flüssig-flüssig-Reaktion, die durch den Stoffübergang determiniert ist. Eine Vergrößerung der fluidischen Kontaktfläche bewirkt bei abnehmender Segregation gesteigerte Diffusionsraten, da diese mit der Oberfläche skaliert. Nach Laminarisierung der Strömung hinter der konvektiv-Mischzone bewirken die verkürzten Abstände der Reaktanten auf molekularer Ebene eine drastische Verbesserung der Mischgüte durch diffusive Vermischung.

### Instationäres Strömungsverhalten

Dieser Bereich kennzeichnet zeitabhängige (transiente) Vermischungsprozesse. Die Strömungsgeschwindigkeit verändert sich an räumlich fixierten Punkten im Mischkanal mit der Zeit (instationäres Verhalten). Diese äußert sich durch chaotische Wirbelablösungen bei Re-Zahlen  $> 300$ , welche in periodischen Abständen durch den Mischkanal wandern. <sup>[65]</sup> Identifizierbar wird dieser Bereich durch ein sichtbares „Strömungsflackern“ im Mischkanal. Optisch tritt eine vollkommen homogene Vermischung der Reaktanten auf. Der Einfluss dieses Regimes auf chemische Reaktionen muss fallweise untersucht werden.

Damit setzt sich die Vermischung bei den oben beschriebenen Re-Zahlen  $> 300$  aus zwei Teilprozessen zusammen. Der erste Teilprozess tritt auf, wenn eine Störung der Strömung an der geometrischen Umlenkung erfolgt und Wirbelbildung induziert wird.

- Konvektive Mischanteile quer zur Strömungsrichtung in einer von der Re-Zahl und der Reaktorgeometrie abhängigen Wirbelzone hinter der geometrischen Umlenkung
- Abbau feinsten Skalen durch Engulfment und Brownsche Molekularbewegung – Diffusion nach Laminarisierung der Strömung

Bei laminarer Durchströmung der Mischstruktur in Re-Zahl Bereichen  $< 120$  ( $150$ ) beruht der Mischprozess ausschließlich auf Diffusion quer zur Strömungsrichtung.

### 3.3.2 Energieeintrag in Mikroströmungen

Die Beschreibung der in den Mischprozess eingebrachten Energie oder Leistung erfordert die Untersuchung der Druckverhältnisse im Mikromischer. Zur theoretischen Druckverlustbestimmung werden Ansätze der makroskopischen Theorie verwendet. Der Strömungs-Druckverlust ist ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Vermischungs- und Transportphänomene in kontinuierlich betriebenen Reaktoren, da dieser proportional mit dem Anstieg sekundärer Austauschbewegung im Fluid wächst und den Leistungseintrag in das Fluid bestimmt.

Strömungen realer Fluide sind infolge Viskosität (innerfluidische Reibung) und Haften an der Oberfläche (Wandreibung) mit Verlusterscheinungen verbunden. Hierdurch wird die Arbeitsfähigkeit des Fluids verringert und die mechanische Energie der strömenden Teilchen (kinetische + potentielle + Druckenergie) ist nicht mehr konstant. Bei Annahme inkompressibler Strömung (konstanter Durchsatz) mit gleichbleibender geodätischer Höhe (potentielle und kinetische Energie konstant), kann sich der Arbeitsverlust nur auf die Druckenergie d.h. den statischen Druck auswirken, welcher hierdurch verringert wird (Druckverlust). Die mechanische Energie wird in Form von Reibungswärme freigesetzt (Dissipation).<sup>[87]</sup>

Die Gleichung von Hagen und Poiseuille beschreibt den Druckverlust ( $p_1 - p_2 = \Delta p$ ) für ein laminar durchströmtes Element (laminare Rohrströmung) als Verhältnis der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $w_m$ , der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der Kanallänge  $l$  zum Quadrat des Kanaldurchmessers  $d$ .<sup>[88]</sup>

$$p_1 - p_2 = \Delta p = \frac{32w_m\eta l}{d^2} \text{ [Pa]} \quad (3.3)$$

Eine äquivalente Beschreibung erhält man durch die Druckverlust-Gleichung nach Darcy-Weisbach,<sup>[89]</sup>

$$\Delta p = \lambda \frac{l}{d_h} \rho \frac{w_m^2}{2} \text{ [Pa]} \quad (3.4)$$

für gerade lange Rohrleitungsstücke mit einem Verhältnis von Mischkanallänge zu hydraulischem Durchmesser ( $l/d_h$ ), der den Wert der Einlauflänge übersteigt und  $\rho$  als Dichte des Fluids. Die Einlauflänge bezeichnet die Kanalstrecke, die nach Eintritt in den Reaktor zur Ausbildung des laminaren Strömungsprofils benötigt wird. Der Proportionalitätsfaktor  $\lambda$  ist der Reynoldszahl-abhängige Widerstandsbeiwert der ausgebildeten Rohrströmung. Der Widerstandsbeiwert ist für rechteckige Rohrquerschnitte durch

$$\lambda = \frac{56}{Re} \quad (3.5)$$

gegeben.<sup>[9]</sup> Damit ist der Druckverlust der Laminarströmung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $w_m$  direkt proportional. Außerdem sind die Strömungsverhältnisse der Laminarströmung unabhängig von der Wandrauhheit  $k$ . Strömungsstörungen durch Wanderhebungen werden durch den Einfluss der Viskosität geglättet.<sup>[89]</sup>

Im Mikroreaktor wird durch die geometrische Umlenkung eine Strömungsstörung in Form einer Sekundärströmung quer zur Hauptströmungsrichtung erzeugt. Durch Sekundärströmung überlagerte Strömungen sind bei identischen Kanalabmessungen mit erheblich größeren Druckverlusten verbunden als reine Laminarströmungen. Das liegt zum einen an dem höheren Geschwindigkeitsgradient in Wandnähe, zum anderen wird durch die Austauschbewegung der Wirbelbildung zusätzlich Energie in Form von Reibungswärme freigesetzt.

$$\Delta p = \sum_i \zeta_i \rho \frac{w_m^2}{2} = \zeta N \rho \frac{w_m^2}{2} \text{ [Pa]} \quad (3.6)$$

Obige Gleichung beschreibt den Druckverlust für kurze Mischelemente, die in der Größenordnung der Einlaufänge liegen.<sup>[18]</sup> Die Proportionalitätskonstante  $\zeta$  wird als Druckverlustkoeffizient der turbulenten Strömung bezeichnet. Die rechte Seite der obigen Gleichung gilt für Mischer-Typen mit  $N$  identisch hintereinandergeschalteten Mischelementen. Der Druckverlust turbulenter Strömungen ist ungefähr proportional des Quadrats der mittleren Strömungsgeschwindigkeit.<sup>[90]</sup> Der Turbulenzgrad und somit der Druckverlust einer Strömung wird zudem durch die Wandrauheit  $k$  bzw. die relative Wandrauheit  $d_h/k$  erheblich beeinflusst.

Zur Berechnung des Druckverlustkoeffizienten in T-förmigen Mikromischern wurden empirische Korrelationen aufgestellt. Nach Kockmann et al. (2009) kann der Druckverlustkoeffizient an der geometrischen Umlenkung eines T-förmigen Mikromischers bei  $Re$ -Zahlen  $100 < Re < 600$  durch folgenden Ansatz berechnet werden.<sup>[18]</sup>

$$\zeta = \frac{37,5}{Re^{1/3}} \quad (3.7)$$

Stemich (2006) untersuchte den Druckverlust bzw. Leistungseintrag eines T-förmigen Mikromischers (200  $\mu\text{m}$  Breite x 100  $\mu\text{m}$  Höhe des Mischkanals) bei unterschiedlichen  $Re$ -Zahlen im laminaren und Engulfment-Regime mittels Simulation.<sup>[91]</sup> Bei laminarer Durchströmung des Mixers ( $w_m = 0,01 \text{ m s}^{-1}$ ) wird ein linearer Abfall des orts aufgelösten Drucks entlang des Mischkanals beobachtet. Im Engulfment-Regime ( $w_m = 1,4 \text{ m s}^{-1}$ ) ist dagegen ein höherer Energieeintrag für die Strömungsumlenkung und Wirbelbildung erforderlich, was zu höheren Druckverlusten an der geometrischen Umlenkung führt. Die ortsabhängig gemessene Verringerung des Druckabfalls im Mischkanal ermöglicht die Detektion einer Wirbelzone, die je nach Strömungsgeschwindigkeit 50-800  $\mu\text{m}$  hinter der Umlenkung endet und in der eingebrachte Energie mit steigender  $Re$ -Zahl zunehmend effizienter in Quervermischung umgesetzt wird. Dieser Sachverhalt wird zur Berechnung der konvektiv-diffusiven Mischzeit aus der spezifischen Energiedissipation im T-Mischer herangezogen (siehe Abschnitt 4.1.2).

### 3.3.3 Mischzeitverhalten

Zwei Zeitskalen müssen bei der Untersuchung von chemischen Reaktionen in Mikroreaktoren in Betracht gezogen werden.<sup>[63]</sup> Dies sind die Zeitskala der Vermischung (diffusive Mischzeit

$\tau_D$ , konvektive Mischzeit) und die Zeitskala der Reaktion (Reaktionsgeschwindigkeit). Normalerweise werden die Ausgangsstoffe getrennt in den Reaktor geführt und liegen segregiert auf der Längenskala der halben Mischkanalbreite vor. Bei laminarer Durchströmung und einem Mischungsverhältnis von 1:1 gilt es die Entfernung der halben Mischkanalbreite  $b$  zu überwinden. Um eine chemische Reaktion eingehen zu können, müssen die Moleküle auf kleinste Skalen (wenige nm) herangeführt werden, welche dann diffusiv ausgeglichen werden können (Mikrovermischung).

Die erste Zeitskala beschreibt bei (laminarer) Durchströmung des Mischers die Zeit der diffusiven Vermischung (diffusive Mischzeit  $\tau_D$ ) quer zur Strömungsrichtung um Moleküle auf kleinste Längenskalen anzunähern. Das mittlere Verschiebungsquadrat  $x^2$  eines Moleküls durch Diffusion in radialer Richtung berechnet sich aus der Einstein-Gleichung.<sup>[72]</sup> Darin ist  $D_M$  der molekulare Diffusionskoeffizient der diffundierenden Spezies und  $t$  die Zeit.

$$x^2 = 2D_M t \text{ [m}^2\text{]} \quad (3.8)$$

Damit lässt sich die diffusive Mischzeit  $\tau_D$  berechnen, die benötigt wird, um bei laminarer Strömung eine vollständige Ausfüllung des Mischkanals zu erreichen. Die diffusive Mischzeit ist von der Kanalgeometrie (Mischkanalbreite) und dem Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Spezies im Mischkanal abhängig.

$$\tau_D = \frac{(b/2)^2}{2D_M} \text{ [s]} \quad (3.9)$$

In der folgenden Tabelle 3.3 sind charakteristische Diffusionszeiten für Teilchen in Gasen und Flüssigkeiten in Abhängigkeit unterschiedlicher Mischkanalbreiten dargestellt. Man erkennt, dass bei Gasen aufgrund des höheren Diffusionskoeffizienten kürzere Diffusionszeiten erreicht werden. Allerdings treten kurze Diffusionszeiten ( $< 0,5$  s) auch bei ausreichend kleinen Abmessungen der halben Mischkanalbreite (50  $\mu\text{m}$ ) bei in Flüssigkeiten gelösten Teilchen auf.

**Tabelle 3.3: Charakteristische Diffusionszeiten für Gase und Flüssigkeiten in Milli- und Mikrokanälen.**<sup>[92]</sup>

Halbe Mischkanalbreite $d_h$ [ $\mu\text{m}$ ]	Charakteristische Diffusionszeiten [s] in Gasen ( $D_M = 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	Charakteristische Diffusionszeiten [s] in Flüssigkeiten ( $D_M = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )
2000	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^2$
1000	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^2$
500	$3,125 \cdot 10^{-3}$	31,25
200	$5,0 \cdot 10^{-4}$	5,0
100	$1,25 \cdot 10^{-4}$	1,25
50	$3,125 \cdot 10^{-5}$	0,3125
20	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,05

Bei Durchströmung der Reaktorgeometrie mit überlagerter Sekundärströmung (Wirbelbildung im Engulfment-Regime) muss zusätzlich die Zeitskala für konvektive Vermischung berücksichtigt werden. Der Berechnung der resultierenden Zeitskalen für konvektiv-diffusive Vermischung in Mikroreaktoren liegen Ansätze der makroskopischen Theorie für isotrop turbulente Strömungen zugrunde. Diese Ansätze werden in Abschnitt 4.1.2 vorgestellt.

Die zweite Zeitskala wird durch die jeweilige Kinetik (Reaktionsgeschwindigkeit  $r$ ) der betreffenden chemischen Reaktion eingeführt.<sup>[63]</sup> Für eine Reaktion  $n$ -ter Ordnung lautet die allgemeine Beziehung der Konzentrationsänderung eines Stoffes  $i$  pro Zeiteinheit ( $dc_i/dt$ ):

$$\frac{dc_i}{dt} = v_i r = v_i k c_i^n \quad [\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}] \quad (3.10)$$

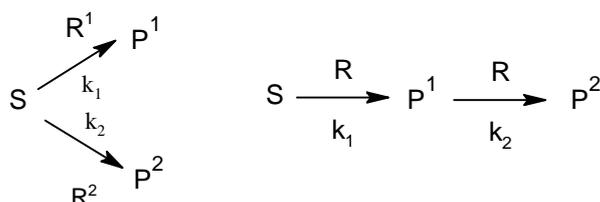
Mit  $v_i$  als stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes  $i$ ,  $k$  als Geschwindigkeitskonstante,  $c_i$  als der Konzentration des Stoffes  $i$  und  $n$  als Reaktionsordnung. Der Einfachheit halber wird eine volumenbeständige Reaktion 1. Ordnung betrachtet, bei der der Reaktionsverlauf von der speziellen Reaktion und den Reaktionsbedingungen abhängt. Deshalb ist es sinnvoll in diesem Zusammenhang von der Halbwertszeit der Reaktion  $\tau_R$  zu sprechen.

$$\tau_R = \frac{c_i}{v_i r} = \frac{1}{k} \quad [\text{s}] \quad (3.11)$$

Die dimensionslosen Damköhler-Zahlen ( $Da_I$ ,  $Da_{II}$ -Zahl) setzen die hydrodynamische Verweil- und die diffusive Mischzeit ins Verhältnis zur Zeitkonstanten der Reaktionskinetik und ermöglichen eine Beurteilung der Vollständigkeit der chemischen Reaktion und der Mischgüte im Mischkanal.

Damit es nicht zu einer Maskierung der chemischen Reaktion durch Mischprozesse kommt, sollte die Homogenisierung der Reaktanten über den gesamten Kanalquerschnitt abgeschlossen sein, bevor die chemische Reaktion abgeschlossen ist (Zeitskala der Vermischung  $\leq$  Zeitskala der Reaktion).<sup>[93]</sup> Langsame bzw. ungenügende Vermischung in Reaktoren mit breiten Mischkanälen durch Diffusion im laminaren Strömungsbereich führt im Fall von einfachen Zweikomponentenreaktionen zur Umsatz- und Ausbeuteverringering am Ende der Reaktionsstrecke. Bei komplexen Reaktionen (z.B. Parallel- und Folgereaktionen) sind Einbußen in den Selektivitäten und damit den Reaktionsausbeuten an einem gewünschten Zielprodukt möglich.

Yoshida et al. (2005) beschrieb den Einfluss der Mischzeit in Mikroreaktoren auf die Selektivität in schnellen kinetisch kontrollierten Parallel- und Folgereaktionen (mischungssensitive Reaktionen) des Typs:



**Schema 3.1:** Kompetitive Parallel- und Folgereaktion ( $k_1 \gg k_2$ ).<sup>[12]</sup>

Die selektive Bildung der Reaktionsprodukte  $P^1$  in diesen Reaktionen profitiert von einer schnellen homogenen Vermischung im Mischkanal. Im ersten Fall wird bei schneller homogener Vermischung der Reaktionspartner ein lokales Überangebot der Komponente S vermieden, da sämtliches S durch die schnelle Reaktion mit  $R^1$  umgesetzt wird. Hierdurch wird die zweite langsame Reaktion unterbunden. Im zweiten Fall wird durch schnelles Vermischen ebenfalls ein lokales Überangebot des Reaktionspartners R vermieden, da R bereits in der schnellen ersten Reaktion vollständig umgesetzt wird. Hierauf beruht die Selektivitätssteigerung von Mischungssensitiven Reaktionen in Mikroreaktoren.

Untersuchungen von Stemich (2006) zur Verweilzeitverteilung in T-förmigen Mikromischern haben gezeigt, dass im Engulfment-Regime engere Verweilzeitverteilungen verglichen mit der Laminarströmung erreicht werden. Dieser Sachverhalt resultiert aus der effizienteren Quervermischung in der Wirbelzone bei diesem Regime, wodurch zum einen die axiale Dispersion (Rückvermischung) und zum anderen die parabolische Geschwindigkeitsverteilung der Laminarströmung verändert werden.<sup>[94]</sup> Somit ist dieser Strömungsbereich zur Durchführung Mischungssensitiver Parallel- und Folgereaktionen dem laminaren Strömungsregime vorzuziehen.

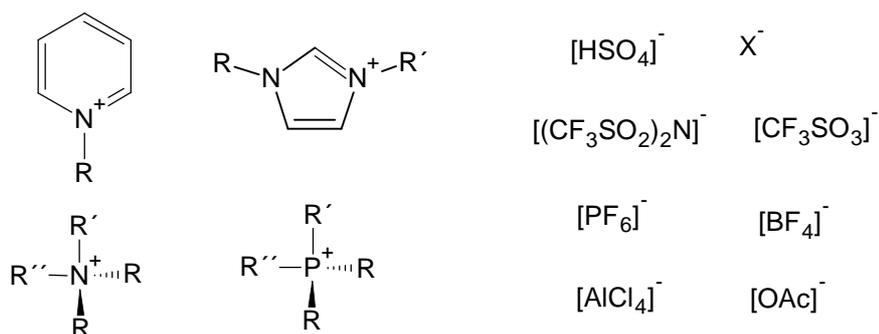
## 3.4 Ionische Flüssigkeiten

### 3.4.1 Allgemeines

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind Substanzen, die vollständig aus Ionen aufgebaut sind und im Gegensatz zu hochviskosen und korrosiven Schmelzen konventioneller Salze (z.B. Alkalisalzschmelzen) häufig schon bei Raumtemperatur (RTILs, *Room Temperature Ionic Liquids*) in flüssiger Phase mit moderaten Viskositäten vorliegen bzw. nach Definition einen Schmelzpunkt  $< 100\text{ °C}$  aufweisen. Für die niedrigen Schmelzpunkte ionischer Flüssigkeiten sind auf molekularer Ebene hauptsächlich drei strukturelle Eigenschaften des Kations von Bedeutung: nämlich eine geringe Symmetrie, eine gute Ladungsverteilung sowie geringe intermolekulare Wechselwirkungen (z.B. durch die Verhinderung von Wasserstoff-Brückenbindungen).<sup>[95]</sup>

Bei den Kationen handelt es sich in der Regel um große organische heteroatomare Strukturen des Typs Imidazolium, Pyridinium oder Phosphonium, während die Anionen sowohl organisch als auch anorganisch aufgebaut sein können (siehe Abbildung 3.8).

Bedingt durch die Vielzahl von Kation-Anion-Kombinationsmöglichkeiten lassen sich die stofflichen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit gezielt auf die Anforderungen einer bestimmten Anwendung einstellen. Ionische Flüssigkeiten werden deshalb häufig als „*designer solvents*“ bezeichnet. Durch die Variation und Modifikation der Kation- und Anionstrukturen können beispielsweise Eigenschaften wie Löslichkeit, Dichte, Viskosität, Schmelzpunkt und die thermische Stabilität der Ionischen Flüssigkeit über einen weiten Bereich gezielt variiert werden.



**Abbildung 3.8: Typische Ionenkombinationen ionischer Flüssigkeiten.**

Eine weitere interessante Eigenschaft ionischer Flüssigkeiten besteht darin, dass sie unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur keinen messbaren Dampfdruck besitzen, thermisch stabil sind und über einen weiten Temperaturbereich in flüssiger Phase vorliegen (Flüssigkeitsbereich von bis zu 400 °C). Aus diesem Grund stellen sie eine interessante Alternative für den Ersatz konventioneller, flüchtiger organischer Lösungsmittel in der chemischen Synthese dar und können somit zur ökologischen und ökonomischen Verbesserung chemischer Prozesse beitragen („*green solvents*“).<sup>[96]</sup> Bedingt durch ihre im Allgemeinen geringe Flüchtigkeit lassen sich Reaktionsprodukte in vielen Fällen leicht durch Destillation abtrennen.

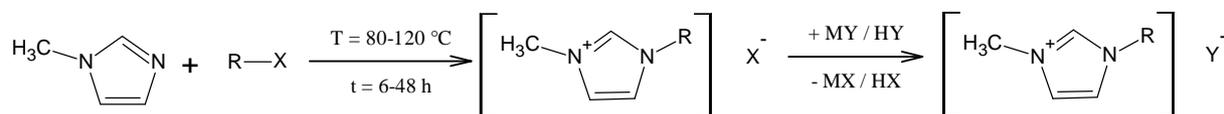
Auch im Bereich der homogenen Zweiphasenkatalyse haben Ionische Flüssigkeiten als Liganden und Lösungsvermittler für Übergangsmetallkatalysatoren inzwischen eine gewisse Bedeutung erlangt. Der Katalysator wird hierbei in der Ionischen Flüssigkeit gelöst und die Edukte und Produkte bilden eine zweite Phase. Dies ermöglicht eine einfache Produktabtrennung nach der Reaktion und die Rezyklierung des Katalysators und des Lösungsmittels.<sup>[97]</sup>

Ionische Flüssigkeiten sind zudem für eine Vielzahl weiterer Anwendungen interessant. Die derzeitigen Forschungen untersuchen Ionische Flüssigkeiten beispielsweise für den Einsatz im elektrochemischen Bereich (Farbstoffsolarzellen, Kondensatoren, Elektrolytbäder),<sup>[98-100]</sup> im Bereich von Prozess- und Arbeitsmaschinen<sup>[101]</sup> oder für die effiziente Speicherung von gasförmigen Medien (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>).<sup>[102]</sup>

### 3.4.2 Synthesewege für 1,3-Dialkylimidazolium-basierte Ionische Flüssigkeiten

1,3-Dialkylimidazolium-basierte ILs werden konventionell diskontinuierlich durch Alkylierung einer Aminverbindung (z.B. 1-Methylimidazol) mit Alkylierungsreagenzien (z.B. Halogenalkane, Dialkylsulfate, Alkyltriflate, Trialkylphosphate, Alkylmesylate, Alkyltosylate) im Labormaßstab dargestellt.<sup>[103]</sup> Dabei ist es wichtig von vornherein auf hohe Reinheit der Ausgangsverbindungen zu achten, weil Verunreinigungen nur sehr aufwendig aus der IL entfernt werden können.<sup>[95]</sup>

Das Alkylierungsmittel R-X (z.B. Butylchlorid) quarternisiert die nukleophile Stickstoffbase 1-Methylimidazol (Schema 3.2), wobei die Abgangsgruppe ( $X^-$  z.B.  $Cl^-$ ) das Anion der Ionischen Flüssigkeit bestimmt (Menschutkin-Reaktion). Die Synthese erfolgt nach dem Mechanismus einer bimolekularen nukleophilen Substitution ( $S_N2$ ).<sup>[104]</sup>



### Schema 3.2: Konventionelle Synthese Ionischer Flüssigkeiten.

An den ersten zeitaufwendigen Syntheseschritt, der je nach Art der verwendeten Reagenzien bei relativ hohen Temperaturen ( $T = 80-120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und langen Reaktionszeiten ( $t = 6-72 \text{ h}$ ) in Lösungsmitteln oder lösungsmittelfrei durchgeführt wird, schließt sich häufig der Austausch des Anions an, falls die gewünschte Ionische Flüssigkeit nicht durch die Quarternisierung dargestellt werden kann, durch erstens Reaktion mit einer stärkeren Säure (HY, z.B.  $\text{H}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{H}[\text{PF}_6]$ ) unter Verdrängung der schwächeren Säure HX aus ihrem Salz oder zweitens Reaktion mit einem Metallsalz (MY, z.B. Ag(I)-Salze, Alkalisalze wie  $\text{Na}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{Li}[\text{BTA}]$ ) durch Ausfällung von MX (Anionenaustausch).<sup>[105]</sup> Die Ausbeuten für Ionische Flüssigkeiten bei dieser Reaktion liegen zwischen 60-90 % für den ersten Syntheseschritt. Im zweiten Schritt können je nach Zielkomponente Ausbeuten zwischen 70-99 % erreicht werden. Die Aufreinigung der IL nach Austausch des Anions ist bei der Bildung hydrophober ILs (z.B.  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{BTA}]^-$ -Anion) einfach durch wässrige Extraktion möglich. Hierbei werden sehr reine, halogenid-freie Produkte erhalten. Allerdings machen der hohe Preis von Ag(I)-Salzen und die schlechte Löslichkeit vieler Metallsalze in organischen Lösungsmitteln die Ionenaustausch-Reaktion unwirtschaftlich und aufwendig. Im Bereich von technischen Anwendungen wo Spuren von Wasser anwesend sind, eignen sich ILs mit fluorhaltigen Anionen wie  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$  wegen der Hydrolyseinstabilität dieser Anionen nur bedingt, da durch die Zersetzung korrosives HF entsteht.

Fluorfreie, hydrophile ILs sind dagegen einfacher in der Handhabung und Entsorgung, weniger problematisch in Bezug auf Korrosion und deshalb von großem Forschungsinteresse. Bei der Bildung hydrophiler ILs mittels Anionenmetathese limitieren allerdings aufwendige Reinigungsschritte durch wiederholte Fällungs- und Filtrationsstufen zur Entfernung der gebildeten Metallhalogenide die Etablierung eines technischen Verfahrens. Zudem verbleiben stets Reste von Halogenid-Ionen im Reaktionsprodukt, die nicht durch wässrige Extraktion entfernt werden können. Dies wirkt sich nachteilig auf die Anwendung dieser Ionischen Flüssigkeiten in Prozessen (z.B. als Lösungsmittel in der homogenen Katalyse) aus, da Halogenid-Ionen als Lewis-Basen an Metallkatalysatoren koordinieren und diese deaktivieren können.<sup>[96]</sup> Die konventionelle zweistufige Synthese eignet sich demnach nicht zur Herstellung halogenid-freier, wasserlöslicher ILs im technischen Maßstab.<sup>[106]</sup>

Weitere Nachteile der zweistufigen Synthese ergeben sich neben dem hohen Energie- und Lösungsmittelverbrauch (zwei Extraktionsschritte) <sup>[107,108]</sup> durch die Verwendung des teuren Vorläufers 1-Methylimidazol (150 €/kg), <sup>[109]</sup> welcher zu hohen Kosten für die Anwendung der IL als Lösungsmittel in technischen Prozessen führt.

Dagegen betragen die Kosten für konventionelle Lösungsmittel (Ethanol, Aceton, Toluol) in etwa 20-40 €/kg. <sup>[109]</sup>

ILs, die auf die oben genannte „konventionelle“ Weise hergestellt werden, sind teuer (je nach Reinheit viel teurer, siehe Tabelle 3.4) im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln. Ein Hauptgrund dafür ist allerdings auch darin zu sehen, dass es kein kontinuierliches Produktionsverfahren gibt, sondern, dass ILs hauptsächlich „auf Abruf“ im Labormaßstab hergestellt werden.

**Tabelle 3.4: Kosten Ionischer Flüssigkeiten.** <sup>[109]</sup>

Verbindung <sup>a</sup>	Kosten [€/kg]
1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid	1400 <sup>c</sup>
1-Ethyl-3-methylimidazoliummethansulfonat	364
1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat	969
1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat	4260 <sup>d</sup>
1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamid	1615
1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat <sup>b</sup>	639

**a:** Reinheit > 95 %; **b:** Reinheit 90 %; **c:** 50 g á 70 €; **d:** 50 g á 213 €

Eine Strategie, die Kosten für 1,3-Dialkylimidazolium-basierte ILs wesentlich zu reduzieren, ist der Aufbau der Imidazoliumstruktur aus Grundchemikalien. Eine Möglichkeit zur Darstellung 1,3-Dialkylimidazolium-basierter ILs stellt dementsprechend die um 1890 von Radziszewski entwickelte Direktsynthese zur Darstellung von Lophin (2,4,5-Triphenyl-1*H*-Imidazol) aus Benzaldehyd, Benzil (Diphenylglyoxal) und Ammoniak dar, wobei als Nebenprodukt lediglich drei Äquivalente Wasser entstehen. <sup>[110]</sup> Diese Reaktion erfüllt daher auch die Ansprüche der Nachhaltigkeit aus heutiger Sicht.

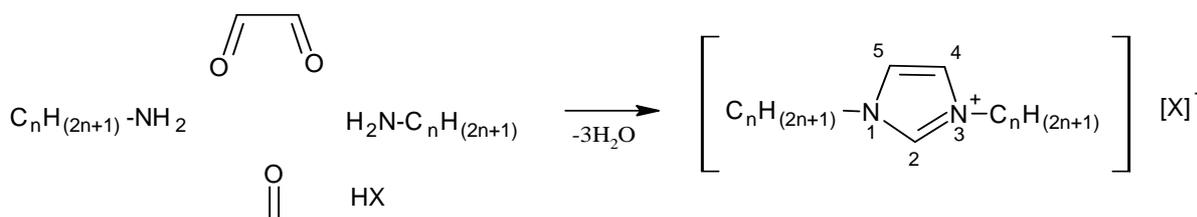
Mit der Radziszewski-Reaktion lassen sich sowohl 1*H*-Imidazol als auch dessen 2,4,5-Derivate als auch 1,3-Dialkylimidazoliumsalze darstellen. Bei der Darstellung von 1*H*-Imidazol und dessen Derivaten bringt man Glyoxal bzw. ein 1,2-Diketon mit zwei äquivalenten trockenem Ammoniak in Alkohol unter Bildung des entsprechenden Diimins zur Reaktion. In der nachfolgenden Umsetzung mit einem Aldehyd (z.B. Formaldehyd) erfolgt der Ringschluss zum Imidazol. <sup>[111]</sup> Zur Darstellung von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen in der modifizierten Radziszewski-Reaktion werden im Unterschied zum obigen Prozess anstatt Ammoniak primäre Amine eingesetzt, welche die Substitution an N<sup>1</sup>- und N<sup>3</sup>- Position des Imidazoliumrings bewirken. Das Säureanion der zugesetzten Säure (HX = Mineral- oder organische Säure) fungiert als Gegenion des 1,3-Dialkylimidazolium-Kations. Über den Mechanismus der Radziszewski-Reaktion mit primären Aminen gibt es in der Literatur nur wenige Angaben. Es wird vermutet, dass die Reaktion über initiale Imin-Bildung mit anschließender Cyclokondensation-Aromatisierung und der begleitenden Abspaltung von

2 mol Wasser verläuft.<sup>[112]</sup> Über den Mechanismus der modifizierten Radziszewski-Reaktion zur Darstellung von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen wurden bisher keine Daten veröffentlicht.

Die Radziszewski-Reaktion (Schema 3.3) wurde in der Gruppe von Arduengo III modifiziert, patentiert<sup>[113]</sup> und für die Synthese von 1,3-disubstituierten Imidazoliumsalzen als Carben-Präkursoren für Katalysatorkomplexe eingesetzt.<sup>[114,115]</sup> Das beschriebene Verfahren arbeitet diskontinuierlich. Durch die Verwendung starker Säuren (z.B. HCl) mit einem pK<sub>s</sub>-Wert < 4 fallen Ammoniumsalze der eingesetzten Säuren als Nebenprodukte an. Zur Abtrennung des durch Einsatz wässrig gelöster Ausgangsstoffe und bei der Reaktion gebildeten Wassers durch azeotrope Destillation wird die Reaktion in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt.

De Souza et al. nutzen die Radziszewski-Reaktion zur Synthese einer statistischen Mischung der hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten [R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>IM][BF<sub>4</sub>] (mit R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Butyl, Methyl) als Medium zur Immobilisierung des Katalysator-Vorläufers RuHCl(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> für die zweiphasige Hydrierung von Nitril-Butadien-Kautschuk.<sup>[116]</sup>

Ren et al. (Covalent Associates Inc.) synthetisieren in einem Einstufen-Prozess halogenfreie, hydrophobe Imidazoliumsalze mit Hilfe der Radziszewski-Reaktion.<sup>[117]</sup> Das Verfahren arbeitet ebenfalls diskontinuierlich. Der Fokus liegt auf hydrophoben ILs, da diese eine separate Produktphase bilden und leicht von der wässrigen Phase abgetrennt werden können.



### Schema 3.3: Modifizierte Radziszewski-Reaktion.

Im Unterschied zur konventionellen IL-Synthese, bei der heterosubstituierte Imidazoliumsalze (1-Alkyl-3-methylimidazoliumsalze, Alkyl > CH<sub>3</sub>) gebildet werden, resultieren aus der modifizierten Radziszewski-Reaktion homosubstituierte (gleicher Substituent an beiden Stickstoffatomen) ILs bzw. bei Einsatz unterschiedlicher Amine (z.B. Ethyl- und Butylamin) statistische Mischungen der nicht selektiv zu erhaltenen möglichen Substitutionsmuster.<sup>[109]</sup> Darüber hinaus erlaubt dieser Syntheseweg die Einführung unterschiedlicher Substituenten an allen Positionen des Imidazoliumrings und die gezielte Variation des Anions durch Einsatz verschiedener Säuren (Essigsäure, HCl, H[BF<sub>4</sub>], etc.), wodurch ein breites Spektrum zur Variation der physiko-chemischen Eigenschaften der ILs für unterschiedliche Anwendungen offensteht und auch halogenid-freie, wasserlösliche ILs zugänglich sind. Durch die Verwendung homologer *n*-Alkylamine (1-Methyl-, 1-Ethyl-, 1-Propylamin etc.) oder Aminosäuren (Glycin, β-Alanin) kann beispielsweise die Substitution am Stickstoffatom variiert und gezielt mit zusätzlichen funktionellen Gruppen ausgestattet werden.<sup>[118,119]</sup> Der Einsatz von Acetaldehyd oder 2,3-Butandiol bzw. Diphenylglyoxal resultiert in Methyl-, Phenylsubstituenten an den Positionen C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup> und C<sup>5</sup> des Imidazolium-Kohlenstoffgerüsts.

Eine systematische Optimierung für technische Anwendungen der Radziszewski-Reaktion zur Darstellung strukturverwandter imidazolium-basierter ILs wurde bisher nicht veröffentlicht.

### 3.4.3 Technische Verfahren zur Darstellung 1,3-Dialkylimidazolium-basierter Ionischer Flüssigkeiten und substituierter Imidazole

Zurzeit existieren nur wenige technische Daten zur konventionellen Herstellung 1,3-Dialkylimidazolium-basierter Ionischer Flüssigkeiten mittels kontinuierlicher Verfahren im technischen Maßstab.

Große Böwing et al. (2005) führten reaktionstechnische Untersuchungen zur Bildung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid [ $C_4MIM$ ]Cl aus Chlorbutan und Methylimidazol zunächst ohne Lösungsmittel in einem kontinuierlichen Rohrreaktor (Edelstahlrohr,  $L = 6$  m,  $d_R = 0,003$  m) durch. Die Reaktionsmischung zeigte ambivalentes Phasenverhalten. Ab einem 8 %igen Umsatz an Methylimidazol bildet sich ein zweiphasiges Reaktionsgemisch, bestehend aus einer „passiven“ IL-reichen und einer „aktiven“ Chlorbutan-reichen Phase, während das Methylimidazol auf beide Phasen verteilt ist. Dies führt dazu, dass der weitere Umsatz der Reaktanten durch Transportprozesse in die aktive Phase limitiert wird. Durch Zusatz von 20 Vol.% Ethanol als Lösungsmittel konnte das Gemisch einphasig gehalten werden. Bei einer Temperatur von  $75^\circ\text{C}$  und einer mittleren Verweilzeit von 12, 24 bzw. 70 h konnten Umsätze an Methylimidazol von 45, 62 bzw.  $98 \pm 1$  % bei isothermer Reaktionsführung realisiert werden. Für eine Produktionsrate von 10 kg IL pro Tag ergibt sich eine Reaktorlänge von 10 m ( $d_R = 0,05$  m) und eine mittlere Verweilzeit von 70 h (entspricht einer Flussrate von  $0,02 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>[96]</sup>

Ein kontinuierlich betriebener beheizbarer Rührkesselreaktor ( $V = 700$  mL) zur konventionellen Synthese von [ $C_6MIM$ ]Cl wurde von Stark et al. (2004) vorgeschlagen.<sup>[120]</sup> Hierzu wird ein Gemisch aus Xylol, Hexylchlorid und 1-Methylimidazol unter Rühren auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzt. Die untere Phase, des sich im Verlauf der Reaktion bildenden Zweiphasen-Gemisches wird dabei kontinuierlich ( $2 \text{ g min}^{-1}$ ) aus der Reaktionsmischung entfernt, während von oben simultan neue Ausgangsstoffe zugeführt werden. Bei einer Reaktionstemperatur von  $130^\circ\text{C}$  konnte innerhalb von 140 Minuten 280 g Produkt erhalten werden (Reaktorkapazität  $120 \text{ g h}^{-1}$ ).

Für den industriellen kg-Maßstab beschreibt die BASF SE die modifizierte Radziszewski-Reaktion zur Darstellung 1,3-Dialkylimidazolium-basierter ILs. In einem Patent wird die kontinuierliche Durchführung der Reaktion in einer Rührkesselkaskade aus zwei Rührkesseln beschrieben.<sup>[121]</sup> Zur Synthese von 1,3-Diethylimidazoliumacetat [ $C_2C_2IM$ ][OAc] wird eine stöchiometrische Mischung aus 8 mol Glyoxal (40 %ig), 8 mol Formaldehyd (40 %ig) und 8 mol Eisessig (Zulauf 1: Insgesamt 2249 g, 8,73 mL/h) mit 16 mol Ethylamin (70 %ig) (Zulauf 2: Insgesamt 1029 g, 5,97 mL/h) im ersten Rührkessel zur Reaktion gebracht. Bei Reaktionstemperaturen von 24, 40 und  $60^\circ\text{C}$  und mittleren Verweilzeiten von 22, 30 und ebenfalls 30 Minuten konnten Ausbeuten an [ $C_2C_2IM$ ][OAc]

von 85, 96 und 79 Mol% erreicht werden. Da die resultierende Reaktionsmischung nach Beendigung der Reaktion im Allgemeinen dunkle Verfärbungen und Reste überschüssiger Säure aufweist, erfolgt zur Aufreinigung eine arbeits- und chemikalienintensive Behandlung mit Oxidationsmitteln (z.B.  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{O}_2$ ) und Natronlauge. Gebildete Natriumsalze werden durch Zugabe von Acetonitril ausgefällt und müssen abgetrennt werden.

Interessanterweise wurde in den letzten Jahren verstärkt die Anwendbarkeit von mikroreaktionstechnischen Verfahren für den ersten Reaktionsschritt der konventionellen Synthese untersucht.<sup>[122-127]</sup> Gonzales et al. (2009) untersuchten die Bildung von 1,3-Dialkylimidazolium-basierten ILs in einem rotierenden Rohr-in-Rohr (*tube-in-tube*) Mikroreaktor. Ein rotierender Zylinder (*rotor*), der in einen stationären zylindrischen Mantel (*stator*) eingefasst ist, erzeugt durch Rotation (max. 12000 Umdrehungen pro Minute) in dem Spalt zwischen Mantel und Rotor einen dünnen, hoch durchmischten Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche des Rotors. Zur Einstellung der Reaktionstemperatur kann sowohl der Rotor als auch der Mantel beheizt werden. Die kontinuierliche Synthese diverser ILs aus 1-Methylimidazol und verschiedenen Alkylierungsreagenzien in äquimolarem Verhältnis bei Temperaturen zwischen 70-180 °C (je nach Reaktivität des Alkylierungsreagenz) ermöglicht Produktionskapazitäten von bis zu 18,3 kg IL pro Tag ( $[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$ ) bei 99 % Umsatz an 1-Methylimidazol.<sup>[122]</sup>

Waterkamp et al. (2007) berichteten die lösungsmittelfreie Synthese von  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Br}$  in einem Wirbel-Mikromischer (*vortex-mixer*) bei 85 °C. Die ausgezeichnete Wärmeabfuhr im Mikroreaktor gestattet die Durchführung der exothermen Alkylierung unter isothermen Bedingungen bei viel höheren Temperaturen als im konventionellen Rührkessel (48 °C). Unter optimierten Bedingungen (85 °C, Flussrate:  $8 \text{ mL min}^{-1}$ , Molverhältnis Brombutan:1-Methylimidazol 1:1) kann eine 25-fache Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute verglichen mit der diskontinuierlichen Reaktionsführung erreicht werden ( $1,27 \text{ kg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  vs.  $0,05 \text{ kg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  in einem 4-L-Reaktor) mit weiterem Optimierungspotential durch Temperatursteigerung. Hieraus resultiert eine Produktionskapazität von 9,3 kg  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Br}$  pro Tag (Reinheit > 99 %).<sup>[123,124]</sup> Eine weitere Studie von Waterkamp et al. (2009) zur Synthese von  $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Br}$  in einem Kapillar-Mikroreaktor mit Blasenströmung (*slug-flow*) ermöglicht eine RZA von bis zu  $51,7 \text{ kg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei gesteigerten Temperaturen (145 °C) und einer mittleren Verweilzeit im Reaktor von 1,3 Minuten.<sup>[125]</sup>

Renken et al. (2007) beschrieben die Nutzung eines mikrostrukturierten Reaktors mit einer spezifischen Produktleistung von  $15,8 \text{ kg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  zur Synthese von  $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ .<sup>[126]</sup> In einer ähnlichen Art und Weise wird die Synthese von  $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$  in einem Röhren-Reaktor vorgeschlagen.<sup>[127]</sup>

Tabelle 3.5 fasst Reaktortypen, Produktionsleistungen sowie Reaktionstemperaturen und Raum-Zeit-Ausbeuten für die kontinuierliche IL-Synthese in Mikroreaktoren zusammen.

**Tabelle 3.5: Reaktortypen, Produktionsleistungen, Reaktionstemperaturen und Raum-Zeit-Ausbeuten für die kontinuierliche IL-Synthese.**

IL	Reaktortyp	T [°C]	RZA [kg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	Kapazität [kg d <sup>-1</sup> ]	Referenz
[C <sub>4</sub> MIM]Cl	kontinuierlicher Rohrreaktor (6 m x 3 mm)	75	0,02	10,0	89
[C <sub>6</sub> MIM]Cl	kontinuierlicher Rührkessel (700 mL)	130	0,17	2,9	113
z.B. [C <sub>4</sub> MIM]Br	rotierender Rohr-in- Rohr Mikroreaktor (Spalt: 0,25- 0,44 mm)	112	4,90	3,2	115
[C <sub>4</sub> MIM]Br	Wirbel- Mikromischer (450 µm Kanalbreite)	85	1,27	9,3	116, 117
[C <sub>4</sub> MIM]Br	Kapillar- Mikroreaktor	145	51,7	-	118
[C <sub>2</sub> MIM][EtSO <sub>4</sub> ]	Raupen- Mikromischer (600 µm x 600 µm)	95	15,8	11,9	119

Es muss festgehalten werden, dass mit den oben beschriebenen kontinuierlichen Synthesen von 1,3-Dialkylimidazolium-basierten ILs im Mikroreaktor unter Anwendung der „konventionellen Methode“ momentan weder Verbesserungen im Hinblick auf eine Kostenreduzierung dieser Verbindungen, noch neue Ansätze zur Etablierung einer Methode zur Darstellung hydrophiler ILs erzielt werden. Potential zur Umsetzung dieser Zielstellung birgt die modifizierte Radziszewski-Reaktion.

Untersuchungen zur modifizierten Radziszewski-Reaktion in mikroreaktionstechnischen Apparaturen unter kontinuierlichen Bedingungen zeigen, dass die Realisierung von solchen als Multikomponenten-Reaktionen (*MCR, multi-component-reaction*)<sup>[128]</sup> bezeichneten Synthesen möglich ist. So untersuchten Acke et al. (2006) die Optimierung der Synthese von tri- und tetrasubstituierten Imidazolen aus Benzil, Isobutyraldehyd (2-Methylpropanal), Benzylamin und Ammoniumacetat in einem Mikroreaktorsystem in unterschiedlichen Lösungsmitteln, bei unterschiedlichen Temperaturen sowie Reaktantenverhältnissen.<sup>[112]</sup> Als Mikroreaktorsystem dient eine Anlage (CYTOS-System),<sup>[129]</sup> bestehend aus einem Mikroreaktor mit Kanalbreiten im Submillimeter-Bereich (ca. 100 µm) und einer Verweilzeit-Einheit (*RTU, residence-time-unit*). Das Gesamtvolumen des Systems betrug 47 mL ( $V_{\text{Mikroreaktor}} = 2 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{RTU}} = 45 \text{ mL}$ ). Die Reaktanten wurden paarweise miteinander vermischt und jeweils aus zwei separaten Behältern in äquivalenten Flussraten dem Mikroreaktor zugeführt, wo sie für eine bestimmte Zeit zur Reaktion gebracht wurden. Die besten Reaktionsbedingungen für die Synthese tetrasubstituierter Imidazole wurden in einem

Lösungsmittelgemisch aus N-Methyl-2-pyrrolidon/n-Butanol bei 120 °C, 118 Minuten mittlerer Verweilzeit (Flussrate 0,4 mL min<sup>-1</sup>) erhalten. Das Reaktantenverhältnis betrug 1:1:1:1,2:10 für  $\alpha$ -Diketon, Aldehyd, Ammoniumacetat, primäres Amin und Essigsäure bei einer Konzentration von 0,5 mol L<sup>-1</sup> für das  $\alpha$ -Diketon (z.B. 78% Ausbeute für 1-Benzyl-2-isopropyl-4,5-diphenyl-1*H*-imidazol aus Benzil, 2-Methylpropanal, Ammoniumacetat und Benzylamin). Der Mikroreaktor fördert 0,05 mol Benzil in 8 Stunden und 20 Minuten mit der beschriebenen Ausbeute von 78 %. Die Ausbeuten für weitere Produkte liegen im Bereich zwischen 18-78 %. Reaktionstechnische Größen wie Raum-Zeit-Ausbeuten und/oder Kapazitäten werden von den Autoren nicht angegeben. Ein von den Autoren durchgeführter Vergleich der kontinuierlichen Synthese tetrasubstituierter Imidazole im Mikroreaktor mit der diskontinuierlichen Synthese im Laborkolben deutet auf Vorteile der kontinuierlichen Reaktionsführung hin. So werden in der Batch-Reaktion unter stöchiometrisch identischen Bedingungen nach 2 Stunden 65 % Umsatz an Benzil erreicht, während im Mikroreaktor nach 118 Minuten ein Umsatz an Benzil von 79 % beobachtet wird.

## 4 Experimenteller Aufbau und Auswertung

### 4.1 Bildung von Eisenthiocyanat in T-förmigen Mikromischern (Experiment 1)

Ausgehend von den theoretischen Grundlagen lernen die Studierenden am Beispiel eines T-Mischers den Einfluss der wichtigsten technologischen Parameter auf den Ablauf eines durch den Stofftransport limitierten Reaktionsprozesses kennen.<sup>[57]</sup> Die Untersuchung der T-förmigen Mikromischer hinsichtlich Mischcharakteristik, Energieeintrag (Energiedissipation), Mischzeitverhalten und Mischeffizienz erfolgt mittels einer Farbreaktion bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen (Re-Zahl). Dazu werden dem Mischelement Kaliumthiocyanat (KSCN) und Eisen(III)-ammoniumsulfat-Dodecahydrat ( $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), welche unter Bildung des hydratisierten, roten Eisentrithiocyanatkomplexes  $[(\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3)]$  reagieren, im Flussraten-Verhältnis 1:1 zugeführt. Der Fortschritt dieser schnellen Farbreaktion wird einzig durch den Stoffübergang der Edukte im Mischkanal limitiert. Je nach Re-Zahl werden unterschiedliche Strömungsmuster (Verwirbelungsmuster) an der geometrischen Umlenkung durchlaufen, die sich in unterschiedlichem Maß auf die Mischgüte und die zeitliche und energetische Effizienz der Vermischung auswirken.

Die quantitative Bestimmung der Mischgüte wird durch die Erfassung der roten Farbpixel an unterschiedlichen Positionen des Mischkanals in Relation zum ungefärbten Reaktorhintergrund mittels eines kameragekoppelten Lichtmikroskops und einer entsprechenden Software am Computer ermittelt und ausgewertet. Die resultierende Rotfärbung bietet einen hinreichend hohen Kontrast zum grauen Kanalhintergrund.

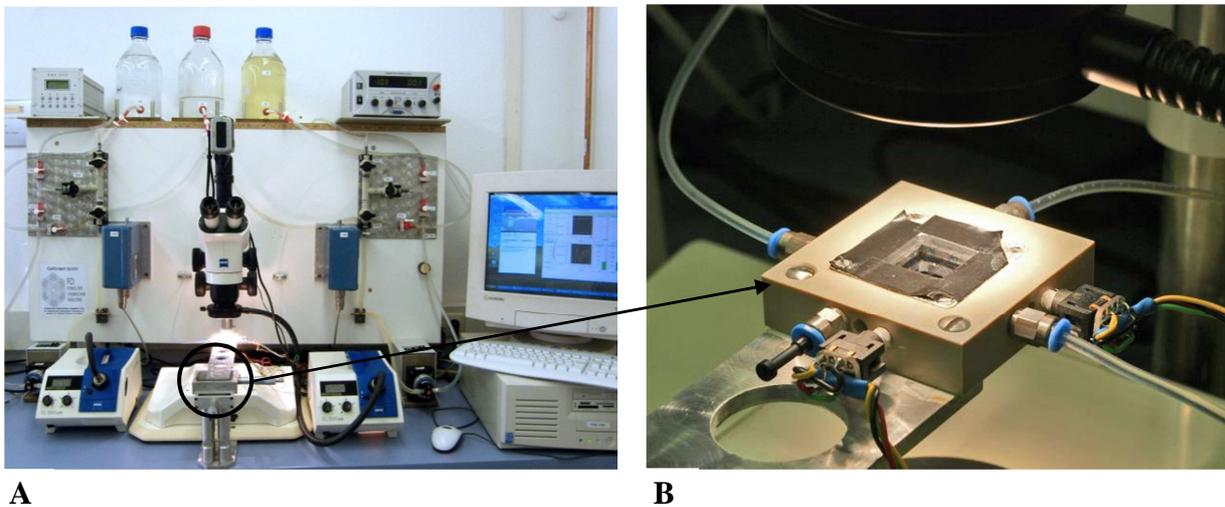
Zur Bestimmung des Energieeintrags in die Reaktorströmung wird der statische Druck mittels Drucksensoren zu Beginn und am Ende des Mischkanals gemessen. Der Mikromischer ist für die Druckmessung mit Kanalabführungen senkrecht zum Mischkanal ausgestattet und erlaubt somit die direkte Druckverlustbestimmung ohne rechnerische Korrekturen über das Bauteil.

Die Beurteilung des zeitlichen Fortschritts der Vermischung bei laminarer Durchströmung wird durch Berechnung der dimensionslosen Fourier-Zahl charakterisiert. Hierfür wird das Verhältnis der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit  $\tau_H$  mit der Zeitkonstante der Diffusion (diffusive Mischzeit,  $\tau_D$ ) ermittelt. Die Berechnung der Mischzeit für Mikrovermischung bei auftretender Sekundärströmung wird mit Ansätzen des Engulfment-Models von Bourne (2003) bestimmt.<sup>[130]</sup> Aus der resultierenden Mikromischzeit  $t_M$  wird unter Berücksichtigung der Flussrate die Mischzonenlänge  $l_M$  abgeleitet. Diese Größen dienen unter weitere Berücksichtigung des Druckverlustes (Energiedissipation) in der Wirbelzone zur Bestimmung einer Kennzahl zum Vergleich der Effizienz unterschiedlicher T-Mischer (Mischer-Effizienz ME).

### 4.1.1 Experimenteller Aufbau

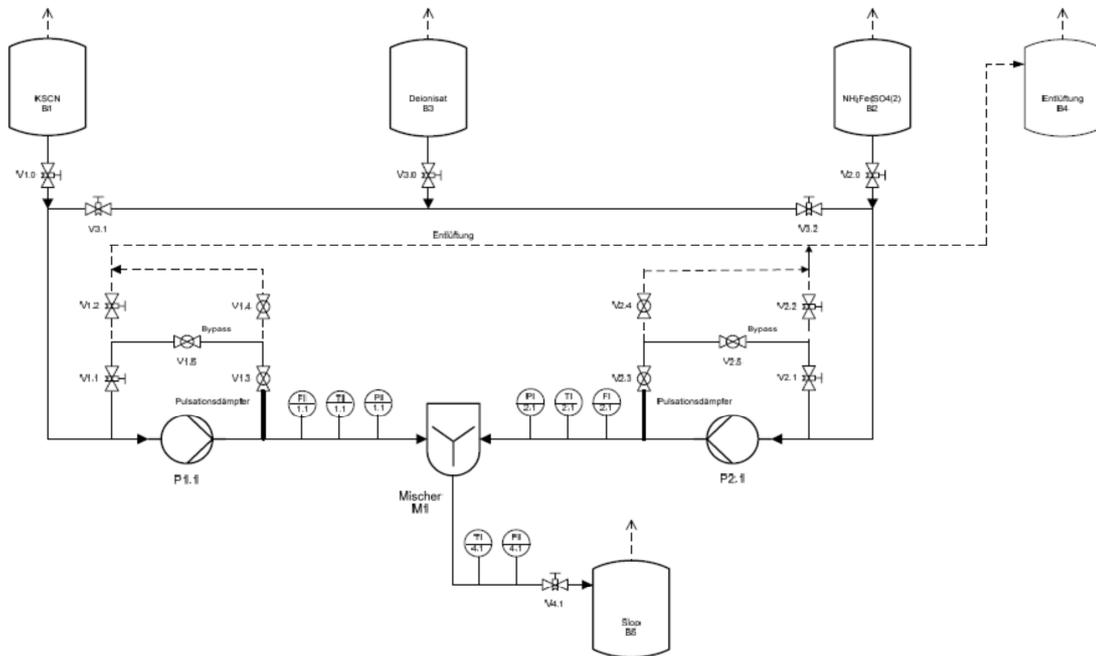
Abbildung 4.1 zeigt den Versuchsstand zu Experiment 1 in seiner Gesamtheit und als Ausschnitt den Mikroreaktor mit Einhausung. In Abbildung 4.1A ist mittig das Stereomikroskop mit aufgesetzter Videokamera zur Beobachtung des darunter montierten T-Mischers in einer Einhausung zu sehen. Abbildung 4.1B zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des T-Mischers.

Zur Fluidversorgung befinden sich in der Versuchsanlage oben mittig drei Vorratsgefäße (von links:  $0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KSCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O aq. dest.}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ ). Mittels Taumelkolbenpumpen werden die Fluide (Reaktanten zur Reaktion; Wasser zum Spülen) über Fluidverbinder dem Mikromischer mit definierten Flussraten und konstantem Flussratenverhältnis zugeführt.



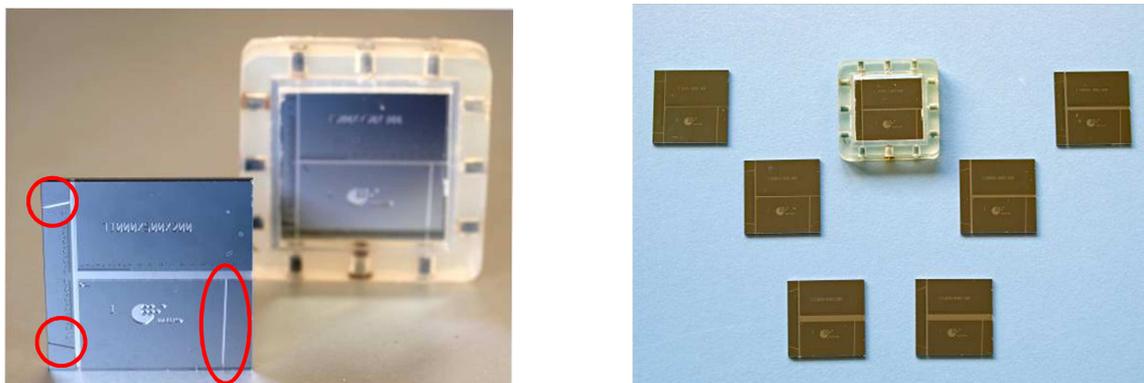
**Abbildung 4.1:** A Versuchstand; B Ausschnitt des Mikromischers mit Einhausung, Fluidzuführung und -abführung sowie Drucksensoren.

Jeweils den Pumpen nachgeschaltet wird mittels thermischen Flussratensensoren die Flussrate der jeweiligen Edukte gemessen und an eine Ausgabeeinheit (Abbildung 4.1A oben links) sowie den Computer übermittelt. Alle aufgezeichneten Daten, Flussraten, Drücke und Werte der Mischgüte werden ebenso an den Computer übermittelt. Weitere sichtbare Fluidverbinder dienen der Entlüftung und Spülung der Anlage. Nachdem der T-Mischer durchflossen wurde, wird das Fluid in einem Sammelbehälter aufgefangen (nicht abgebildet). In Abbildung 4.1B sind zusätzlich zu den Schlauchverbindungen zur Fluidversorgung des T-Mischers zwei Drucksensoren (Messbereich 0-5 bar) zu erkennen, die den statischen Druck zu Beginn und am Ende des Mischkanals senkrecht zur Strömungsrichtung messen. Aus den Druckverlustwerten wird die Berechnung der Energiedissipation über den Mischkanal und weiterer verwandter Größen durchgeführt. Die technische Spezifikation der Bauteile und Komponenten ist im Anhang beschrieben. Die folgende Abbildung 4.2 zeigt das Verfahrensfließschema zur Versuchsanlage:



**Abbildung 4.2: Verfahrensschema der Versuchsanlage.**

Die T-förmigen Mikromischer (IMTEK Freiburg) bestehen jeweils aus einem Silizium-wafer in den mittels Trockenätzverfahren - DRIE (*deep reactive ion etching*) Kanäle eines bestimmten Aspektverhältnisses (Verhältnis Kanalhöhe zu Kanalbreite) eingätzt wurden. Mit diesem Verfahren können durch anisotropes Ätzen Aspektverhältnisse > 1 realisiert werden, d.h., Mischkanäle, welche eine höhere Tiefe als Breite aufweisen.



**Abbildung 4.3: T-Mischer (markiert: Druckmesskanäle).**

Zur fluidischen Abdichtung sind die wafer mit einer transparenten Pyrexglasscheibe anodisch gebondet. Hierdurch können im Mikroreaktor statische Drücke bis zu 10 bar realisiert werden. Abbildung 4.3 zeigt T-Mischer mit verschiedenen Kanalabmessungen sowie die Einbettung in eine Silikoneinhausung zum Schutz gegen Zug- und Druckspannungen bei der Montage. Rot markiert sind Druckmesskanäle zur Messung des statischen Drucks senkrecht zur Strömungsrichtung.

Untersucht werden Mikromischer mit den folgenden Abmessungen (Tabelle 4.1).

**Tabelle 4.1: Abmessungen und Aspektverhältnisse der untersuchten T-Mischer.**

Mischer [ $b_M \times b_E \times h_K$ ]	Höhe Mischkanal [ $\mu\text{m}$ ]	Breite Mischkanal [ $\mu\text{m}$ ]	Aspektverhältnis [-]
500x250x300	300	500	1:1,6
1000x500x300	300	1000	1:3,3
1600x400x300	300	1600	1:5,3

$b_M$ : Breite Mischkanal;  $b_E$ : Breite Einlasskanäle;  $h_K$ : Höhe der Kanäle

## 4.1.2 Versuchsauswertung

### Mischgüte im Mischkanal

Zur Bestimmung der Mischgüte im Mischkanal des T-Mischer wird der flächenmäßig gebildete Anteil des rot gefärbten Eisenthiocyanats gegenüber einer definierten Bezugsfläche an variablen Positionen im Mischkanal mittels einer speziellen Java-basierten Farbauswertungssoftware (Mikroreaktortechnik 1.0) ermittelt (optische Farbwertbestimmung). Der rote Eisentrithiocyanat-Komplex wurde in Arbeiten von Hessel et al. (2003) in ähnlicher Weise zur Beurteilung des Flussverhaltens in mikrostrukturierten Bauteilen eingesetzt. <sup>[131]</sup> Die rote Farbe des Eisenthiocyanats beruht auf Ladungsübergängen (*charge-transfer*) vom Ligand zum Metall (Ligand $\rightarrow$ Metall-CT-Übergänge), welche im Bereich des sichtbaren Lichts liegen (460 nm) und somit optisch detektiert werden kann.

Die Software erhält Daten zu der entsprechenden Farbverteilung im Mischkanal über die Informationen des CCD-Fotosensors (*charge coupled device*) von der an das Mikroskop gekoppelten Videokamera. Dabei werden bedingt durch die Methode der Auflichtmikroskopie oberflächennahe Fluidschichten in die Farbauswertung einbezogen. Die Software gestattet damit die Zählung der Farbpixel an der Oberfläche eines Sichtfensters des transparenten Mischkanals, die vorher als „gefärbt“ (kalibriert) definiert wurden.

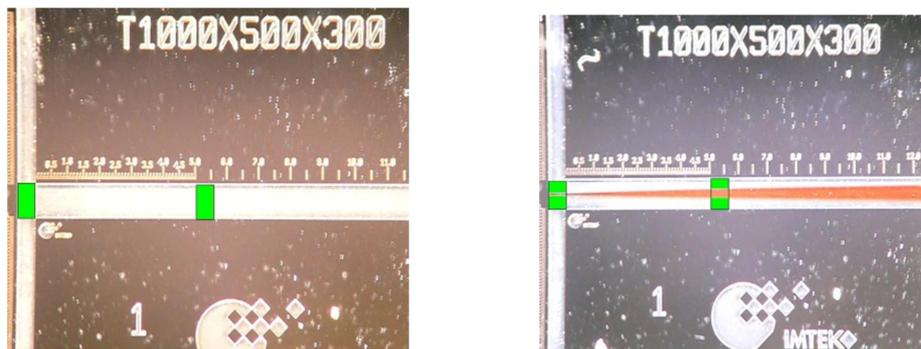
Der Anteil des rot gefärbten Produkts im Mischkanal wird durch „Anlernen“ der Kanalhintergrundfarbe (RGB-Wert des Mischkanalhintergrundes) und Bildung eines Farb- und Flächen-Referenzwerts, auf den die Farbveränderung bezogen werden kann (Normierung) ermittelt. Die Bildung des Quotienten aus der Summe der angefärbten Pixel ( $n_{\text{angefärbte Pixel}}$ ) zur Summe aller „angelernten“ Pixel im Bezugselement ( $n_{\text{Pixel}}$ ) ermöglicht die Ermittlung des relativen Reaktionsvolumens  $V_R$ . Die Bestimmung des relativen Reaktionsvolumens wird in der Annahme durchgeführt, dass das durch die Fläche markierte Kanal-Element ein Volumenelement mit homogener Konzentrationsverteilung bildet.

$$V_R = \frac{\sum n_{\text{angefärbte Pixel}}}{\sum n_{\text{Pixel}}} \quad (4.1)$$

Der Vorgang zur grafischen Ermittlung der Referenz- und Farbwerte ist in der folgenden Abbildung 4.4 visualisiert. Im Praktikumsversuch erfolgt die Mischgütemessung zweckmäßig

über den gesamten Querschnitt des Mischkanals. In der linken Abbildung ist der Prozess des „Anlernens“ der Kanalhintergrundfarbe an einer Position im wassergefüllten Mischkanal in einer festgelegten Bezugsfläche (grüner Kasten) zu erkennen. Das Bezugselement kann variabel an verschiedene Positionen des 14 mm langen Mischkanals verschoben werden (z.B. Beginn des Mischkanals; Mitte des Mischkanals). Der Wert des relativen Reaktionsvolumens beträgt vor Beginn der Reaktion 1,0 bzw. 100 % („leerer Kanal“), da in diesem Fall die Summe der angefärbten, kalibrierten Pixel identisch mit der Summe aller Pixel im Bezugselement ist.

Erfolgt eine Farbwertveränderung im Mischkanal (rote Farbe im rechten Bild der Abbildung 4.4), wird diese Farbwertveränderung als flächenmäßiger Rotanteil erfasst, da sich der neue Farbwert von der zuvor „angelernten“ Farbe unterscheidet und von der Software nicht mehr als gefärbt erkannt wird. Der Wert des zuvor detektierten Reaktionsvolumens wird um den rot gefärbten Flächenanteil im festgelegten Bezugselement reduziert. Bei einer homogenen  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Durchmischung im Mischkanal ergibt sich somit ein relatives Reaktionsvolumen von Null.



**Abbildung 4.4:** Links: angelernte Pixel (Kanalhintergrund) im Bezugselement (grün); Rechts: gefärbte Pixel (rot) bei anteiliger Farbveränderung im Bezugselement.

In realen Prozessen handelt es sich bei den Pixelwerten des grauen Kanalhintergrundes und des roten gefärbten Reaktionsprodukts um eine Verteilung von Farbinformationen. Daher wird durch die Software der Mittelwert ( $m_{\text{RGB}}$ ) aus der Pixelwerteverteilung ( $c_{\text{RGB}}$ ;  $c = \text{color}$ ) gebildet und dazu die Standardabweichung  $\sigma$ , d.h., die Streuung der Pixelwerte um den Mittelwert berechnet. Der Verteilung der streuenden Farbpixelwerte liegt eine Gauß-Verteilung (Normalverteilung,  $N(\mu, \sigma^2)$ ) zugrunde.

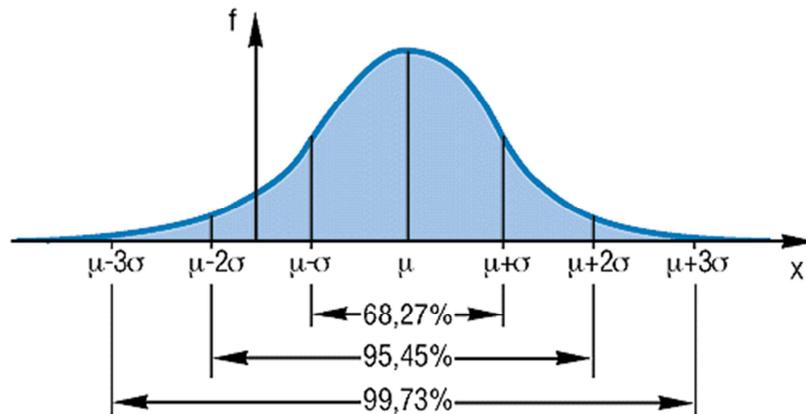
—

Mit den jeweiligen Farbwerten im R-, G-, B-Kanal.

\_\_\_\_\_

—

In der Auswertungssoftware kann als einzig freier Parameter der Wert des Vielfachen der Standardabweichung variiert werden. Dieser Wert ist auf 4,0 voreingestellt. Aus der Mathematik zur Standardnormalverteilung ( $N(0, 1)$ ) ist bekannt, dass ein Vielfaches der Standardabweichung von 3,0 bereits  $> 99,7\%$  aller Verteilungswerte in einer Standardnormalverteilung einschließt (Abbildung 4.5).



**Abbildung 4.5: Standardnormalverteilung ( $N(0, 1)$ ).**

Durch die Variation des Vielfachen der Standardabweichung kann die Farbwertermittlung verfeinert werden. Durch Verringerung des Wertes des Vielfachen der Standardabweichung von 4,0 auf beispielsweise 2,0 (95,45 % aller Farbwerte) kann eine empfindlichere Detektion von bereits nicht mehr mit dem Referenzwert gefärbten Pixeln erreicht werden, weil hierdurch der Streubereich der angelernten Hintergrundfarbe zugunsten des Detektionsbereichs der roten Farbpixel verringert wird.

Aus dem ermittelten relativen Reaktionsvolumen  $V_R$  wird durch folgende Transformation die prozentuale Mischgüte berechnet.

Zwei Grenzfälle lassen sich unterscheiden:

- $M = 1$  ( $V_R = 0$ ) im Falle einer vollständigen Ausfüllung des Mischkanals mit  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ .
- $M = 0$  ( $V_R = 1$ ) im Falle des Nicht-Vorhandenseins von  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  (vollständige Segregation) im Mischkanal.

Die Ermittlung des relativen Reaktionsvolumens im Mikroreaktor gestattet im  $M = f(\text{Re})$  Diagramm 1. die Beurteilung des Mischgüteverlaufs an einer entsprechenden Stelle des Mischkanals bei variierenden Strömungsgeschwindigkeiten bzw. Re-Zahlen und Strömungsregimen und 2. die Messung der Mischgüte an unterschiedlichen Positionen des Mischkanals bei konstanten Strömungsgeschwindigkeiten bzw. Re-Zahlen. Das visuelle Gegenstück zur quantitativen Mischgütermittlung sind fotografische Dokumentationen der

jeweiligen qualitativen Mischcharakteristik.

### Mikrofluidik

Die benötigte Länge zur Ausbildung einer voll entwickelten Laminarströmung beim Eintritt in eine Strömungsgeometrie wird wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben als Einlaufzone bezeichnet. Die Einlaufzonenlänge kann durch die Langhaar-Gleichung berechnet werden und kennzeichnet die Strecke, nach der die Geschwindigkeit in der Mitte des Mischkanals 99 % der voll entwickelten Laminarströmung (Hagen-Poiseuille-Strömung) erreicht hat. <sup>[83]</sup>

$$l_{\text{Einlauf}} \leq 0,06 \operatorname{Re} d_h \quad [\text{m}] \quad (4.5)$$

Zur Charakterisierung des Strömungszustandes wird die dimensionslose Re-Zahl herangezogen. Die Re-Zahl beschreibt das Kräfteverhältnis in Strömungen als Quotient aus der Trägheits- (mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $w_m$ , Dichte  $\rho$ ) zur Reibungskraft (dynamische- oder kinematische Viskosität). Mit  $d_h$  wird der hydraulische Durchmesser der Strömungsstruktur bezeichnet. Auf dieser Grundlage kann eine Einteilung von Strömungen in laminar und turbulent erfolgen. Der Strömungsumschlag erfolgt bei makroskopischen Rohrdurchmessern ab einer kritischen Reynolds-Zahl  $\operatorname{Re}_{\text{krit}}$  von  $> 2300$ . <sup>[132]</sup>

$$\operatorname{Re} = \frac{\rho w_m d_h}{\eta} = \frac{w_m d_h}{\nu} \quad (4.6)$$

Mit  $w_m$  wird die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor beschrieben, welche sich als Quotient aus der Flussrate und der Querschnittsfläche  $A$  des Mischkanals ergibt:

$$w_m = \frac{\dot{V}}{A} \quad [\text{m s}^{-1}] \quad (4.7)$$

Bei quadratischen Querschnitten der Strömungskanäle wird als Kanaldurchmesser der hydraulische Durchmesser  $d_h$ , als Verhältnis aus Kanalfläche  $A$  zum Kanalumfang  $U$ , definiert.

$$d_h = \frac{4A}{U} = \frac{4(b h)}{2(b + h)} = \frac{2(b h)}{b + h} \quad [\text{m}] \quad (4.8)$$

Dieser kann aus dem Kräftegleichgewicht von Druck zu Reibungskräften (Schubspannungen), welche bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit (gleichförmige Beschleunigung) auf die Mantelfläche des Fluidkörpers wirken, hergeleitet werden. <sup>[133]</sup>

### Energieeintrag

Der Strömungs-Druckverlust ist proportional zum Energieeintrag in die Strömung und bestimmt damit die Stärke der induzierten Verwirbelungen und die Energiedissipation  $\varepsilon$ . Die Höhe der spezifischen Energiedissipation kann aus dem gemessenen Strömungs-Druckverlust  $\Delta p$  über den T-förmigen Mikroreaktor, der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $w_m$  und der Kanallänge  $l_K$ , auf der Dissipation auftritt, bestimmt werden. Aus der Höhe der Energiedissipation können somit Rückschlüsse über den Grad der Quervermischung in der

Strömung gezogen werden, da höhere Strömungs-Druckverluste mit dem verstärkten Aufbau von sekundären Wirbelstrukturen einhergehen. Die Höhe des Druckverlustes ermöglicht allerdings keine direkten Rückschlüsse über die Güte der Vermischung im Reaktor. Eine Bedingung dafür ist, dass die induzierte Verwirbelung beim Überschreiten der kritischen Re-Zahl verstärkt Geschwindigkeitskomponenten quer zur Strömungsrichtung erzeugt, die effektiv zur Vermischung der Reaktanten beitragen.

$$\varepsilon = \frac{\Delta p \dot{V}}{m_K} = \frac{\Delta p \dot{V}}{\rho V_K} = \frac{\Delta p w_m}{\rho l_K} \quad [\text{W kg}^{-1}] \quad (4.9)$$

Typische Werte für die Energiedissipation in gut gerührten Kesseln liegen in der Größenordnung von  $10 \text{ W kg}^{-1}$ , während die Energiedissipation in Mikroreaktoren mehr als  $1000 \text{ W kg}^{-1}$  betragen kann.<sup>[9]</sup>

Analog zur Rührerleistung wird die Berechnung der Mischerleistung  $P$  zugänglich, die zum Vergleich der Leistung unterschiedlicher Mischer herangezogen werden kann.<sup>[57]</sup>

$$P = \Delta p \dot{V} \quad [\text{W}] \quad (4.10)$$

### Mischzeitverhalten, Verweilzeitverhalten

Um Aussagen über das Misch- bzw. Verweilzeitverhalten bei laminarer Strömung im Mikroreaktor zu treffen, werden zwei charakteristische Zeitskalen zu einer dimensionslosen Kennzahl in Beziehung gesetzt und anhand ihrer Ausprägung bewertet. Dies sind die hydrodynamische Verweilzeit  $\tau_H$  der Moleküle im Reaktor sowie die in Abschnitt 3.3.3 beschriebene diffusive Mischzeit  $\tau_D$  quer zur Hauptströmungsrichtung. In wässrigen Medien (Viskosität von Wasser  $1,00361 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[134]</sup> wird ein typischer Diffusionskoeffizient  $D_M$  von  $10^{-9}$ - $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  zugrunde gelegt.<sup>[135,136]</sup> Die Vermischung wird zweckmäßig mit dem Ziel einer homogenen Vermischung über den gesamten Querschnitt am Ende des Reaktors untersucht ( $b = 250$ - $800 \text{ } \mu\text{m}$  bei den hier untersuchten Mikromischern). Die hydrodynamische Verweilzeit  $\tau_H$  ergibt sich als Quotient aus der Kanallänge  $l_K$  und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $w_m$  bzw. des Kanalvolumens  $V$  und des Volumenstroms  $\dot{V}$  innerhalb des betrachteten Kanalvolumens.

$$\tau_H = \frac{l_K}{w_m} = \frac{V}{\dot{V}} \quad [\text{s}] \quad (4.11)$$

Das Verhältnis dieser beiden Zeitskalen wird durch die dimensionslose Fourier-Zahl (Fo-Zahl) wiedergegeben.<sup>[137]</sup>

$$Fo = \frac{\tau_H}{\tau_D} \quad (4.12)$$

Die Fo-Zahl gestattet lediglich eine Abschätzung des Fortschritts des Mischprozesses bei strikt laminarer Durchströmung des Reaktors. Beträgt die Fo-Zahl  $> 1$  kann von einer homogenen Vermischung des Reaktionsprodukts durch Diffusion am Reaktorende

ausgegangen werden, weil die Moleküle lang genug im Mischkanal verweilen um durch radiale Diffusion die vollständige Kanalbreite bis zum Reaktorende auszufüllen (homogene Quervermischung). Dies bewirkt eine Fokussierung der Verweilzeitverteilung und man erhält annähernd die Verweilzeitsummenkurve des idealen Strömungsrohres.<sup>[137]</sup> Bei Fo-Zahlen  $< 1$  verläuft die radiale Vermischung bis zum Reaktorende zu langsam, die hydrodynamische Verweilzeit ist zu gering bzw. die Kanalbreite zu groß um eine vollständige Vermischung durch Diffusion bis zum Kanalende zu gewährleisten. Die Produktverteilung über den Kanalquerschnitt ist damit unvollständig, da die Edukte am Ende des Mischkanals stets segregiert vorliegen. Die Verweilzeitverteilung ist breiter als im obigen Fall und nähert sich mit sinkender Fo-Zahl der Verweilzeitverteilung des laminar durchströmten Rohrreaktors an.<sup>[137]</sup>

Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit sinkt die hydrodynamische Verweilzeit und somit die Fo-Zahl und die Ausbildung sekundärer Strömungsphänomene wird induziert. Dadurch wird die Mischzeit im Mischkanal nach Aufbrechen der Wirbelsymmetrie stark verkürzt. Die Gegenüberstellung der gemessenen Mischgüte in den untersuchten T-Mischern bei der entsprechenden hydrodynamischen Verweilzeit gestattet eine Identifizierung der Re-Zahl, ab der die Wirbelbildung an der geometrischen Umlenkung effektiv in Quervermischung umgesetzt wird. Dass im Engulfment-Regime in einem als Mischzone bezeichneten Bereich hinter der Umlenkung Energie zunehmend effektiver in Quervermischung dissipiert wird, konnte von Stemich (2006) durch Simulation bestätigt werden.<sup>[138]</sup> Durch orts aufgelöste Druckverläufe wird sichtbar, dass der größte Teil der Energiedissipation in einer von der Re-Zahl abhängigen Wirbelzone hinter der Umlenkung erfolgt und nach Passieren der Wirbelzone nur noch geringe Druckverluste generiert werden. Bei kleinen Fo-Zahlen ( $< 0,01$ ) im Engulfment-Strömungsbereich, in denen ein Großteil der dissipierten Energie in Querströmung umgesetzt wird, kann von einer geringeren Verbreiterung des Konzentrationsprofils durch Unterdrückung axialer Dispersion (enge Verweilzeitverteilung) ausgegangen werden.

Das Engulfment-Modell nach Bourne<sup>[130]</sup> beschreibt turbulente Mikrovermischung auf Grundlage der Bildung von kleinsten energetischen Wirbeln, welche umgebendes Fluid ansaugen (*engulf*). Wirbelbildung wird als Einrollen von Fluidmasse unterschiedlicher Relativgeschwindigkeit beschrieben. Die Wirbelauslöschung geschieht durch innerfluidische Reibung in einer Abbau-Kaskade zu immer kleineren Wirbeln (Dissipationsbereich). Nach diesem Modell kann die Zeit für die Vermischung (*engulfment-time of vortices*) auf den kleinsten Längenskalen bei turbulenter Strömung mit der sogenannten Kolmogorov-Zeit beschrieben werden.<sup>[139]</sup> In der Theorie wird davon ausgegangen, dass die betrachteten Zeit- und Längenskalen in turbulenten Strömungen unabhängig von der geometrischen Ausdehnung, auf der sie auftreten, identisch sind und nur von  $\nu$  und  $\epsilon$  abhängen. Dabei ist  $\nu$  die kinematische Viskosität des Fluids und  $\epsilon$  die in den Mischkanal dissipierte spezifische Leistung.  $C_m$  ist eine empirisch bestimmte Konstante und nimmt je nach Reaktor-Geometrie und Flusscharakteristik Werte von 17 bis 25 an.<sup>[9]</sup>

$$t_E = C_m \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ [s]} \quad (4.13)$$

Ein Fluid, das konvektiv in die Wirbel eintritt, wird im Inneren durch Diffusion vermischt. Die Längenskala  $x$  der gebildeten kleinsten Wirbel wird durch die Kolmogorov-Längenskala beschrieben.<sup>[139]</sup> Die Größe der kleinsten Wirbelstrukturen wird wiederum nur durch die kinematische Viskosität  $\nu$  des Fluids und die in den Kanal dissipierte spezifische Leistung  $\varepsilon$  bestimmt.

$$x = \left( \frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \text{ [m]} \quad (4.14)$$

Die Längenskala für diffusive Vermischung in Korrelation mit der Zeitskala in kleinsten Wirbeln ist durch die Einstein-Gleichung gegeben ( $x^2 \sim 2D_M t$ ). Die Kombination der beiden Längenskalen ergibt die zeitliche Größenordnung  $t_M$  für konvektiv-diffusive Mikrovermischung in kleinsten Wirbeln in Mikrokanälen bei überlagerter Sekundärströmung (Engulfment-Regime).<sup>[18]</sup>

$$t_M = \frac{C_m}{2D_M} \left( \frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ [s]} \quad (4.15)$$

Die Effizienz eines T-Mischers kann anhand einer dimensionslosen Kennzahl, der sogenannten Mischereffizienz ME ermittelt werden. Ein T-Mischer arbeitet umso effizienter (hohe Selektivität und Produktausbeute) je höher die Masse-Flussrate in Relation zur Mischzeit  $t_m$  und dem gemessenen Druckverlust  $\Delta p$  ist. Bei der Bestimmung wird des Weiteren die Viskosität des Fluids und die Geometrie der Kanäle berücksichtigt (siehe Abschnitt 5.1.3 Beurteilung der Mischereffizienz).

Die Mischer-Charakterisierung und der Vergleich unterschiedlicher Mischer erfolgt nach den oben beschriebenen mathematisch-physikalischen Grundlagen durch die Beurteilung:

- der Strömungsphänomene und Mischcharakteristik und der daraus resultierenden Mischgüte.
- des Energieeintrags (Energiedissipation), bestimmt durch den Druckverlust über das mikrostrukturierte Bauteil.
- das Mischzeitverhalten, charakterisiert durch die Fo-Zahl bei Laminarströmung und die Zeit für Mikrovermischung bei überlagerter Sekundärströmung.
- der Mischereffizienz ME.

## 4.2 Bildung von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat mittels Direktsynthese im Mikroreaktor (Experiment 2)

Im zweiten mikroreaktionstechnischen Experiment lernen die Studierenden das Auslegen, Berechnen und Durchführen einer kontinuierlichen Mehrstufen-Synthese zur Herstellung eines Produkts mit technisch relevanten Anwendungsmöglichkeiten in mikro- bzw. millistrukturierten Bauteilen an der MiMiLe-Versuchsplattform. Mit der modifizierten Radziszewski-Reaktion wird die Synthese der imidazolium-basierten Ionischen Flüssigkeit 1,3-Dibutylimidazoliumacetat  $[C_4C_4IM][OAc]$  aus *n*-Butylamin ( $C_4H_9-NH_2$ ), Formaldehyd (HCHO), Glyoxal ( $C_2H_2O_2$ ) und Essigsäure (HOAc) in zwei hintereinandergeschalteten Reaktionsstufen bei unterschiedlichen Gesamtflussraten durchgeführt<sup>[118]</sup> und die Auswirkung der mittleren Verweilzeit auf die Reaktionsausbeute untersucht. Die bei der Synthese zu verwendenden Flussraten und Mengen der jeweiligen Reaktanten müssen zuvor durch die Studierenden berechnet werden.

Der Vergleich der Reaktionsparameter (Reaktionszeit, Temperaturführung, Raum-Zeit-Ausbeute) bei der modifizierten Radziszewski-Reaktion in kontinuierlicher und diskontinuierlicher Verfahrensweise (Laborkolben) wird durch Bereitstellung von Reaktionsdaten zum diskontinuierlichen Prozess möglich. Nach der Versuchsauswertung sollen die Vorteile der Reaktionsführung im Mikroreaktor hinsichtlich Reaktionszeit und Temperaturführung als Resultat einer besserten Mischeffizienz in miniaturisierten Bauteilen durch Erhöhung des Stoff- und Wärmeübergangs deutlich werden.

### 4.2.1 Experimenteller Aufbau

Der Versuchsstand zur Synthese der Ionischen Flüssigkeit sowie die Anlagenkomponenten sind in Abschnitt 3.2.3 beschrieben und dargestellt. Die folgende Abbildung 4.6 zeigt das Verfahrensfliesschema.

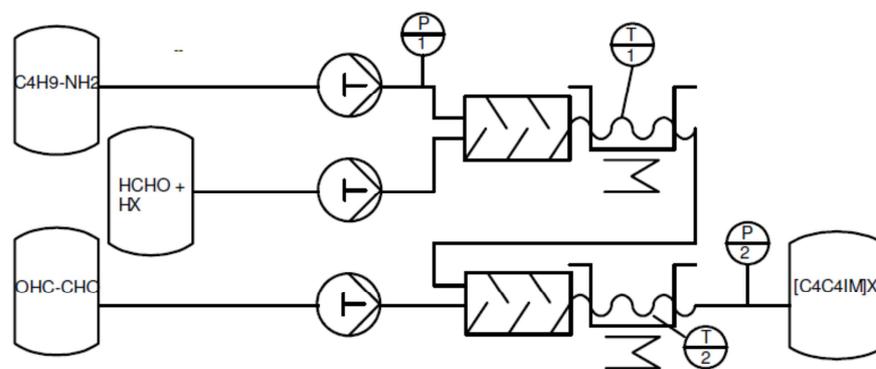
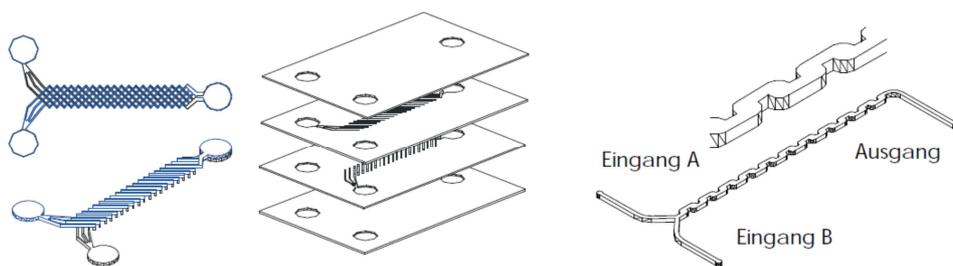


Abbildung 4.6: Verfahrensschema der MiMiLe-Versuchsanlage.

Zur Durchführung der Synthese werden die Ausgangsstoffe über drei unabhängige Doppelspritzenmodule pulsationsarm im stöchiometrischen Stoffmengenverhältnis mit einem Säureüberschuss von 20 mol% kontinuierlich bei vier unterschiedlichen Gesamtflussraten durch die Reaktionsanlage gepumpt und zur Reaktion gebracht. Den jeweiligen Reaktoren sind längenvariable, temperierbare Verweilzeitstrecken nachgeschaltet. Vor und hinter den Reaktoren wird der statische Druck in der Anlage gemessen, um gegebenenfalls bei auftretenden Verstopfungen durch Abschalten der Pumpen reagieren zu können. Der Gesamtdruck in der Anlage darf 3 bar nicht überschreiten, da es hierdurch zu Beschädigungen der Pumpenventile kommen kann.

Die Ausgangsstoffe Formaldehyd und Essigsäure (HCHO + HX in Abbildung 4.6) liegen gemeinsam in einem Vorratsbehälter vor. Aus Abbildung 4.6 ist ersichtlich, dass zuerst Butylamin ( $C_4H_9-NH_2$ ) und die Formaldehyd-Essigsäure-Mischung in einem ersten Mikromischer (T-Stück oder Glasmikroreaktor) mit angeschlossener Verweilzeitstrecke (VZS)  $L_1 = 7\text{ m}$  bei einer durch die Flussrate der Reaktanten bestimmten mittleren Verweilzeit ( $\tau_1$ ) zur Reaktion gebracht werden. In der zweiten Mischstruktur (T-Stück oder Glasmikroreaktor) und einer zweiten Verweilzeitstrecke  $L_2 = 30\text{ m}$  erfolgt die Reaktion mit Glyoxal bei einer für die Flussrate charakteristischen Verweilzeit ( $\tau_2$ ). Die Summe aus den beiden mittleren Verweilzeiten ergibt die Gesamtverweilzeit  $\tau_{\text{Total}}$  ( $\tau_1 + \tau_2 = \tau_{\text{Total}}$ ) in der Anlage.

Als Reaktoren kommen Glasmikroreaktoren der Fa. LTF oder einfache T-Stücke aus Kunststoff zum Einsatz. Bei den Glasmikroreaktoren handelt es sich um Exemplare der Produktionsreihe MR-Lab<sup>[140]</sup>, welche als X- bzw. S-Mischer konstruiert, mit relativ breiten Mischkanälen ( $d = 1\text{ mm}$ ) und einem Innenvolumen von 0,2 mL wenig anfällig gegen Verstopfungen sind und moderate Druckverluste ( $< 3\text{ bar}$ ) bei den verwendeten Flussraten generieren.



**Abbildung 4.7:** Aufbau der Glasmikroreaktoren Links: X-Mischer; Rechts: S-Mischer.<sup>[130]</sup>

In Abbildung 4.7 ist das Mischprinzip der X- bzw. S-Mischer verdeutlicht. Der X-Mischer links besteht aus zwei Mischebenen in denen die zu mischenden Reaktanten überkreuz geführt und auf diese Weise durch Wechsel der Mischebenen innig vermischt werden. Im Gegensatz dazu beruht die Mischwirkung des S-Mischers rechts nach zusammentritt der Reaktanten auf der Wirbelbildung und unterschiedlichen Relativgeschwindigkeiten in den Umlenkungen des meanderförmig geführten Mischkanals.

Die verwendeten T-Stücke weisen innere Kanaldurchmesser von 50  $\mu\text{m}$  auf. Die angewendeten Verweilzeitstrecken (Material FEP) besitzen einen Innendurchmesser von 1,016 mm (1/16“). Die Länge beträgt 7 m für VZS 1 bzw. 30 m für VZS 2.

## 4.2.2 Versuchsauswertung

Zur Versuchsauswertung von Experiment 2 wird die Ausbeutebestimmung an 1,3-Dibutylimidazoliumacetat durch *offline*-HPLC durchgeführt, weil die *online*-Auswertung des Reaktionsfortschritts mittels UV-Vis in Durchflusszellen (wie ursprünglich im MiMiLe-Projekt vorgesehen) nicht mit genügender Genauigkeit umgesetzt werden konnte. Hierzu wird am Ende der Reaktionsstrecke eine kleinvolumige Probe (0,25 mL) entnommen, mit dem entsprechenden Eluent auf 25 mL verdünnt und in die HPLC injiziert. Durch Vergleich der Peakfläche der Probe gegen die Peakfläche der Kalibrationskurve eines externen Standards (1,3-Dibutylimidazolium-Kation) wird die Ausbeute an Reaktionsprodukt in Abhängigkeit der Reaktionsparameter ermittelt. Die Daten zur HPLC-Methode sowie technische Daten der Geräte befinden sich im Anhang.

Die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) beschreibt die pro Raum und Zeit gebildete Produktmenge und berechnet sich auf Grundlage der Reaktionsausbeute als:

$$\text{RZA} = \frac{m}{V \cdot t} [\text{kg L}^{-1} \text{h}^{-1}] \quad (4.16)$$

Mit  $m$  als effektive Masse des gebildeten Reaktionsprodukts,  $V$  als Reaktorvolumen und  $t$  als Zeit. Die Kapazität des Verfahrens bei einer unter den Verfahrensgrößen gegebenen Ausbeute wird als Quotient aus der gebildeten Produktmenge  $m$  pro Zeiteinheit  $t$  berechnet:

$$K = \frac{m}{t} = \dot{m} [\text{kg d}^{-1}] \quad (4.17)$$

## 4.3 Synthese imidazolium-basierter Ionischer Flüssigkeiten

### 4.3.1 Verwendete Chemikalien

Chemikalien von Sigma-Aldrich und Fluka (1-Butylamin (> 99 %), Formaldehyd (37 %, in Wasser, stabilisiert mit 10 % Methanol), Glyoxal (40 %, in Wasser), Salzsäure (32 %, in Wasser bzw. 37 %, in Wasser), Essigsäure (> 99 %), Tetrafluorborsäure (50 %, in Wasser), Ameisensäure (98 %), 1-Methylamin (41 %, in Wasser), 1-Ethylamin (70 %, in Wasser), 1-Hexylamin (99 %), 1-Allylamin (99 %), Glycin (99 %, fest),  $\beta$ -Alanin (99 %, fest), Methansulfonsäure (98 %), Trifluormethansulfonsäure (98 %), Acetaldehyd (99 %), 2,4-Butandion (97 %) wurden ohne eine zusätzliche Aufreinigung verwendet. Der Gehalt an Formaldehyd wurde zusätzlich nach DIN EN ISO 14184-1 bestimmt,<sup>[141]</sup> da wässrige Formaldehyd-Lösungen zur Bildung von Paraformaldehyd durch Polymerisation neigen,

welches sich als weißer Feststoff am Gefäßboden absetzt und den Formaldehyd-Gehalt der Lösung verringert.

### 4.3.2 Kontinuierliche Synthesen

Kontinuierliche Synthesen von 1,3-Dibutylimidazoliumchlorid wurde auf einer Mol-Skala von 1 mol n-Butylamin (99,3 mL), 0,5 mol Formaldehyd (37,5 mL), 0,5 mol Glyoxal (57,1 mL) und 0,6 mol Salzsäure (59,0 mL 32 %, in Wasser bzw. 50,0 mL 37 %, in Wasser) für eine  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}]\text{Cl}$ -Endkonzentration von ca.  $1,8 \text{ mol L}^{-1}$  (0,5 mol  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}]\text{Cl}$  bei quantitativer Ausbeute) in der MiMiLe-Versuchsanlage durchgeführt.

Kontinuierliche Synthesen von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat wurden ebenfalls auf einer Mol-Skala von 2 mol n-Butylamin (99,3 mL), 0,5 mol Formaldehyd (37,5 mL), 0,5 mol Glyoxal (57,1 mL) und 0,6 mol Essigsäure (34,3 mL) für eine  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]$ -Endkonzentration von  $2 \text{ mol L}^{-1}$  (0,5 mol  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]$  bei quantitativer Ausbeute) in der MiMiLe-Versuchsanlage durchgeführt.

Unter Anwendung einer Zugabesequenz mit reduzierter Anzahl an Zugabeschritten wurden zu Beginn der Synthesen die Ausgangsstoffe Formaldehyd und Säurekomponente (Essig- bzw. Salzsäure) in einem Behälter vorgemischt. Die anderen Reaktanten wurden jeweils aus separaten Vorratsbehältern gefördert.

Die Anlage wurde für 30 Minuten stationär betrieben. Zur Untersuchung der Reaktionsparameter wurden die Reaktanten bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten und variablen Längen der Verweilzeitstrecken durch die Anlage gefördert und der Einfluss der Verweilzeit auf die Reaktionsausbeute untersucht. Des Weiteren wurden die Verweilzeitstrecken temperiert um den Einfluss der Temperatur zu untersuchen.

Zur Analyse mit HPLC wurde das Reaktionsgemisch ohne weitere Aufarbeitung *in situ* verwendet. Zur Analyse mittels  $^1\text{H-NMR}$  wurde das Reaktionsgemisch zur Aufarbeitung mit Diethylether und/oder Ethylacetat extrahiert bis die Extraktphase keine Gelbfärbung mehr aufwies. Flüchtige Anteile wurden am Rotationsverdampfer entfernt und die Raffinatphase an einer Vakuumpumpe für 12 h bei 5 mbar und  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.

### 4.3.3 Diskontinuierliche Synthesen

#### Kleinansätze

Diskontinuierliche Synthesen zur Ausbeutemaximierung von 1,3-Dibutylimidazoliumtetrafluorborat  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{BF}_4]$  wurden auf einer Mol-Skala von 0,05 und äquimolaren Einsatz der Ausgangsstoffe (0,1 mol n-Butylamin, 0,05 mol Formaldehyd, 0,05 mol Glyoxal, 0,05 mol Tetrafluorborsäure) in einem mit Tropftrichter, Thermometer, Rückflusskühler und Magnetrührer ausgestattetem 250-mL-Dreihalskolben durchgeführt. Die

Variation der Substituenten und der Säureanionen in der modifizierten Radziszewski-Reaktion wurde ebenfalls auf einer Mol-Skala von 0,05 für das jeweilige Endprodukt durchgeführt. Bei diesen Versuchen kamen Überschüsse der Säurekomponente von 20 mol% (jeweils 0,06 mol Essigsäure, Salzsäure, Ameisensäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure) und äquimolare Mengen der Amin-Komponenten 1-Methylamin, 1-Butylamin, 1-Hexylamin, 1-Allylamin, Glycin,  $\beta$ -Alanin (je 0,05 mol) bei anderweitig äquimolarer Menge der Ausgangsstoffe (0,05 mol Formaldehyd, 0,05 mol Glyoxal) zum Einsatz. Zur Temperaturkontrolle exothermer Reaktionsschritte wurde der Dreihalskolben in ein gerührtes Eisbad getaucht und die Reaktanten tropfenweise zugegeben.

Die Reaktion wurde gestoppt, indem, wie bei den kontinuierlichen Synthesen, nach Ablauf der vorgegebenen Reaktionszeit mit den beschriebenen Extraktionsmitteln extrahiert und aufgearbeitet wurde.

### Großansätze

Großansätze wurden auf einer Mol-Skala von 1,4-2,3 entsprechend einer berechneten Produktmenge von 390 g mit Zugabesequenz IV (siehe Abschnitt 5.2.1, Schema 5.2) in einem 1000 mL-Dreihalskolben mit Thermometer und Tropftrichter durchgeführt. Zur Kühlung der Reaktionsmischung bei der Reaktantenzugabe wurde der Reaktionskolben in ein gerührtes Eisbad getaucht.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether im Scheidetrichter extrahiert bis die Extraktphase keine Gelbfärbung mehr aufwies. Flüchtige Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer für 5 h bei 40 °C und 5 mbar entfernt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für weitere 25 h in einem Perforator nach Neumann mit Diethylether extrahiert und an einer Vakuumpumpe für 12 h bei 5 mbar und 80 °C getrocknet.

## 4.4 Analytik

Zur Bestimmung der Reinheit der Reaktionsprodukte in den kontinuierlichen Versuchen mittels HPLC wurde eine von Stark et al. (2008) entwickelte und erprobte Methode angewandt.<sup>[142]</sup> Hierzu wurde eine geringvolumige Probe (0,25 mL) aus dem Reaktionsgemisch entnommen, mit dem entsprechenden Lösungsmittel (Acetonitril, Methanol) auf 25 mL verdünnt und mittels UV-Detektion bei 208 nm auf einen durch konventionelle IL-Synthese (Alkylierung von 1-Butylimidazol) hergestellten [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM]Br-Standard bezogen. In den diskontinuierlichen Versuchen wurde das Reaktionsgemisch vor der Analyse mittels HPLC, wie beschrieben, aufgearbeitet.

Des Weiteren wurde die Ausbeute der kontinuierlich und diskontinuierlich erhaltenen Reaktionsprodukte in DMSO-d<sub>6</sub>, D<sub>2</sub>O oder Aceton-d<sub>6</sub> mittels quantitativer <sup>1</sup>H-NMR (Bruker 200 MHz) über die Reinheit des Analyten P<sub>Anl</sub> bestimmt. Hierfür wurden dem aufgearbeiteten Reaktionsgemisch äquimolare Mengen eines externen Standards (Toluol oder *p*-

Toluolsulfonsäure) bekannter Masse  $m_{\text{Std}}$  und Reinheit  $P_{\text{Std}}$  zugesetzt, der einen singulett-Protonenpeak aufweist, welcher nicht mit einem Signal des zu untersuchenden Stoffes überlagert ( $\text{CH}_3$ -Gruppe des Toluols bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppe der p-Toluolsulfonsäure), und auf das dublett-Signal der  $\text{C}^4$ - und  $\text{C}^5$ -Protonen des Imidazoliumrings bezogen. Unter Berücksichtigung der molaren Massen ( $M_{\text{Std}}$ ,  $M_{\text{Anl}}$ ), der Signalintensität  $I$  ( $I_{\text{Std}}$ ,  $I_{\text{Anl}}$ ) und der zum Signal beitragenden Anzahl  $N$  der Kerne ( $N_{\text{Std}}$ ,  $N_{\text{Anl}}$ ) konnte die Reinheit des Analyten  $P_{\text{Anl}}$  (in g/g %) nach folgender Formel bestimmt werden.<sup>[143]</sup>

$$P_{\text{Anl}} = \frac{I_{\text{Anl}}}{I_{\text{Std}}} \cdot \frac{N_{\text{Std}}}{N_{\text{Anl}}} \cdot \frac{M_{\text{Anl}}}{M_{\text{Std}}} \cdot \frac{m_{\text{Std}}}{m_{\text{Anl}}} \cdot P_{\text{Std}} \quad (4.18)$$

Die Ergebnisse der Reinheitsbestimmung durch HPLC und quantitativer  $^1\text{H-NMR}$  stimmten mit 5-10 %iger Abweichung überein.  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der synthetisierten Verbindungen sind im Anhang zu finden. Der Restwassergehalt der Proben wurde mittels Karl-Fischer-Titration (Mettler DL37 Coulometer, Hydranal-Coulomat A und C von Riedel-de Haen) in Doppelbestimmungen (5 %ige Übereinstimmung) ermittelt. Als weiterer Indikator für die Reinheit der synthetisierten ILs wurde der pH-Wert in 0,1 M wässriger Lösung bestimmt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Charakterisierung T-förmiger Mikromischer (Experiment 1)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei T-förmige Silizium-Mikromischer (IMTEK Freiburg) unterschiedlicher Kanalabmessungen hinsichtlich Mischgüte (optische Mischgütebestimmung), Energieeintrag und Mischzeitverhalten untersucht. Für jeden Mikromischer wurden die Mischeigenschaften für sechs Re-Zahlen im Bereich der Laminar-, der Vortex-, der Engulfment- und der instationären Strömung bestimmt. Die gewonnenen experimentellen Ergebnisse wurden mit Ergebnissen von Strömungssimulationen (Programm Ansys), welche am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie angefertigt worden, validiert.

Die untersuchten Mikromischer trugen die folgende Bezeichnung zur Darstellung der Kanalabmessungen (siehe auch Tabelle 5.1):

Breite Mischkanal ( $b_M$ ) x Breite Einlasskanal ( $b_E$ ) x Höhe der Kanäle ( $h_K$ )

Die folgende Tabelle 5.1 zeigt die Abmessungen der untersuchten Mikromischer. Alle Mischer besitzen einen Mischkanal mit der Länge von  $l_K = 14$  mm. Die Mischgüten wurden an drei Positionen des Mischkanals bestimmt, welche an der Zusammenführung der Einlasskanäle (Position bei 0 mm), der Mitte des Mischkanals (Position bei 5 mm) und am Ende des Mischkanals lagen (Position bei 12 mm). Das Beobachtungsfenster besaß an allen drei Positionen eine axiale Ausdehnung (Länge), die der jeweiligen Breite der Einlasskanäle entsprach sowie eine Breite über die gesamte Breite des Mischkanals. Zur Darstellung der Mischeffizienz bei verschiedenen Re-Zahlen wurden sowohl numerische Werte des ermittelten relativen Reaktionsvolumens, als auch grafische Darstellungen der Mischverhältnisse aus Kameraaufnahmen herangezogen und vergleichend gegenübergestellt.

**Tabelle 5.1: Kanalmaße der verwendeten T-Mikromischer und Breitenverhältnis Eingangs- zu Mischkanal.**

Nr.	T-Mischer	$b_M$ [ $\mu\text{m}$ ]	$b_E$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_K$ [ $\mu\text{m}$ ]	$b_E:b_M$
1	500x250x300	500	250	300	1:2
2	1000x500x300	1000	500	300	1:2
3	1600x400x300	1600	400	300	1:4

Wie in Abschnitt 3.3.1 erwähnt haben die Kanalhöhe, das Mischkanal-Aspektverhältnis, der Winkel der Zusammenführung von Einlasskanälen und Mischkanal sowie die Wandrauheit einen bestimmenden Einfluss bei der Entwicklung sekundärer Strömungsmuster. Für die Wandrauheit liegen für die verwendeten Mischer keine Daten vor. Da ausschließlich Mischer eines Typs gleichen Materials und Fertigungsprozesses genutzt wurden, kann die Wandrauheit als konstanter Einflussfaktor über die unterschiedlichen Mischer angesehen werden. Der Einfluss des Zusammenführungswinkels der Einlasskanäle an der geometrischen

Umlenkung ist ebenfalls bei allen untersuchten Mischern identisch (90°-Umlenkung). Zusätzlich zu den genannten Parametern ist ebenso das Breitenverhältnis beim Übergang von den Einlasskanälen in den Mischkanal ( $b_E:b_M$ ) von Bedeutung für die Erzeugung von Wirbelstrukturen. Da es sich bei der untersuchten Mikroströmung näherungsweise um die Strömung eines inkompressiblen Fluids mit konstanter Dichte handelt (wässrige Lösungen) und während der Durchströmung der Mikrostruktur keine Quellen und/oder Senken auftreten, ist zu jeder Zeit der an einer Querschnittsfläche in den Reaktor eintretende Volumenstrom ( $\dot{V}_1$ ) identisch mit dem austretenden Volumenstrom ( $\dot{V}_2$ ) an der Austrittsfläche des Querschnitts. Dies führt zu folgender Beziehung, die als Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltungssatz) bezeichnet wird. <sup>[144]</sup>

$$A_1 w_1 = A_2 w_2 = \dot{V} = \text{konst.} \quad (5.1)$$

Die Betrachtung der Verhältnisse der Abmessungen zwischen Eingangskanal- und Mischkanalbreite (Tabelle 5.1) verdeutlicht, dass bei Mischer Nr. 3 (Tabelle 5.1) eine Halbierung der Strömungsgeschwindigkeit beim Übertritt in den Mischkanal erfolgen muss (Verzögerungszone hinter der Umlenkung). <sup>[85]</sup> Bei Mischer Nr. 1 und 2 (Tabelle 5.1) bleibt die Strömungsgeschwindigkeit dagegen konstant. Es wird untersucht, ob hierdurch ein Einfluss auf die Höhe der kritischen Re-Zahl bzw. des Übergangsbereiches *laminar-disturbed laminar* im jeweiligen Mikromischer ausgeübt wird. Tabelle 5.2 zeigt hydraulische Durchmesser sowie Aspektverhältnisse der untersuchten T-Mischer.

**Tabelle 5.2: Aspektverhältnis und hydraulischer Durchmesser der untersuchten T-Mikromischer.**

Nr.	T-Mischer	Aspektverhältnis ( $h_K:b_M$ )	$d_H$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	500x250x300	1:1,6	375
2	1000x500x300	1:3,3	460
3	1600x400x300	1:5,3	505

Nachfolgend wird exemplarisch für Mischer 2 der quantitative Verlauf der Mischgüte bei den sechs untersuchten Re-Zahlen in Abhängigkeit von der Position im Mischkanal bestimmt und mit die Strömungscharakteristik durch Kameraaufnahmen veranschaulicht. Für die anderen Mischer (Nr. 1, 3 in Tabelle 5.2) ergeben sich prinzipiell ähnliche Verläufe, wobei aufgrund der unterschiedlichen Aspektverhältnisse der Bereich der kritischen Re-Zahl variieren kann. Die Ergebnisse werden zudem mit Simulationsergebnissen verglichen, welche auf Grundlage gleicher Stoffdaten (Dichte, Viskosität) wie im Versuch und identischen Re-Zahlen erhalten wurden.

Die Untersuchung des Mischzeitverhaltens im laminaren Strömungsbereich erfolgt anhand der dimensionslosen Fo-Zahl. Die Berechnung der konvektiv-diffusiven Mikromischzeit in kleinsten Wirbeln bei auftretender Sekundärströmung erfolgt nach Formel 4.15.

Zur Beurteilung des Energieeintrags in die untersuchten Mischer wurde der Druckverlust über zwei Positionen am Anfang und am Ende des Mischkanals gemessen. Diese Werte werden mit den durch Simulation erhaltenen Druckverlustwerten verglichen.

Zum Vergleich der Effizienz der untersuchten Mischer wird die Kennzahl ME (Mischer-Effizienz) nach Kockmann et al. gebildet.<sup>[72]</sup>

Für die Mischgütebestimmung und die Charakterisierung des Strömungsverhaltens wurde zu Beginn jeder Messung die Farbe des Kanalhintergrundes an einer optisch homogenen Position des Mixers „angelernt“. Zur optimalen Auswertung der Farbwerte wurde zu Anfang der Messung ein günstiger Wert für das Vielfache der Standardabweichung festgelegt, welche das beste Detektionsergebnis gebildeter Rotfärbung gewährleistet (siehe Abschnitt 4.1.2).

### 5.1.1 Mischer-Typ 1000x500x300

Die Standardabweichung der Pixel, d.h., die Streuung der Farbwerte (Grauwerte) um den Farbmittelwert betrug beim „Anlernen“ der Kanalhintergrundfarbe 16,7. Das Vielfache der Standardabweichung wurde für ein optimales Detektionsergebnis der Rotfärbung auf den Wert 2 festgelegt. Die Vergrößerung des Mikroskops betrug 50-fach mit einem 3-fach optischen Kamerazoom. Die berechneten Gesamtflussraten in mL h<sup>-1</sup> (Soll-Flussraten) und die entsprechend der untersuchten Strömungsbereiche zugrunde liegenden Re-Zahlen zeigt Tabelle 5.3. Die Gesamtflussrate setzt sich additiv aus den an beiden Pumpen (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>) eingestellten Einzelflussraten zusammen. Das Flussratenverhältnis betrug 1:1 entsprechend einem Molverhältnis der Reaktanten Fe<sup>3+</sup> zu 3 SCN<sup>-</sup> von 1:3 für stöchiometrischen Umsatz.

$$\dot{V} = \frac{Re \eta (b + h)}{2\rho} \quad [\text{m}^3\text{s}^{-1}] \quad (5.2)$$

**Tabelle 5.3: Soll-Flussraten bei vorgegebene Re-Zahlen; T-Mischer: 1000x500x300; Flussratenverhältnis 1:1.**

Re-Zahl [-]	Flussrate Gesamt [mL h <sup>-1</sup> ]	Flussrate P <sub>1</sub> [mL h <sup>-1</sup> ]	Flussrate P <sub>2</sub> [mL h <sup>-1</sup> ]
10	20,8	10,4	10,4
50	104,0	52,0	52,0
100	208,2	104,1	104,1
250	520,6	260,3	260,3
350	729,0	364,5	364,5
450	937,2	468,6	468,6

$\rho$ : 1000 [kg m<sup>-3</sup>]  $b$ : Breite Mischkanal in [m]  $\eta$ : 0,00089 [Pa s]  $h$ : Höhe Mischkanal in [m]

Da die einzustellenden Einzelflussraten, bedingt durch Schwankungen der Förderpumpen, variieren (Genauigkeit:  $\pm 3$ -4 mL h<sup>-1</sup>), kommt es zu Abweichungen der Re-Zahl von den in der Versuchsanleitung vorgegebenen Werten. Aus diesem Grund wird aus der realen Flussrate (Ist-Flussrate) bzw. der realen Strömungsgeschwindigkeit im Versuch auf die reale Re-Zahl

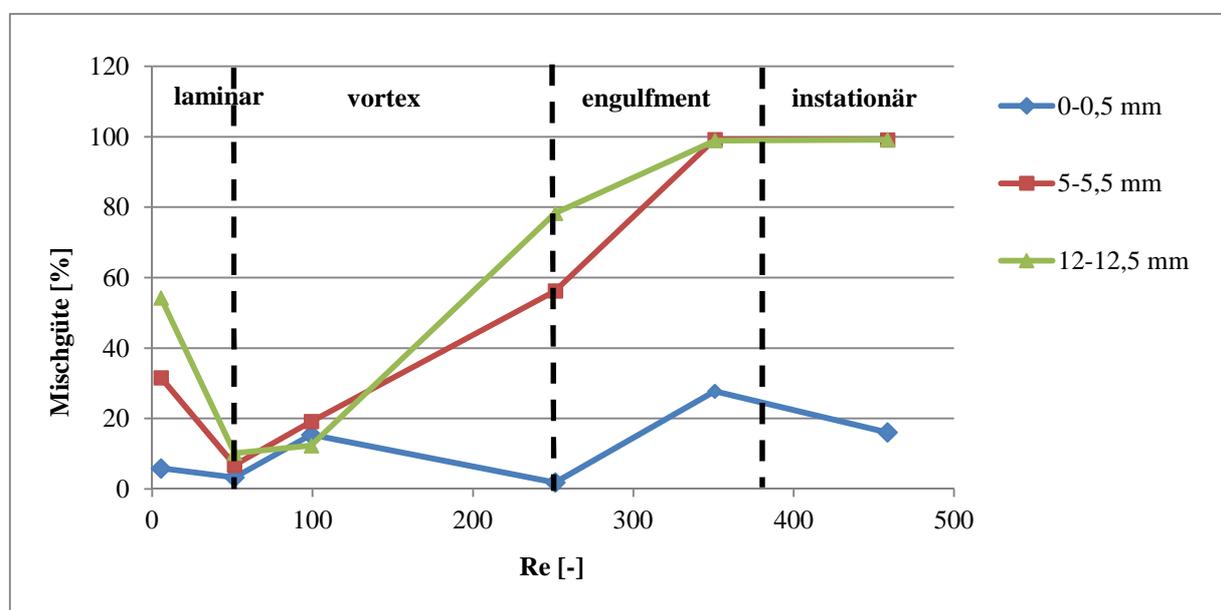
zurückgerechnet. Mit diesen Re-Zahlen werden die nachfolgenden Berechnungen durchgeführt (Tabelle 5.4).

**Tabelle 5.4:** Flussgeschwindigkeit, Volumen- und Massenstrom für untersuchte (reale) Re-Zahlen; T-Mischer: 1000x500x300.

Re-Zahl (real) [-]	Einlauflänge [mm]	Flussrate Gesamt [mL h <sup>-1</sup> ]	w [m s <sup>-1</sup> ]	Massenstrom [kg h <sup>-1</sup> ]
5	0,1	11,4	0,010	0,01
51	1,4	106,8	0,098	0,10
99	2,7	206,6	0,191	0,20
251	6,9	523,4	0,484	0,52
350	9,7	730,6	0,676	0,72
458	12,6	954,8	0,884	0,95

### Mischgüte und Strömungscharakteristik im Mischkanal

Der Verlauf der prozentualen Mischgüte an drei Positionen im Mischkanal in Abhängigkeit der Re-Zahl ist im folgenden Diagramm 5.1 gezeigt. Für eine feste Position im Mischkanal ergibt sich bei steigender Re-Zahl eine unterschiedlich starke Vermischung, welche von der auftretenden Strömungscharakteristik abhängt. Bei konstanter Re-Zahl und variierender Position im Mischkanal ist die Mischgüte ebenfalls von dem vorherrschenden Strömungs-Regime abhängig.



**Diagramm 5.1:** Mischgüte im Mischkanal vs. Re-Zahl für drei unterschiedliche Mischkanalpositionen (Mischer-Typ: 1000x500x300).

Generell kann festgestellt werden, dass die Mischgüte mit steigender Re-Zahl und mit fortschreitender Position im Mischkanal steigt, wobei es bei einer Re-Zahl von 100 im Übergangsbereich Einlasskanal - Mischkanal aufgrund der verschobenen Auftreffzone am

Mischkanalbeginn und der eintretenden Wirbelausbildung zu geringfügigen Abweichungen dieses Trends kommen kann. Die Wirbelbildung an der geometrischen Umlenkung ist erkennbar, bleibt aber auf einen kurzen Bereich hinter der Kanalzusammenführung beschränkt. Dies führt zu einer höheren Mischgüte zu Beginn des Mischkanals verglichen mit den dahinterliegenden Bereichen (siehe Abbildung 5.3). Da die Wirbelbildung aber nicht den gesamten Kanalquerschnitt erfasst und die Strömung schnell in den laminaren Zustand zurückkehrt, fällt die Mischgüte im weiteren Kanalverlauf wieder ab. Mit zunehmender Re-Zahl wird die Primärströmung von einer Sekundärströmung überlagert, welche induziert durch fliehkraftbedingte Instabilitäten zusätzlich Geschwindigkeitskomponenten quer zur Strömungsrichtung erzeugt und den gesamten Kanalquerschnitt erfasst. Hierdurch werden die Ausgangsstoffe an der geometrischen Umlenkung in nahen Kontakt zueinander gebracht, wobei sich auch die Phasengrenzfläche erhöht. Als Folge hieraus steigen die Mischgüten im weiteren Verlauf des Mischkanals stark an (siehe Diagramm 5.1, Tabelle 5.5).

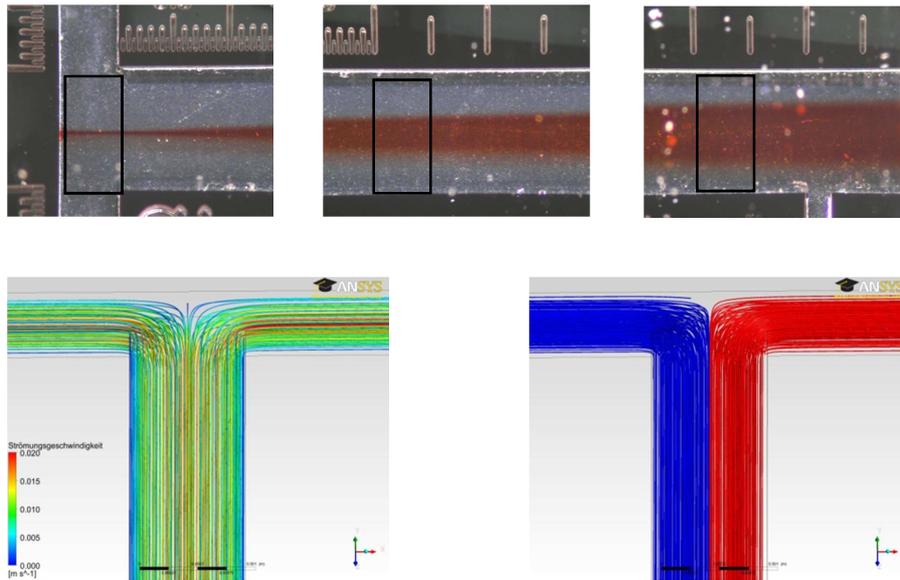
**Tabelle 5.5: Prozentuale Mischgüte an verschiedenen Positionen des Mischkanals in Abhängigkeit von der Re-Zahl; T-Mischer: 1000x500x300.**

Re-Zahl	Mischgüte [%]		
	mm-Position im Mischkanal		
	0-0,5 mm	5-5,5 mm	12-12,5 mm
5	6	32	54
51	3	7	10
99	15	19	12
251	2	56	78
350	27	99	98
458	16	99	99

In der Folge werden zur Beschreibung der Mischgüte im Mischkanal Strömungsbilder herangezogen, welche die Mischcharakteristik bei unterschiedlichen Re-Zahlen und Kanalpositionen visualisieren. Diese dienen als optisches Vergleichsmaterial zur quantitativen Mischgütebestimmung mittels der Farbwertbestimmung des gebildeten Eisenthiocyanats. Zudem werden Bilder aus der numerischen Strömungssimulation zur vergleichenden Beschreibung herangezogen.

### Re = 5

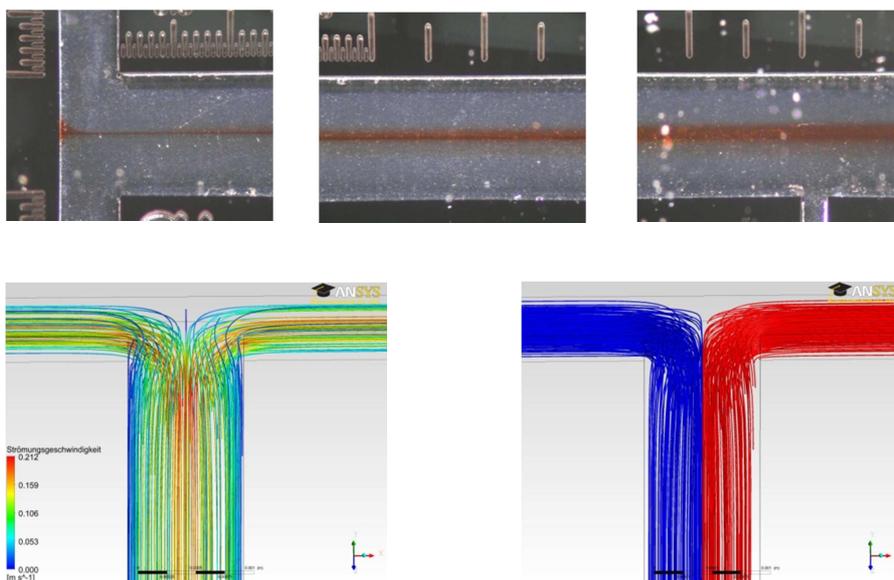
Mit  $Re = 5$  wird eine sehr gute Übereinstimmung der Literaturbeschreibung<sup>[63]</sup> für die Strömungscharakteristik ( $Re < 10 \rightarrow$  strikt laminares Regime) mit den experimentellen und durch Simulation erhaltenen Strömungsbildern erreicht. Die Mischgüte erreicht aufgrund der diffusiven Vermischung an der Fluid-Grenzfläche Werte von rund 50 % am Ende des Mischkanals. Die Ausgangsstoffe fließen segregiert durch den Mischkanal und Sekundärströmungen treten nicht auf. Die Geschwindigkeitsverteilung entspricht einer voll entwickelten Laminarströmung (Hagen-Poiseuille-Strömung) mit an Wänden geltenden Haftbedingung (parabolisches Geschwindigkeitsprofil).



**Abbildung 5.1:** Oben: Bilder des Mischkanals (experimentell) für  $Re = 5$ ; Unten: Geschwindigkeitsverteilung und Strömungscharakteristik aus Simulation für  $Re = 5$ .

### Re = 51

$Re = 51$  liegt im Vortex-Regime ( $10 < Re < 120-150$ ). Experimentell ergibt sich auch hier eine gute Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Zu Beginn des Mischkanals ist die erhöhte Kontaktfläche durch die Bildung einer geringfügig größeren Mischzone im Übergangsbereich Einlasskanal - Mischkanal als bei  $Re = 5$  erkennbar (einsetzende Wirbelbildung), welche aus der höheren Strömungsgeschwindigkeit resultiert.

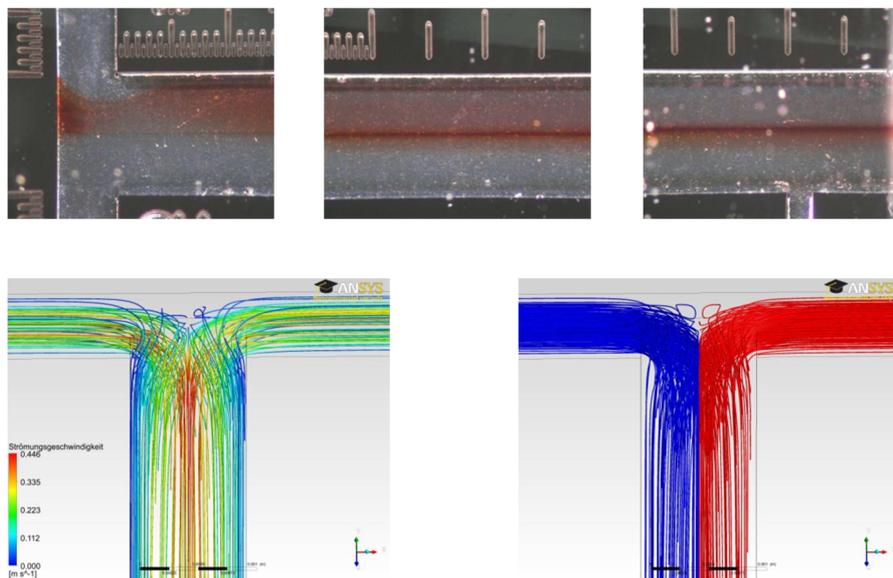


**Abbildung 5.2:** Oben: Bilder des Mischkanals (experimentell) für  $Re = 51$ ; Unten: Geschwindigkeitsverteilung und Strömungscharakteristik aus Simulation für  $Re = 50$ .

Im weiteren Verlauf laminarisiert die Strömung infolge der viskosen Dämpfung. Die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit (geringere hydrodynamische Verweilzeit) bedingt in diesem Fall eine Reduzierung der Mischgüte für die folgenden Kanalpositionen verglichen mit  $Re = 5$ , weil für Diffusionsprozesse in Querrichtung weniger Zeit zur Verfügung gestellt wird. Erkennbar ist dieser Sachverhalt zudem an der geringeren Intensität der Rotfärbung des Reaktionsprodukts im Mischkanal, die verdeutlicht, dass das Reaktionsprodukt in einer geringeren Konzentration gebildet wird.

### Re = 99

Bei weiterer Erhöhung der Re-Zahl nimmt die Wirbelbildung an der geometrischen Umlenkung zu. Sowohl die Simulation als auch die Bilder aus dem Mischkanal verdeutlichen diese Tendenz. Am Beginn des Mischkanals ist erkennbar, dass die Auftreffzone durch geringfügige Abweichung der beiden Einzelflussraten nach oben verschoben ist. Dadurch ergibt sich eine zusätzliche Vermischungszone im oberen Bereich des Mischkanals.



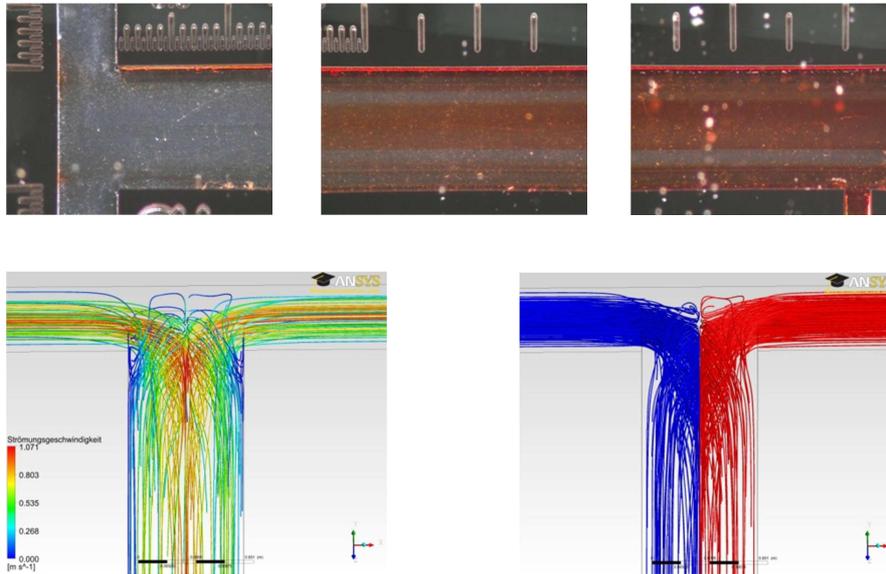
**Abbildung 5.3:** Oben: Bilder des Mischkanals (experimentell) für  $Re = 99$ ; Unten: Geschwindigkeitsverteilung und Strömungscharakteristik aus Simulation für  $Re = 100$ .

Das Vermischungsbild der Simulation zeigt deutlich die erhöhte Kontaktfläche an der Berührungszone der beiden Fluide. Trotz der erhöhten Wirbelbildung ergibt sich hierdurch nur eine dünne, intensiv gefärbte Mischzone in der Mitte des Mischkanals. Diese erfährt aufgrund der kurzen verfügbaren diffusiven Mischzeit nur eine geringfügige Verbreiterung.

### Re = 251

Die weitere Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit führt zum Aufbrechen der Wirbel und Wirbelübertritt in die gegenüberliegende Seite des Mischkanals. Experimentell ist dies durch gefärbte Bereiche in der jeweils anderen Hälfte des Mischkanals zu erkennen. Die Simulation zeigt dieses Ergebnis allerdings nicht. Das könnte ein Hinweis auf den Einfluss der Kanalwand-Rauheit bei der Induktion von Wirbeln darstellen, die in den

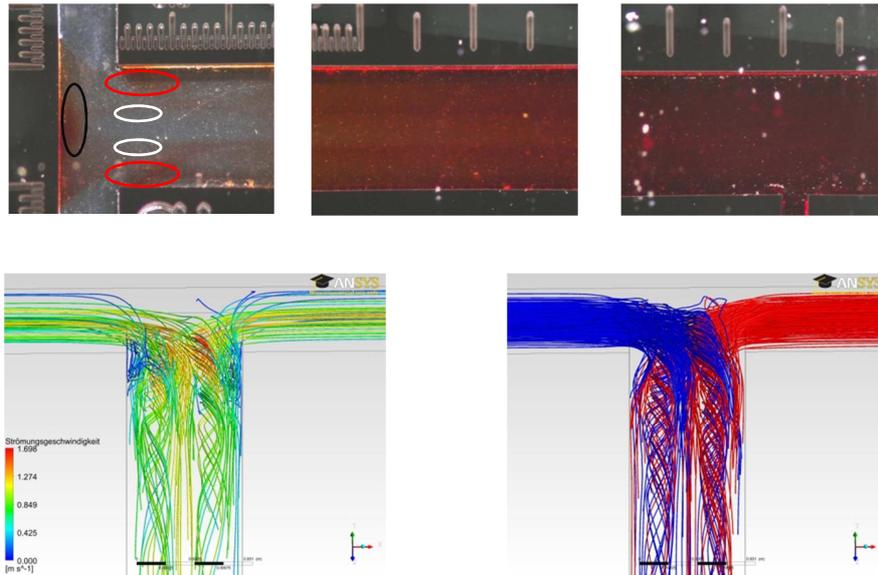
Simulationsparametern nicht berücksichtigt wurde. Die geringe Intensität der Rotfärbung im Umlenkungsbereich deutet einen nur geringen Stoffübergang einzelner Fluidlamellen an. Daraus folgt, dass die Wirbelbildung nicht den gesamten Mischkanalquerschnitt erfasst, sondern auf lokale Wirbelbereiche im Mischkanal beschränkt ist, die sich vertikal übereinander falten (Streifenbildung). Diese Re-Zahl kann bedingt durch das beginnende Aufbrechen der Wirbelstrukturen als kritische Re-Zahl für diesen Mischer festgelegt werden.



**Abbildung 5.4:** Oben: Bilder des Mischkanals (experimentell) für  $Re = 251$ ; Unten: Geschwindigkeitsverteilung und Strömungscharakteristik aus Simulation für  $Re = 250$ .

### Re = 350

Bei dieser Re-Zahl ist sowohl durch Simulation als auch experimentell deutlich das Aufbrechen der symmetrischen Wirbelstrukturen zu erkennen. Die Fliehkräfte sind hier derart ausgeprägt, dass eine größere Menge des Fluidinhalts in die jeweils gegenüberliegende Seite des Mischkanals transportiert wird. Dabei ist, wie aus der Simulation sichtbar, ein Verdrillen der jeweiligen Fluidlamellen zu erkennen. Fluid, welches sich mit der höchsten Flussgeschwindigkeit in der Mitte des Einlasskanals befindet, kann aufgrund der hohen kinetischen Energie die gegenüberliegende Hälfte des Mischkanals erreichen. Die Auftreffzone (rote Markierung an der Umlenkungskante) ist durch eine Zone intensiverer Vermischung gekennzeichnet, weil hier durch die Wandreibung eine Abbremsung des Fluids erfolgt (*large vortex*).<sup>[72]</sup> Weitere Zonen intensiver Durchmischung sind direkt auf der Rückseite des Mischkanals (*stagnation area*) und in der Mitte des Mischkanals (*small vortex*) zu erkennen.<sup>[72]</sup> Im weiteren Verlauf des Mischkanals ist eine homogene Verteilung der Rotfärbung über den gesamten Mischkanal erkennbar. Dies deutet auf die homogene Bildung des Reaktionsprodukts über den gesamten Kanalquerschnitt hin. Im mittleren Kanal-Bereich erfolgt konvektiv-diffusive Vermischung in Engulfment-Wirbeln. Die Stärke der Rotfärbung intensiviert hin zur letzten Beobachtungsposition.

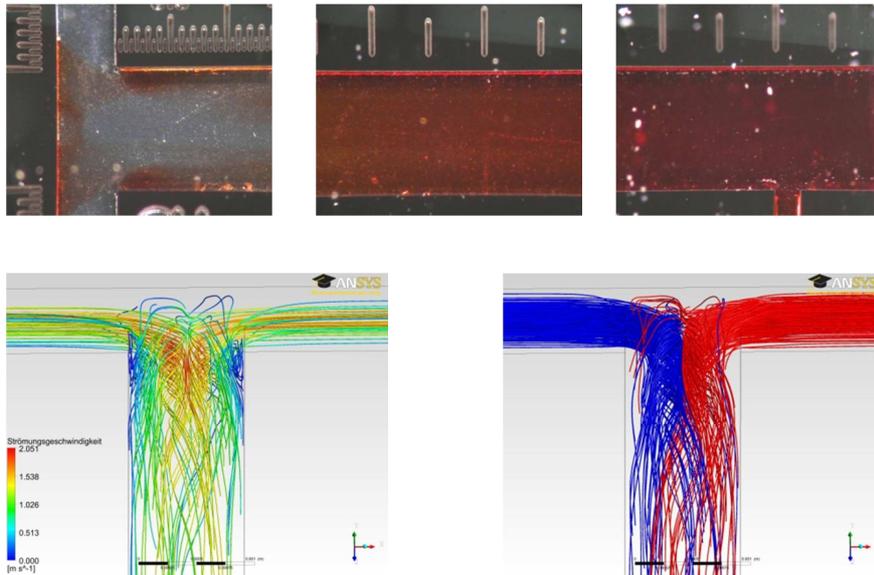


**Abbildung 5.5:** Oben: Bilder des Mischkanals (experimentell) für  $Re = 350$ ; Unten: Geschwindigkeitsverteilung und Strömungscharakteristik aus Simulation für  $Re = 350$  (schwarz: *stagnation area*; rot: *large vortex*; weiß: *small vortex*).

Die drastische Verbesserung der Mischgüte qualifiziert diesen Bereich sowohl hinsichtlich der Reaktionsausbeute als auch des Massendurchsatzes an Produkt für die Durchführung homogener Flüssig-Flüssig-Reaktionen.

### Re = 458

Dieser Bereich ist von ähnlicher äußerer Erscheinung wie der vorherige. Auch hier wird ab der mittleren Position des Mischkanals eine Mischgüte von annähernd 100 % erreicht mit der zuvor erläuterten Farbwertintensivierung in dahinter liegende Bereiche. Die Software zur Bestimmung der Mischgüte kann diese geringen Farbwertunterschiede nicht auflösen. Ein Vorteil der Reaktionsführung bei dieser Re-Zahl ist neben der hervorragenden Mischgüte, die Erhöhung der Kapazität (Durchsatz pro Zeiteinheit). Bei der experimentellen Durchführung wird ein Phänomen deutlich, welches in Standbildern nicht dargestellt werden kann. Es handelt sich um das Auftreten von zeitlichen Strömungs-Instationaritäten, wie sie auch in der Literatur beschrieben werden (Instationärer Bereich  $Re > 300$ ).<sup>[145]</sup> Dieser Sachverhalt äußert sich in der periodischen Bildung von Wirbeln am Mischkanalbeginn, welche dann durch den Mischkanal wandern (Wirbelablösung). Im Experiment ist bei diesen Re-Zahlen der Mischbereich durch eine starke Pulsation der roten Fluidelemente gekennzeichnet (Strömungsflackern). Ein negativer Effekt auf die Qualität der Mischgüte konnte nicht beobachtet werden.



**Abbildung 5.6:** Oben: Bilder des Mischkanals (experimentell) für  $Re = 458$ ; Unten: Geschwindigkeitsverteilung und Strömungscharakteristik aus Simulation für  $Re = 450$ .

Tabelle 5.6 zeigt kritische Re-Zahl Bereiche, die aus den experimentellen Strömungsbildern in Abhängigkeit des Mischkanal-Aspektverhältnisses und des Breitenverhältnisses Einlasskanal-Mischkanal für die drei untersuchten T-Mischer-Typen ermittelt wurden.

**Tabelle 5.6:** Kritische Re-Zahl Bereiche der experimentell untersuchten T-Mischer-Typen in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses und des Breitenverhältnisses Einlasskanal-Mischkanal.

Nr.	Mischer-Typ	$Re_{krit}$ (Bereich)	Aspektverhältnis ( $h_K:b_M$ )	$b_E:b_M$
1	500x250x300	100-250	1:1,6	1:2
2	1000x500x300	100-250	1:3,3	1:2
3	1600x400x300	50-100	1:5,3	1:4

$h_K$ : Höhe Mischkanal;  $b_M$ : Breite Mischkanal;  $b_E$ : Breite Einlasskanal

Es wird deutlich, dass bei Mischer Nr. 1 verglichen mit Nr. 2 kein Einfluss des erhöhten Mischkanal-Aspektverhältnis auf die kritische Re-Zahl (Übergang zur Engulfment-Strömung) erkennbar ist. Bei Mischer Nr. 3 zeigt sich eine signifikante Erniedrigung der kritischen Re-Zahl. Es ist nicht eindeutig feststellbar, ob hier das Aspektverhältnis, die Verzögerung der Strömung oder beide Merkmale einen Einfluss auf die Erniedrigung des kritischen Re-Zahl Bereichs ausüben. Ein weiteres Ergebnis aus den Strömungsfilm/Strömungsaufnahmen verdeutlicht die Tendenz zur Verringerung der kritischen Re-Zahl bei Mischer 3. Ebenso wie bei Mischer 2 wird bei Mischer 3 ein Bereich der instationären Strömung innerhalb der untersuchten Re-Zahlen beobachtet. Dieser tritt allerdings bereits bei einer Re-Zahl von 250 auf. Für Mischer 1 wird dieser Bereich bis zu einer Re-Zahl von 450 nicht beobachtet.

## Mischzeitverhalten

Das Diffusions-Mischzeitverhalten bei laminarer Durchströmung des Mischkanals kann durch die dimensionslose Fo-Zahl veranschaulicht werden. Der Quotient aus hydrodynamischer Verweilzeit und der diffusiven Mischzeit ermöglicht die Beurteilung des Fortschrittes der diffusiven Vermischung quer zur Strömungsrichtung am Ende des Mischkanals. Bei Werten der Fo-Zahl von  $> 1$  ist homogene diffusive Vermischung der Reaktanten am Ende des Mischkanals (Mischgüte 100 %) über den gesamten Kanalquerschnitt gegeben. Obwohl die Re-Zahlen 51 und 99 anhand der bildlichen Strömungscharakteristik in den Vortex-Bereich einzuordnen sind, wurden diese dennoch in die Berechnung der Fo-Zahl einbezogen, da gebildete Verwirbelungen schnell laminarisieren und der Massentransfer zwischen beiden Fluiden auf Diffusion beruht.

Im Engulfment-Strömungsregime kann mit dem Engulfment-Modell nach Bourne (2003)<sup>[123]</sup> und der Kolmogorov-Längenskala kleinster Wirbel die Mischzeit im Mikroreaktor in den gebildeten kleinsten Wirbeln bestimmt werden (Zeitskala der Mikrovermischung). Dies gibt einen wichtigen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Effektivität der Vermischung und des Vermischungsfortschritts im Mischkanal. Aus der Zeit für die Mikrovermischung bei unterschiedlichen Re-Zahlen ist unter Einbeziehung der jeweiligen Strömungsgeschwindigkeit die Bestimmung einer Mischstrecken-Länge möglich, auf der die homogene Vermischung im Reaktor erreicht sein sollte und welche als konstruktive Mindestkanallänge für homogene Vermischung angesehen werden kann. Allerdings wird hiermit nicht die Zeitskala der Reaktion berücksichtigt und es ergibt sich bei schnellen Reaktionen ( $\tau_R = 1 \text{ ms}$ ) eine zusätzliche Reaktorstrecke, welche für die eigentliche Reaktion zur Verfügung gestellt werden muss. Die Berechnungen sind im folgenden Abschnitt 5.1.2 Druckverlust und Energiedissipation dargestellt.

Folgende Tabelle 5.7 zeigt die berechneten diffusiven Misch- und hydrodynamischen Verweilzeiten bei den untersuchten Re-Zahlen im laminaren Strömungsregime und die hieraus ermittelte Fo-Zahl.

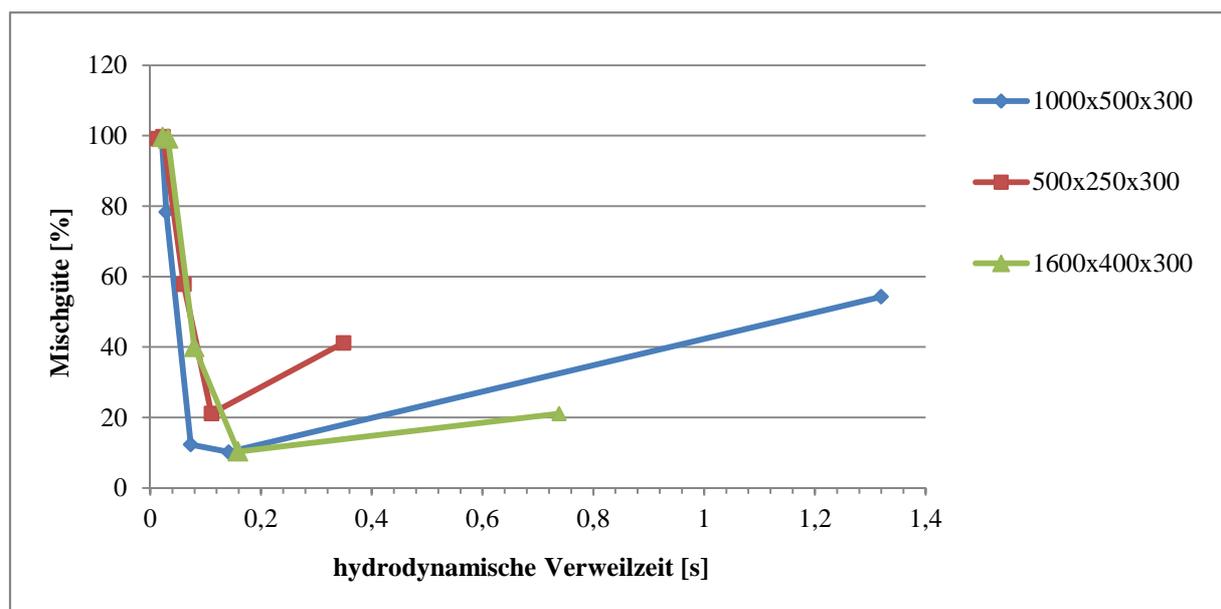
**Tabelle 5.7:** Fo-Zahlen im laminaren Strömungsbereich für untersuchte T-Mischer ( $D_M = 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

<b>1000x500x300</b>			
<b>Re</b>	$\tau_D$ [s]	$\tau_H$ [s]	<b>Fo</b>
5	12,5	1,32	0,105
51	12,5	0,14	0,011
99	12,5	0,07	0,006
<b>500x250x300</b>			
17	3,125	0,35	0,112
53	3,125	0,11	0,035
97	3,125	0,06	0,020
<b>1600x400x300</b>			
10	32,0	0,74	0,023
50	32,0	0,16	0,005

Es ist erkennbar, dass es sich bei der Vermischung durch Diffusion um einen langsamen Prozess handelt. Die Zeit, die Edukt-Moleküle zur diffusiven Überbrückung der halben Mischkanalbreite benötigen, beträgt 12,5 s für Mischer-Typ 1000x500x300. Daraus ergibt sich selbst bei niedrigsten Re-Zahlen im laminaren Strömungs-Regime ( $Re$  5) eine  $Fo$ -Zahl  $< 1$ . Bei höheren Re-Zahlen sinkt die  $Fo$ -Zahl stark ab, weil durch die verringerte hydrodynamische Verweilzeit die zur Verfügung gestellte Zeit für diffusive Vermischung proportional verringert wird. Daraus folgt wiederum, dass bei laminarer Durchströmung am Ende des Mischkanals diffusiv keine homogene Vermischung mit dem entsprechenden Reaktionsprodukt erreicht werden kann. Um dies zu erreichen, wäre eine weitere Reduzierung der Strömungsgeschwindigkeit ( $Re$ -Zahl) notwendig. Damit einhergehend würde der Reaktordurchsatz weiter verringert, was den Prozess zunehmend unwirtschaftlicher macht. Zur Realisierung einer homogenen Vermischung über den gesamten Kanalquerschnitt wäre die technische Konsequenz eine Verringerung der Mischkanalbreite oder der Einbau von Mischelementen.

Bezüglich der theoretisch angenommenen Verweilzeitverteilung des Reaktionsprodukts im Reaktor lässt sich feststellen, dass bei diesen  $Re$ -Zahlen von breiten Verteilungen ausgegangen werden muss, welche mit nicht-optimalen Reaktionsausbeuten einhergehen. Auch die anderen untersuchten Mischer-Typen zeigen die Ausprägung von  $Fo$ -Zahlen  $< 1$ , wobei Mischer 500x250x300 aufgrund der kleinsten Mischkanalbreite von 500  $\mu\text{m}$  am ehesten für laminares Mischen mit homogener Vermischung über den gesamten Kanalquerschnitt geeignet ist.

Im dem folgenden Diagramm 5.2 wurde die Mischgüte am Ende des Mischkanals gegen die hydrodynamische Verweilzeit  $\tau_H$  im Mischkanal aufgetragen. Man erkennt eine drastische Verbesserung der Mischgüte bei allen T-Mischer-Typen, welche mit sinkender hydrodynamischer Verweilzeit (steigender  $Re$ -Zahl) einhergeht.

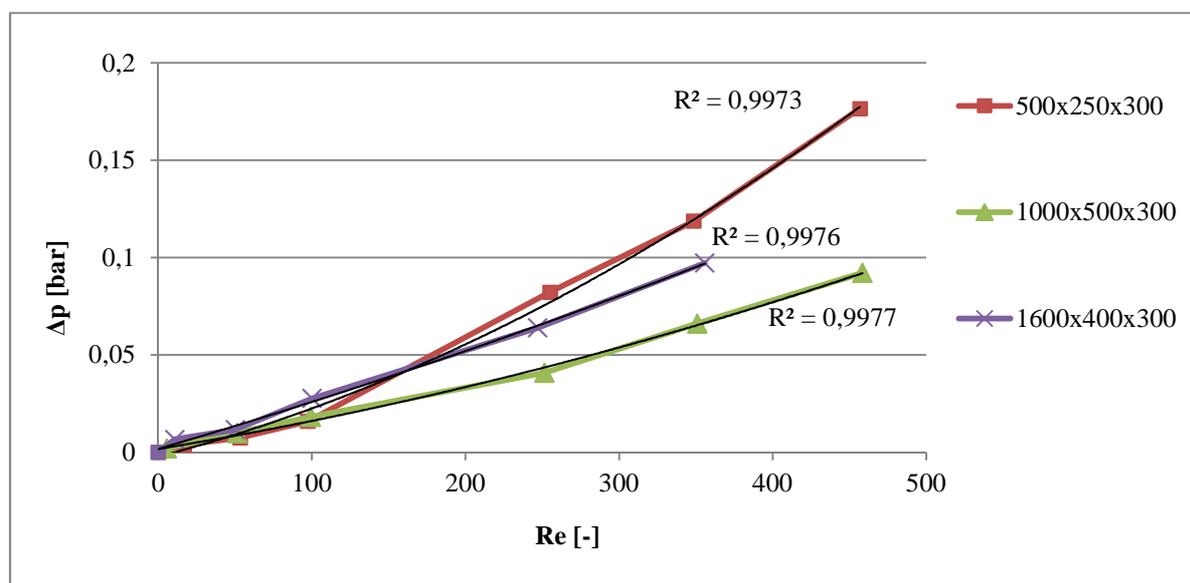


**Diagramm 5.2:** Mischgüte am Ende des Mischkanals in Abhängigkeit von  $\tau_H$  (Position 12 mm im Mischkanal).

Bedingt durch die steigende Strömungsgeschwindigkeit kommt es bei allen untersuchten T-Mischer-Typen zur Ausbildung von Instabilitäten an der geometrischen Umlenkung und sekundärer Verwirbelung, die ab einer bestimmten Intensität zur drastischen Verbesserung der Mischgüte führt. Für Mischer-Typ 1600x400x300 liegt dieser Bereich bei einer Verweilzeit von  $\tau_H = 0,08$  s ( $Re = 100$ ) ab der Sekundärströmung in Quervermischung umgesetzt wird. Allerdings ist diese Quervermischung erst ab einer hydrodynamischen Verweilzeit  $\tau_H$  von 0,03 s ( $Re = 247$ ) so effektiv, dass eine homogene Vermischung über den gesamten Mischkanal erreicht wird. Für die anderen Mischer-Typen wird ein ähnliches Bild gefunden, nur dass hier der Übergangsbereich zu höheren Re-Zahlen, entsprechend des späteren Übergangs in den Engulfment-Bereich, verschoben ist. Die effektive Quervermischung im Reaktor geht mit einer engeren Verweilzeitverteilung im Reaktor einher<sup>[94]</sup> und bewirkt höhere Ausbeuten an Reaktionsprodukt am Ende des Mischkanals (siehe Bilder für  $Re = 251$  und 350 in Abbildung 5.4 und 5.5).

## 5.1.2 Druckverlust und Energiedissipation

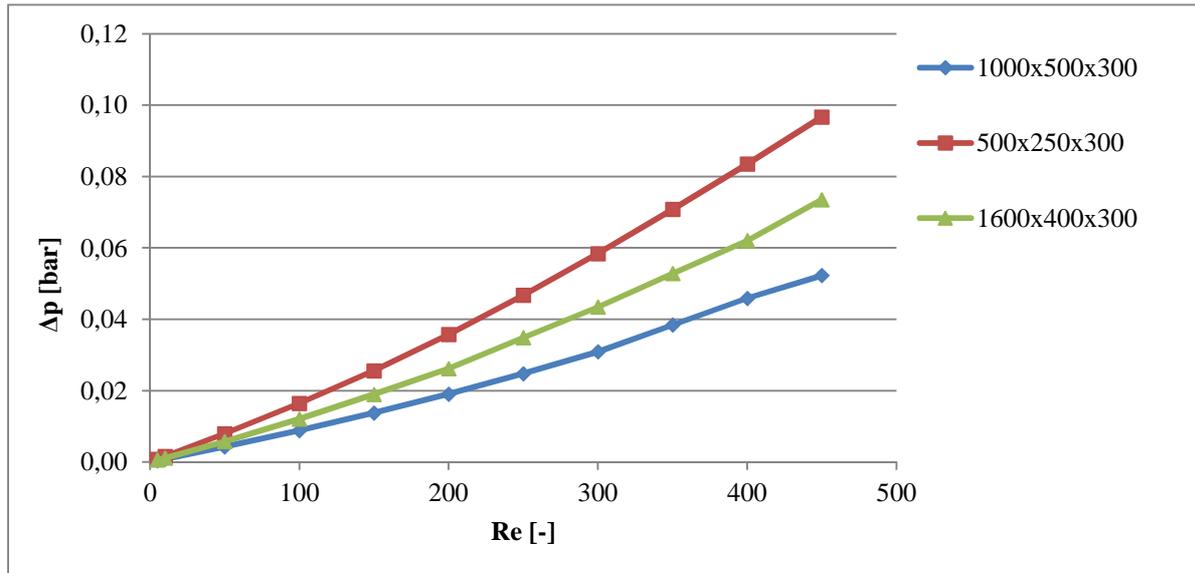
Druckverlust und der damit verbundene Energieeintrag in eine Strömung wird bei höheren Re-Zahlen (Engulfment-Regime) hauptsächlich durch die Bildung von Fluidwirbeln generiert sowie durch den Zerfall von Fluidwirbeln dissipiert.<sup>[18]</sup> Diagramm 5.3 zeigt experimentell bestimmte Druckverluste in den drei Mikromischern unterschiedlicher Mischkanalbreiten. Diagramm 5.4 zeigt die Druckverluste der entsprechenden Mischer, die mittels Simulation erhalten wurden.



**Diagramm 5.3:** Experimenteller Druckverlust in T-förmigen Mikromischern.

Alle Mischer generieren moderate Druckverluste bei Re-Zahlen bis 450 von 0,1 bis maximal 0,2 bar (Diagramm 5.3). Ein Vergleich mit den aus der Simulation berechneten Druckverlusten zeigt, dass bei der experimentellen Bestimmung durchgehend höhere Druckverluste gemessen werden (Differenz 0,03-0,07 bar). Dies lässt sich damit begründen,

dass die Wandrauheit  $k$  als spezifische Eigenschaft des Reaktormaterials bei den Simulationen nicht berücksichtigt wurde, aber einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Höhe des Druckverlustes darstellt. Die annähernd quadratische Abhängigkeit der Kurven spiegelt die bei höheren Re-Zahlen auftretenden sekundären Strömungszustände wieder ( $\Delta p \sim w^2$ ). Für Mischer-Typ 1600x400x300 ist erkennbar, dass dieser bis Re 350 höhere Druckverluste generiert als der 100x500x300-Mischer (siehe auch Diagramm 5.4). Bei einer rein laminaren Durchströmung wäre dies aufgrund des kleineren Verhältnisses von  $l_K/d_h$  nicht zu erwarten (siehe Formel 3.4).



**Diagramm 5.4: Druckverlust aus Simulation in T-förmigen Mikromischern.**

Die höheren Druckverlust-Werte bei Mischer 1600x400x300 verglichen mit dem 1000x500x300-Mischer ab einer Re-Zahl von 100 können durch den Einfluss des kleineren Aspektverhältnisses (1:5,3 vs. 1:3,3) und die bei Mischer 1600x400x300 auftretende Verzögerung (Destabilisierung) der Strömung erklärt werden (siehe auch Tabelle 3.2). Das vergleichsweise frühe Aufbrechen der Strömungssymmetrie und die einsetzende Wirbelbildung ( $Re_{krit}$ ) bedingen den höheren Druckverlust ab einer Re-Zahl von 100. Andererseits kann der geringere Druckverlust von Mischer 1000x500x300 (1:3,3) verglichen mit Mischer 500x250x300 (1:1,6) in der experimentellen Bestimmung nicht durch den Einfluss des Aspektverhältnisses erklärt werden. Hier stellt wahrscheinlich die größere relative Wandrauheit  $k/d_h$  bei Mischer 500x250x300 einen weiteren Einfluss auf die Erhöhung des Druckverlustes dar. Zudem hat die höhere Strömungsgeschwindigkeit in Mischern mit kleinerem  $d_h$  bei einer festgelegten Re-Zahl auch einen Einfluss auf die Höhe des Druckverlustes. Da in der Simulation Wandrauheiten nicht berücksichtigt worden, ist anzunehmen, dass der unterschiedliche Druckverlust von Mischer 1000x 500x300 und 500x250x300 hier sowohl durch die unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Re-Zahl als auch durch die Größe des Verhältnisses  $l_K/d_h$  verursacht werden.

Zur Berechnung der Energiedissipation über den gesamten Mischkanal (14 mm) wurde Formel 4.9 angewendet. Die folgende Tabelle 5.8 zeigt die berechneten Werte.

**Tabelle 5.8: Energiedissipation im gesamten Mischkanal in Abhängigkeit der Re-Zahl bei drei untersuchten T-Mischer-Typen.**

Re-Zahl			Energiedissipation [ $\text{W kg}^{-1}$ ]		
500x250x300	1000x500x300	1600x400x300	500x250x300	1000x500x300	1600x400x300
17	5	10	1,7	0,15	0,9
53	51	50	9,5	7,0	7,4
97	99	100	29,6	24,9	34,9
255	251	247	355,5	141,5	198,7
350	350	356	702,1	319,6	435,5
457	458	-	1367,8	582,1	-

Erkennbar ist, dass für Mischer 500x250x300 die höchsten Gesamt-Dissipationsraten erreicht werden. Bei diesem Mischer-Typ wird ein beträchtlicher Teil der Dissipationsrate durch Reibung der Fluidwirbel und der Kanalwandreibung erzeugt. Die beiden anderen Mischer zeigen entsprechend der gemessenen Druckverluste geringere Dissipationsraten. Bei Re-Zahlen von ca. 100, 250 und 350 ist auffällig, dass der mit breiterem Mischkanal ausgestattete Mischer-Typ 1600x400x300 höhere Dissipationsraten erzielt als der kleinere 1000x500x300 Mischer-Typ (siehe Druckverlustdiagramm 5.3). Das lässt darauf schließen, dass in diesem Mischer bei diesen Re-Zahlen mechanische Energie effektiver in die Bildung von Fluidwirbeln umgesetzt wird.

Zur Berechnung einer konvektiv-diffusiven Mikromischzeit  $t_M$  wurde Formel 4.15 angewendet. Für diese Berechnung wird angenommen, dass der Druckverlust im Mischkanal fast ausschließlich durch Fluid- und Wandreibung in einer kurzen Verwirbelungszone (50-300  $\mu\text{m}$  je nach Strömungsgeschwindigkeit) hinter der geometrischen Umlenkung erzeugt wird, dessen Länge von der Strömungsgeschwindigkeit und der Kanalgeometrie ( $w_m \sim 1/A$ ) abhängt.<sup>[138]</sup> Diese Annahme konnte durch Vergleich der mittels Simulation erzeugten Strömungsbilder der unterschiedlichen Mischer-Typen bestätigt werden. Nach Laminarisierung der Strömung hinter der Mischzone ist der zusätzlich durch Reibung erzeugte Druckverlust gering im Vergleich zur Konvektionszone. Bei Mischer-Typ 1600x400x300 kann von einer weiteren Verkürzung der Wirbelzone ausgegangen werden, weil der Strömungsumschlag im Engulfment-Regime bei niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten verglichen mit den anderen Mischer-Typen erfolgt und die Strömung beim Übergang in den Mischkanal durch Öffnung des Querschnitts abgebremst wird. Die festgelegte Wirbelzonenlänge in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit und der daraus resultierende spezifische Leistungseintrag in der Wirbelzone sind in Tabelle 5.9 dargestellt. Die aus dem spezifischen Leistungseintrag berechnete Mikromischzeit findet sich in Tabelle 5.10.

Zur Festlegung der Länge der Wirbelzone wurde in den fotografischen Strömungsaufnahmen (siehe z.B. Abbildung 5.5) das Ende des *large vortex* als Ende der Wirbelzone definiert, da ab dieser Position im Mischkanal die Wirbelbildung und der -zerfall nahezu abgeschlossen ist.

**Tabelle 5.9: Wirbelzonenlänge und spezifischer Leistungseintrag in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit/Re-Zahl bei drei untersuchten T-Mischer-Typen.**

$W_m$ [ $m\ s^{-1}$ ]			Wirbelzone [ $\mu m$ ]		
500x250x300	1000x500x300	1600x400x300	500x250x300	1000x500x300	1600x400x300
0,6	0,5	0,4	500	400	300
0,8	0,7	0,6	1000	600	500
1,1	0,9	-	1200	1000	-
Re-Zahl [-]			$\varepsilon$ in Wirbelzone [ $W\ kg^{-1}$ ] $10^3$		
255	251	247	9,9	4,9	9,3
350	350	356	9,8	7,4	12,2
457	458	-	15,9	8,1	-

In Tabelle 5.9 ist erkennbar, dass Mischer-Typ 1600x400x300 bei einer Re-Zahl von ca. 350 die kürzeste Wirbelzone bei gleichzeitig hohen Dissipationsraten aufweist.

Der Vergleich der dissipierten Leistung in der Wirbelzone bei den untersuchten Mischern mit dem in der Arbeit von Stemich (2006) berechneten Leistungseintrag zeigt eine ähnliche Größenordnung. Dabei ist aber zu beachten, dass in der Simulation ein Mischer der Maße 200x100 (BxH) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,9 bzw. 1,4  $m\ s^{-1}$  untersucht wurde, was aufgrund des größeren Verhältnisses von  $l_k/d_h$  theoretisch zu einem höheren Leistungseintrag, bedingt durch den höheren Druckverlust im T-Mischer bei dieser Re-Zahl, führen sollte. Andererseits wurde die Wandrauheit  $k$  in der Simulation bei Stemich nicht berücksichtigt. Des Weiteren spielt das Aspektverhältnis und die relativ geringe Kanalhöhe eine Rolle bei der Wirbelbildung an der geometrischen Umlenkung.

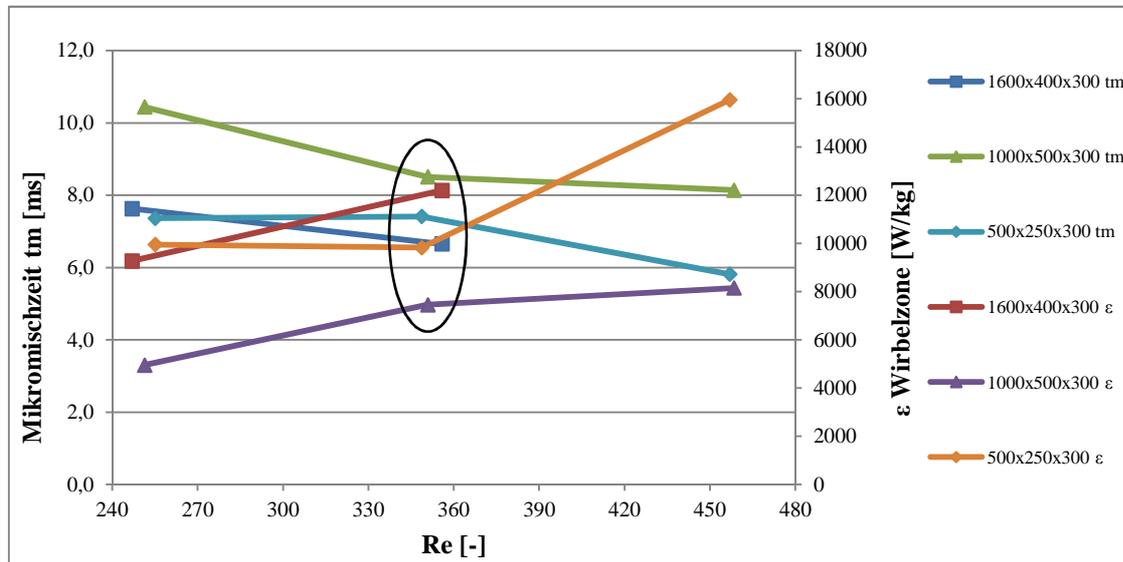
**Tabelle 5.10: Konvektiv-diffusive Zeitskala für Mikrovermischung in Abhängigkeit der Re-Zahl bei drei untersuchten T-Mischer-Typen.**

Re-Zahl [-]			Mikromischzeit $t_M$ [ms]		
500x250x300	1000x500x300	1600x400x300	500x250x300	1000x500x300	1600x400x300
255	251	247	7,4	10,4	7,6
350	350	356	7,4	8,5	6,7
457	458	-	5,8	8,1	-

Trotz der relativ guten Übereinstimmung der in der Wirbelzone auftretenden Energiedissipation zwischen Simulation und Experiment muss festgehalten werden, dass es sich bei der experimentellen Festlegung der Wirbelzonenlänge mehr um eine grobe Näherung handelt, da diese Einschätzung auf der Grundlage der optischen Detektion anhand der Simulations- und Strömungsbilder erfolgt. Es ist deshalb bei der Mischzeitberechnung durchaus mit einem Fehler von 20-30 % zu rechnen. Tabelle 5.10 zeigt die berechneten Mikromischzeiten der untersuchten Mischer in Abhängigkeit der Re-Zahl.

Die Länge der konvektiv-diffusiven Mischzeit zeigt, dass Mischer-Typ 1600x400x300 bei einer Re-Zahl von ca. 350 kürzere Mischzeiten erzielt als die anderen beiden untersuchten Mischer-Typen.

Die Mischzeiten und Dissipationsraten sind im folgenden Diagramm 5.5 für alle drei Mischer-Typen dargestellt.



**Diagramm 5.5:** Mikromischzeit und dissipierte Leistung in der Wirbelzone vs. Re-Zahl für T-Mischer-Typen.

Klar ersichtlich ist das Mischer-Typ 1600x400x300 bei der Re-Zahl von 350 verglichen mit den anderen Mixern kürzere Mischzeiten erreicht. Diese liegen sogar unterhalb der Mischzeit von Mischer-Typ 1000x500x300 bei einer Re-Zahl von ca. 450.

Die zur homogenen Vermischung der Reaktionsmasse benötigte effektive Mischzone  $l_M$  (ohne Zeitskala der Reaktion) wird aus dem Produkt der konvektiv-diffusiven Mischzeit und der bei dieser Re-Zahl auftretenden Strömungsgeschwindigkeit erhalten (Formel 5.3, Tabelle 5.11).

$$l_M = t_M \cdot w_m \quad (5.3)$$

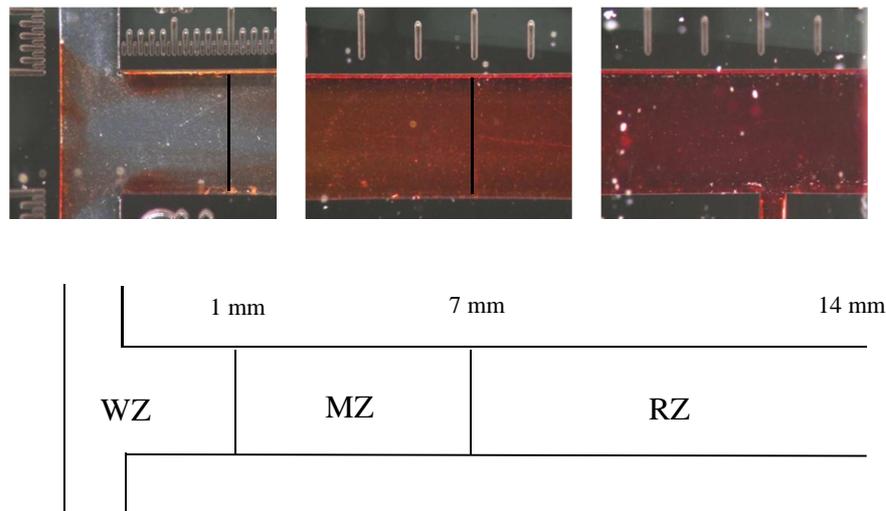
Tabelle 5.11 zeigt die Länge der effektiven Mischzone in Abhängigkeit der Re-Zahl für die untersuchten T-Mischer-Typen.

**Tabelle 5.11:** Effektive Mischzone  $l_M$  in Abhängigkeit der Re-Zahl im Mischkanal für unterschiedliche T-Mischer-Typen.

Re-Zahl [-]			Mischzone $l_M$ [mm]		
500x250x300	1000x500x300	1600x400x300	500x250x300	1000x500x300	1600x400x300
255	251	247	4,4	5,0	3,3
350	350	356	6,1	5,7	4,2
457	458	-	6,3	7,2	-

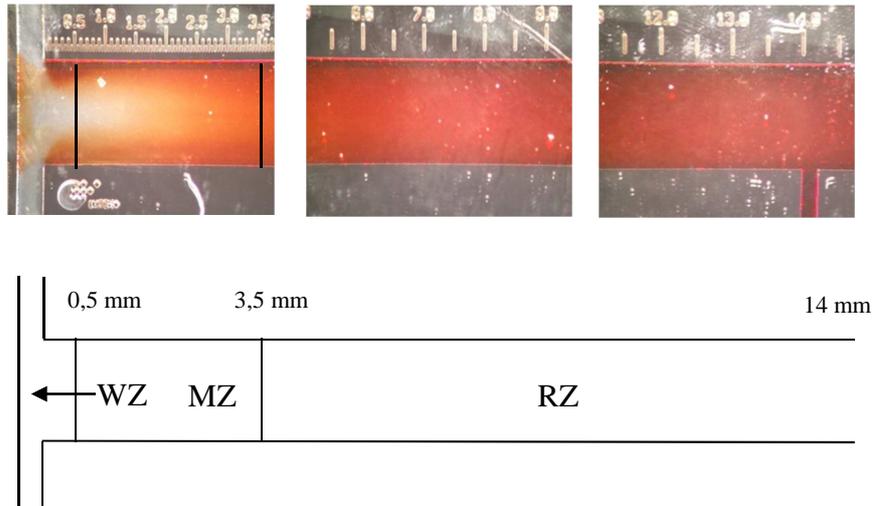
Aufgrund der vergleichsweise kurzen Mischzeiten bei gleichzeitig relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten ist die Mischzone bei Mischer-Typ 1600x400x300 kürzer als bei den anderen untersuchten Mischer-Typen.

Zur Veranschaulichung und Validierung der rechnerisch erhaltenen Zonen für Wirbelbildung und Vermischung im Mischkanal wurde ein visueller Vergleich mit den experimentell erhaltenen Strömungsfotos herangezogen.



**Abbildung 5.7:** Grafische Veranschaulichung der Vermischung (Mischer-Typ 1000x500x300,  $Re = 458$ ); WZ: Wirbelzone; MZ: Mischzone; RZ: Reaktionszone.

Sowohl in Abbildung 5.7 als auch 5.8 ist die Unterteilung in Zonen im Mischkanal deutlich erkennbar. Mit WZ ist die Wirbelzone am Anfang des Mischkanals gekennzeichnet. Für Mischer-Typ 1600x400x300 ( $Re = 356$ ) ist diese Zone im Vergleich zum anderen Mischer-Typ ( $Re = 458$ ) aufgrund der geringeren Strömungsgeschwindigkeit (längere hydrodynamische Verweilzeit), der Strömungsverzögerung und des größeren Kanalquerschnitts verkürzt. Das Ende der Wirbelzone ist anhand Positionen intensiver Rotfärbung an den Eckbereichen der geometrischen Umlenkung gekennzeichnet. An die Wirbelzone schließt sich die Mischzone MZ konvektiv-diffusiver Vermischung an. Diese Zone ist für Mischer-Typ 1600x400x300 sichtbar kürzer. Bei diesem Mischer-Typ erfolgt das Aufbrechen der symmetrischen Wirbelstrukturen bei kleineren  $Re$ -Zahlen als beim andern Mischer-Typ (siehe auch Tabelle 5.6) aufgrund des größeren Aspektverhältnisses des Mischkanals und der Strömungsverzögerung. Die Folge daraus ist, dass in der Wirbel- und Mischzone mehr Energie dissipiert und effektiver in Quervermischung umgesetzt wird, was an der intensiveren Rotfärbung am Übergang zur Mischzone erkennbar ist. Hieraus leitet sich auch die geringere Länge der Mischzone ab. Nachdem die Mischzone durchlaufen wurde und das Reaktionsgemisch durch konvektiv-diffusive Vermischung auf kleinste Skalen herangeführt wurde erfolgt der Übergang in die Reaktionszone RZ. Diese ist durch eine sichtbare Intensivierung der roten Färbung erkennbar, das Resultat des Zusammentrittes der Reaktionspartner und der Reaktion zum  $Fe(SCN)_3$  auf kleinsten Längenskalen.



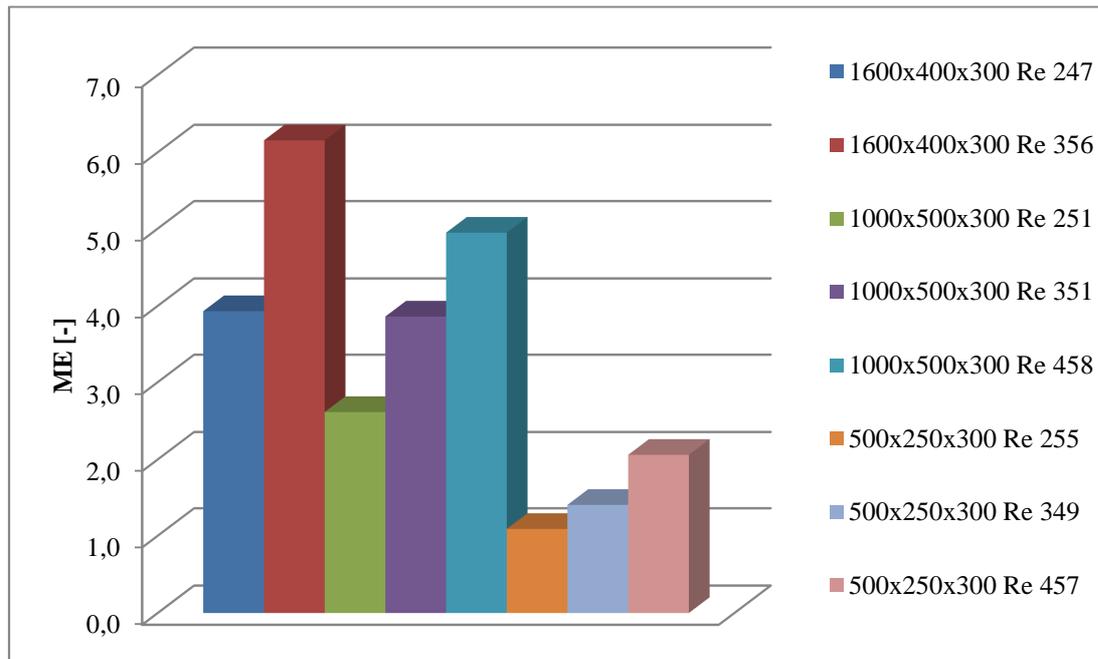
**Abbildung 5.8:** Grafische Veranschaulichung der Vermischung (Mischer-Typ 1600x400x300,  $Re = 356$ ); WZ: Wirbelzone; MZ: Mischzone; RZ: Reaktionszone.

### 5.1.3 Beurteilung der Mischereffizienz

Alle untersuchten Mischer zeigen ab einer bestimmten Höhe der  $Re$ -Zahl (Engulfment-Regime) eine vollständig homogene Vermischung der Reaktionsmasse im Mischkanal. Zur Beurteilung der Effizienz eines Mikromischers wird die Mischereffizienz  $ME$  nach Kockmann et al. gebildet.<sup>[72]</sup> Bei dieser Kennzahl wird der für den Mischprozess benötigte Energieaufwand in Form des Druckverlustes  $\Delta p$  bzw. der Energiedissipation  $\varepsilon$  ins Verhältnis zum Mischergebnis (benötigte Mischzeit  $t_M$  bzw. Mischlänge  $l_M$ ) gesetzt. Zusätzlich fließen weitere Faktoren wie die Reaktorgeometrie  $d_h$ , die Viskosität der Fluide  $\eta$  und die Durchflussmasse des Reaktionsgutes (Massestrom) in die Kennzahl ein.

Anhand der Höhe der Kennzahl kann die Mischereffizienz beurteilt werden. Ein effizienter Mischer weist folgende Attribute auf:

- hohe Masseflussrate
- geringer Druckverlust
- kurze Mischzeit



**Diagramm 5.6:** Mischer-Effizienz der untersuchten T-Mischer bei Re-Zahlen im Engulfment- und instationären Bereich.

In Diagramm 5.6 wird deutlich, dass Mischer-Typ 1600x400x300 die beste Mischer-Effizienz sowohl bei Re-Zahlen um 250 als auch 350 gegenüber den anderen Mischer-Typen aufweist. Dies ist das Resultat aus dem hohen Masse-Durchsatz verglichen mit einem effektiven Umsatz der dissipierten Leistung in Vermischung (kurze Mischzeit  $t_M$ ).

## 5.1.4 Praktikumsversuch

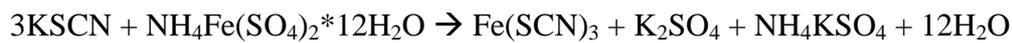
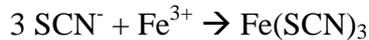
### 5.1.4.1 Einleitung

In der Versuchsanleitung werden die Studierenden mit grundlegenden Eigenschaften von Mikroreaktoren und verschiedenen Mischer-Typen vertraut gemacht und lernen einige Anwendungsbeispiele von MRT zur Produktion von Stoffen in der chemischen Industrie kennen. In den darauffolgenden Abschnitten werden theoretische Grundlagen für die zu bearbeitenden Versuchsinhalte gelegt. Hier werden das Auftreten unterschiedlicher Strömungsmuster an der geometrischen Umlenkung in Abhängigkeit der Re-Zahl vorgestellt und die Berechnungsgrundlagen für die Versuchsauswertung erläutert.

### 5.1.4.2 Aufgabenstellung

Durch die Studierenden sind das Mischverhalten und die Mischeffizienz mikrostrukturierter Mischer am Beispiel eines T-Mikromischers mit unterschiedlichen Abmessungen zu untersuchen. Dafür sind für zwei Reaktoren unterschiedlicher Abmessungen für sechs Re-Zahlen zwischen 5 und 500 für die Bereiche der reinen Laminar-, der Vortex-, der Engulfment-Strömung und der instationären Strömung, die zugehörigen Flussraten, die

Einlaufzonenlänge, der Druckverlust, die dissipierte Energie, die Mischerleistung, die mittlere Verweilzeit sowie die Mischgüte zu bestimmen. Die dafür am besten geeignete chemische Messmethode ist die Anwendung schneller chemischer Reaktionen. Im vorliegenden Falle dient zur Bestimmung der Effizienz der Mischung bei gleichzeitiger Visualisierung des Mischprozesses eine Farbreaktion mit Eisenthiocyanat entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



Der Konzentrationsverlauf des sich bildenden rotfarbenen Eisenthiocyanats ist über die Bestimmung des relativen Reaktionsvolumens zu verfolgen und auszuwerten. Dieser Verlauf ist für die Strömungsformen

- gerade Laminarströmung,
- Vortexströmung und
- Engulfmentströmung
- instationäre Strömung

experimentell zu bestimmen.

Das Verweilzeit- und Mischzeitverhalten sowie die Mischqualität sind mittels der dimensionslosen Kennziffern Fo-Zahl und Mischgüte zu berechnen. Es ist an Hand der Ergebnisse einzuschätzen, ob bei dem verwendeten Mischer mit seiner vorgegeben Geometrie und den zu variierenden Strömungsbereichen der Laminarströmung die Länge der Mischstrecke ausreicht, um das geforderte Ziel einer vollständig homogenen Mischung zu erreichen und welche technologischen Maßnahmen gegebenenfalls zu einer Verbesserung des Mischzieles führen.

### 5.1.4.3 Versuchsdurchführung

Die Versuche werden in einem in einer Halterung befindlichen Mikromischer, einem T-Mischer, der auf einem Mikroskopisch angeordnet ist, durchgeführt. Mit Hilfe der Methode der Auflichtmikroskopie kann der Mischprozess über eine Videokamera durch die Studierenden aufgenommen und auf dem Display des angeschlossenen PC verfolgt werden.

Die zu mischenden Fluide, wässrige Kaliumthiocyanat- und Ammonium-Eisen(III)-sulfat-Dodecahydrat-Lösung (Molverhältnis 1:3), werden dem Mikromischer im Volumenstromverhältnis 1:1 durch zwei drehzahlverstellbare pulsationsarme Taumelkolbenpumpen zugeführt und in einen Sammelbehälter gepumpt. Gemessen werden die Fließraten mittels Massendurchflussmesser und der statische Druck am Anfang und am Ende des Mischkanals mittels Drucksensoren. Diese Messungen werden über den PC verfolgt und aufgezeichnet. Die Bestimmung der Mischgüte erfolgt über ein spezielles Software-Programm (Mikroreaktortechnik 1.0).

### 5.1.4.4 Darstellung der Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind tabellarisch aufzulisten. Es sind zu berechnen:

- Theoretische Einlauf­länge  $l_{\text{Einlauf}}$
- Experimenteller Druckverlust  $\Delta p$
- Dissipierte Energie  $\varepsilon$
- Mischerleistung  $P$
- Mischzeitverhalten nach Fourier, Fo-Zahl, hydrodynamische Verweilzeit, diffusive Mischzeit
- Prozentuale Mischgüte  $M$

Der Druckverlauf und die berechnete Mischgüte sind in einem Diagramm über die Re-Zahl darzustellen (siehe Diagramme 5.1 und 5.3) und zu diskutieren. Von den verschiedenen Strömungsregimen werden Fotos angefertigt, die dem Protokoll als elektronische Datei beigelegt werden. Diese fotografischen Aufnahmen der Mischgüte im Mischkanal dienen der Identifizierung der jeweils aufgetretenen Strömungsform sowie dem Vergleich der Übereinstimmung zwischen numerischer (durch das Computerprogramm bestimmte) und visueller (optisch anhand der fotografischen Aufnahmen beurteilte) Mischgüte.

Zur Beurteilung des Mischzeitverhaltens wird die Fo-Zahl berechnet, anhand ihrer Ausprägung bewertet und das Mischzeitverhalten diskutiert (siehe Tabelle 5.7 und Diagramm 5.2).

**Tabelle 5.12: Ergebnisdarstellung Experiment 1.**

Nr.	Re	V	$L_{\text{Einlauf}}$	$\Delta p_{\text{exp}}$	Fo	$\varepsilon$	P	$\tau_{\text{H}}$	$\tau_{\text{D}}$
	[-]	$[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$	[m]	[Pa]	[-]	$[\text{W kg}^{-1}]$	[W]	[s]	[s]
1									
2									
3									
4									
5									

## 5.2 Synthese 1,3-Dialkylimidazolium-basierter Ionischer Flüssigkeiten

Dieses Kapitel stellt die Ergebnisse der Ausbeutemaximierung der modifizierten Radziszewski-Reaktion zur Direktsynthese 1,3-Dialkylimidazolium-basierter Ionischer Flüssigkeiten (ILs) aus primären *n*-Aminen ( $\text{R-NH}_2$ ), Formaldehyd (HCHO), Glyoxal ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ) und organischen oder anorganischen Säuren (HX) und die Überführung in ein kontinuierliches mikroreaktionstechnisches Verfahren im technisch relevanten Maßstab vor

(Abschnitt 5.2.2). Daran knüpft die Entwicklung eines Praktikumsversuchs für die studentische Ausbildung im Fach Chemie/Umweltchemie an. Hier wird die Bildung von 1,4-Dibutylimidazoliumacetat  $[C_4C_4IM][OAc]$  mittels der modifizierten Radziszewski-Reaktion in einer mikroreaktionstechnischen Anlage untersucht (Abschnitt 5.2.3).

Zuvor wurden in Abschnitt 3.4.1 Synthesewege für 1,3-Dialkylimidazolium-basierte ILs beleuchtet und in Abschnitt 3.4.2 Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der konventionellen Synthese 1,3-Dialkylimidazolium-basierter ILs sowie der Radziszewski-Reaktion zur Darstellung substituierter Imidazole mittels Mikroreaktionstechnik vorgestellt.

In Abschnitt 5.2.1 folgt die Beschreibung von Versuchen in konventioneller Glasapparatur (*batch*-Synthese) zur Ausbeutemaximierung in der modifizierten Radziszewski-Reaktion für das Reaktionsprodukt 1,4-Dibutylimidazoliumtetrafluoroborat  $[C_4C_4IM][BF_4]$ . Durch Variation der Reaktionsparameter sowie der Zugabereihenfolge der Reaktanten konnten günstige Reaktionsbedingungen aufgefunden werden, welche gesteigerte Reaktionsausbeuten, verglichen mit der in der Literatur beschriebenen Vorgehensweise, zeigen und die Synthese halogenfreier, wasserlöslicher ILs ermöglichen. Die optimierten Bedingungen wurden in der Folge auf die Synthese weiterer 1,3-homosubstituierter und 2,4,5-trimethylsubstituierter imidazolium-basierter ILs mit verändertem Substitutionsmuster angewendet, wobei der Säurebestandteil und die übrigen Reaktionspartner systematisch variiert wurden. Einige dieser Varianten wurden unter konventionellen Bedingungen in Großansätzen (bis 400 g Produkt) dargestellt, um die Anwendbarkeit der Reaktion im Laborkolben für die Herstellung technisch relevanter Mengen 1,3-Dialkylimidazolium-basierter ILs zu belegen.

Die konsequente Variation der Reaktanten und der Zugabereihenfolge in der modifizierten Radziszewski-Reaktion führte zu einer geeigneten Synthesevorschrift für die kontinuierliche Durchführung in einer mikroreaktionstechnischen Praktikumsapparatur. Für den Praktikumsversuch wurde eine Synthesevariante mit möglichst geringer Anzahl an Zugabeschritten (Reduzierung der Zahl der Förderpumpen) bei gleichzeitig hoher Ausbeute einer hydrophilen IL mit technischen interessanten Anwendungsmöglichkeiten ( $[C_4C_4IM][OAc]$  z.B. als Lösungsmittel für Zellulose) sowie möglichst geringer Toxizität der Chemikalien gewählt. Die Überführung der Radziszewski-Reaktion in ein mikroreaktionstechnisches Verfahren soll demonstrieren, dass hierdurch Verbesserungen bei der Reaktionsführung hinsichtlich RZA, Temperaturregime und Reaktionszeit im Sinne einer Prozessintensivierung erzielt werden können.

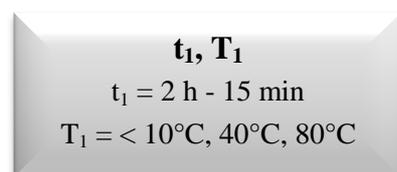
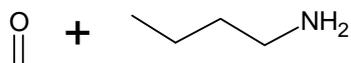
## **5.2.1 Diskontinuierliche Bildung von 1,3-Dibutylimidazoliumsalzen**

### **5.2.1.1 Ausbeutemaximierung der $[C_4C_4IM][BF_4]$ -Synthese im Laborkolben**

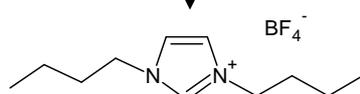
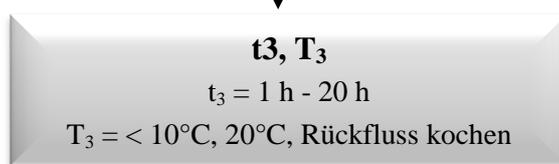
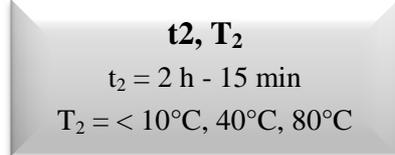
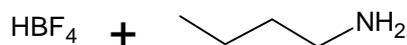
Durch Variation von Reaktionsparametern bei der Synthese, der hydrophoben Ionischen Flüssigkeit 1,3-Dibutylimidazoliumtetrafluoroborat  $[C_4C_4IM][BF_4]$  mittels der modifizierten

Radziszewski-Reaktion wurden günstige Bedingungen für gesteigerte Ausbeuten des Reaktionsprodukts identifiziert. <sup>[118]</sup>

### Formaldehyd + Butylamin



### Tetrafluoroborsäure + Butylamin



### 1,3-Dibutylimidazoliumtetrafluoroborat

#### Schema 5.1: Durchführungsschritte und Parametervariation der Synthese von [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][BF<sub>4</sub>].

Ausgehend von einer Synthesevorschrift nach Arduengo III <sup>[113-115]</sup> (Zugabesequenz I, siehe Schema 5.2) wurden systematisch Reaktionsparameter (Reaktionszeit, Temperatur, Reaktantenverhältnis) variiert und ihr Einfluss auf den Reaktionsverlauf untersucht. Das obige Schema 5.1 zeigt die Durchführungsschritte zur Synthese von [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][BF<sub>4</sub>] schematisch. Die Ausbeutemaximierung wurde auf einer Molskala von 0,05 des Reaktionsprodukts [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][BF<sub>4</sub>] bei äquimolarem Einsatz der Ausgangsstoffe durchgeführt.

In der Durchführung wird eine Mischung aus 0,05 mol Formaldehyd und 0,05 mol Butylamin bei variablen Zeiten ( $t_1$ ) und Temperaturen ( $T_1$ ) zur Reaktion gebracht. Zu diesem Reaktionsgemisch wird eine weitere Mischung aus 0,05 mol Tetrafluoroborsäure und 0,05 mol Butylamin bei wiederum variablen Reaktionszeiten ( $t_2$ ) und -temperaturen ( $T_2$ ) zugesetzt. In einem letzten Schritt erfolgt die Zugabe von 0,05 mol Glyoxal und Reaktion zum Endprodukt ( $t_3$ ,  $T_3$ ).

### Variation der Reaktionszeit

Als erster Parameter wurde die Reaktionszeit bei den einzelnen Reaktionsschritten systematisch variiert. Aus Vorarbeiten war bekannt, dass eine niedrige Reaktionstemperatur die selektive Bildung der im Verlauf der exothermen Teilschritte 1 und 2 erhaltenen Reaktionsprodukte begünstigt. Deshalb wurde zu Beginn bei niedrigen Reaktionstemperaturen für diese Reaktionsschritte gearbeitet.

**Tabelle 5.13:** Einfluss der Reaktionszeiten (Zugabesequenz I; *n*-Butylamin / Glyoxal / Formaldehyd / Tetrafluoroborsäure = 2:1:1:1;  $T_1 = T_2 < 10\text{ °C}$ ,  $T_3 = 20\text{ °C}$ ) auf die Ausbeute von  $[C_4C_4IM][BF_4]$  in der *batch*-Synthese.

$t_1$ [min]	$t_2$ [min]	$t_3$ [min]	Ausbeute [%] <sup>a</sup>
15	30	6	43
30	30	6	46
60	30	6	40
120	30	6	37
30	15	6	44
30	60	6	39
30	120	6	38
30	30	1	25
30	30	2	32
30	30	3	34
30	30	4	38
30	30	5	40
30	30	6	46
30	30	20	59

**a:** Isolierte Ausbeute, mit HPLC bestimmt

Tabelle 5.13 zeigt den Einfluss der Variation der Reaktionszeiten bei den verschiedenen Reaktionsschritten. Eine Unterschreitung der Reaktionszeit von 15 Minuten für die Reaktionszeiten  $t_1$  und  $t_2$  ist aufgrund des stark exothermen Charakters dieser Teilreaktionen nicht möglich. Es ist erkennbar, dass für die Reaktionszeiten  $t_1$  und  $t_2$  das beste Ausbeuteergebnis an  $[C_4C_4IM][BF_4]$  unter diesen Bedingungen bei 30 Minuten erreicht wird. Kürzere Reaktionszeiten resultieren in einem unvollständigen Umsatz der Ausgangsstoffe. Längere Reaktionszeiten bewirken dagegen keine Verbesserung der Ausbeute an

[C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][BF<sub>4</sub>]. Für die Reaktionszeit  $t_3$  ist nach 6 Stunden eine Ausbeute von 46 % zu verzeichnen. Nach insgesamt 20 Stunden für  $t_3$  steigt die Ausbeute auf 59 % an. Diese Variante wird für die weitere Untersuchung nicht berücksichtigt, da die geringfügig höhere Ausbeute den erhöhten Zeitaufwand nicht rechtfertigt.

### Variation der Reaktionstemperatur

Als nächster Parameter wurde die Auswirkung der Variation der Reaktionstemperatur bei den Teilschritten der Reaktion bei äquimolarer Zugabe der Reaktanten und den aufgefundenen günstigen Reaktionszeiten ( $t_1 = t_2 = 30$  min;  $t_3 = 6$  h) untersucht. Für die ersten beiden exothermen Teilschritte wurde keine Verbesserung hinsichtlich der Reaktionsausbeute erwartet. Allerdings sollte primär der Einfluss der Temperaturvariation auf den weniger exothermen und langsameren Teilschritt 3, also die Reaktion mit Glyoxal untersucht werden.

**Tabelle 5.14:** Einfluss des Reaktionstemperatur (Zugabesequenz I; *n*-Butylamin / Glyoxal / Formaldehyd / Tetrafluoroborsäure = 2:1:1:1;  $t_1 = t_2 = 30$  min,  $t_3 = 6$  h) auf die Ausbeute von [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][BF<sub>4</sub>] in der *batch*-Synthese.

T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>2</sub> [°C]	T <sub>3</sub> [°C]	Ausbeute [%] <sup>a</sup>
10	10	20	46
40	10	20	44
80	10	20	44
10	40	20	35
10	80	20	28
10	10	< 10	-
10	10	100 (Rückfluss)	54

a: Isolierte Ausbeute, HPLC

Der zweite exotherme Teilschritt der Reaktion reagiert empfindlich auf Temperaturerhöhung, wodurch die Ausbeute an dem gewünschten Reaktionsprodukt verringert wird. Beim ersten Teilschritt ist diese Sensitivität nicht zu beobachten. Dennoch werden bei erhöhten Temperaturen T<sub>1</sub> und/oder T<sub>2</sub> bräunliche Verfärbungen des Reaktionsprodukt erhalten, welche auf eine, wenn auch nur geringfügige Zersetzung der Zwischenprodukte hindeuten. Der dritte Reaktionsschritt, die Reaktion mit Glyoxal resultiert, in einer Verfestigung der Reaktionsmasse bei Temperaturen < 10 °C, welche den weiteren Fortlauf der Reaktion unterbindet. Bei stark erhöhten Temperaturen (Kochen unter Rückfluss) werden im Vergleich zur Variante bei 20 °C geringfügig höhere Ausbeuten erhalten. Der erhöhte Energieaufwand, bezogen auf die Ausbeutesteigerung in der Reaktion bei erhöhten Temperaturen macht diese Form der Reaktionsführung jedoch ineffizient.

## Variation der Reaktantenverhältnisse

Als nächster Einflussfaktor auf die Reaktionsausbeute wurde das relative Reaktantenverhältnis untersucht. Dazu wurde sukzessive jeweils eine Reaktionskomponente um 20 mol% gesteigert. In Tabelle 5.15 sind die Ergebnisse dargestellt.

**Tabelle 5.15:** Einfluss des Reaktantenverhältnis (Zugabesequenz I;  $t_1 = t_2 = 30$  min,  $t_3 = 6$  h;  $T_1 = T_2 < 10$  °C,  $T_3 = 20$  °C) auf die Ausbeute von  $[C_4C_4IM][BF_4]$  in der *batch*-Synthese.

$C_4H_9NH_2$	HCHO	$HBF_4$	$C_2H_2O_2$	Ausbeute [%] <sup>a</sup>
2	1	1	1	46
2	1	1,2	1	59
2	1	1,4	1	61
2	1,2	1	1	48
2	1	1	1,2	47
2,4	1	1	1	20

a: Isolierte Ausbeute, HPLC

Eine Erhöhung der Aminkomponente wirkt sich negativ auf die Reaktionsausbeute aus. Eine Erhöhung der anderen Komponenten zeigt keine Veränderung der Reaktionsausbeute. Die Menge der Säurekomponente hat einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe der Reaktionsausbeute. Hier werden Ausbeutesteigerungen bis zu 15 % erreicht. Aus den Ergebnissen wurde ein optimiertes Reaktantenverhältnis von einem Reaktantenüberschuss der Säurekomponente von 20 mol% abgeleitet.

## Variation der Zugabesequenz

Als weitere Faktoren wurden unterschiedliche Zugabevarianten und ihre Auswirkung auf die Reaktionsausbeute untersucht. Dies geschah zum einen um direkte Einflüsse der Zugabesequenz zu ermitteln. Zum anderen besteht das Ziel darin, eine praktikable Zugabesequenz zu identifizieren, welche sich im Hinblick auf die Umsetzung in ein kontinuierliches Verfahren durch eine minimale Anzahl der Zugabeschritte (Reduzierung der Anzahl der Förderpumpen) auszeichnet. Die untersuchten Sequenzen sind im folgenden Schema 5.2 verdeutlicht.



### 5.2.1.2 Direktsynthese anderer 1,3-homosubstituierter, imidazolium-basierter Ionischer Flüssigkeiten

Als nächster Schritt wurden die optimierten Bedingungen auf die Synthese weiterer 1,3-homosubstituierter, imidazolium-basierter ILs mit verändertem Substitutionsmuster angewendet. Einige dieser Verbindungen wurden exemplarisch in Großansätzen (bis 400 g) dargestellt, um die Machbarkeit der Maßstabsvergrößerung in der diskontinuierlichen Synthese zu belegen.

#### Variation der Säure

Durch Variation der Säurekomponente in der modifizierten Radziszewski-Reaktion ist eine Vielzahl an ILs mit veränderter Anionenstruktur zugänglich. Exemplarisch wurde zu Beginn der Fokus auf hydrophile ILs gelegt und dazu die Synthese unter optimierten Bedingungen mit Salz- und Essigsäure (HCl bzw. HOAc) mit den vier beschriebenen Zugabesequenzen durchgeführt. Für die Synthese mit Ameisensäure (HCO<sub>2</sub>H) wurde nur mit Zugabesequenz IV gearbeitet (siehe Tabelle 5.17 und 5.18).

**Tabelle 5.17:** Einfluss der Zugabesequenz ( $t_1 = t_2 = 30$  min,  $t_3 = 6$  h; *n*-Butylamin / Glyoxal / Formaldehyd / Säure = 2:1:1:1,2;  $T_1 = T_2 < 10$  °C,  $T_3 = 20$  °C) auf die Ausbeute von [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][OAc] und [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM]Cl in der *batch*-Synthese.

IL	Säure	Reinheit [%] <sup>a</sup>	Zugabesequenz/Ausbeute [%] <sup>b</sup>			
			I	II	III	IV
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM]Cl	HCl	78	60	72	67	63
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM][OAc]	HOAc	> 95	79	80	81	86

a: <sup>1</sup>H-NMR, HPLC; b: Isolierte Ausbeute

**Tabelle 5.18:** Ausbeute der *batch*-Synthese von [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][HCO<sub>2</sub>] mit Zugabesequenz IV ( $t_1 = t_2 = 30$  min,  $t_3 = 6$  h; *n*-Butylamin / Glyoxal / Formaldehyd / Ameisensäure = 2:1:1:1,2;  $T_1 = T_2 < 10$  °C,  $T_3 = 20$  °C).

IL	Säure	Reinheit [%] <sup>a</sup>	Ausbeute [%] <sup>b</sup>
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM][HCO <sub>2</sub> ]	HCO <sub>2</sub> H	> 95	85

a: <sup>1</sup>H-NMR, HPLC; b: Isolierte Ausbeute

Interessanterweise werden im Fall der Essigsäure höhere Ausbeuten als bei der Anwendung von Tetrafluorborsäure erhalten (siehe Tabelle 5.16 und 5.17). Für Salzsäure ist die Ausbeute verglichen mit Tetrafluorborsäure nahezu identisch. Für Ameisensäure werden mit Zugabesequenz IV Ausbeuten erhalten, welche in der Größenordnung von Essigsäure liegen (Tabelle 5.18). Wiederum zeigt sich, dass die Reaktionsausbeute in beiden Fällen

(Salz-, Essigsäure) relativ unabhängig von der gewählten Zugabesequenz ist. Eine Betrachtung der Säurestärken ( $pK_s$ -Werte) der verwendeten Säurekomponenten lässt auf einen Trend dahingehend schließen, dass schwächere Säuren höhere Ausbeuten des jeweiligen Reaktionsprodukts liefern.

Die  $pK_s$ -Werte von Tetrafluorbor- und Salzsäure betragen bei 20 °C in wässriger Lösung -0,4 bzw. -7 für starke bis sehr starke Säuren. <sup>[146,147]</sup> Die  $pK_s$ -Werte für die mittelstarken Säuren Essigsäure und Ameisensäure betragen 4,75 bzw. 3,77. <sup>[148]</sup> Dies lässt vermuten, dass im Verlauf der Reaktion die Lage des Protonierungs-Gleichgewichts zwischen Säure und Aminbase eine entscheidende Rolle spielt. Bei starken Säuren liegt das Gleichgewicht stärker auf der Seite des Ammoniumsalzes, welches möglicherweise zu unproduktiven Zwischenstufen und damit zu verringerten Ausbeuten im Verlauf der Synthese führt, welche zudem nur schwer aus der Reaktionsmischung entfernt werden können.

Die Messung des pH-Werts der Reaktionsprodukte  $[C_4C_4IM][OAc]$ ,  $[C_4C_4IM]Cl$ ,  $[C_4C_4IM][HCO_2]$  in 0,1 M wässriger Lösung ergab Werten zwischen 5,2-5,3 bzw. 2,2-2,9 bzw. 4,5-5,7 und lässt darauf schließen, dass in allen Produkten Reste der entsprechenden Säuren vorhanden sind.

## Variation der anderen Ausgangsstoffe

In weiteren Versuchen wurden Variationen aller Ausgangskomponenten (Säure, Amine, Aldehyde, Ketone) getestet, wobei mit Zugabesequenz IV unter optimierten Bedingungen gearbeitet wurde (Tabelle 5.19). Zugabesequenz IV wurde gewählt, weil sie sich im Hinblick auf die anderen Zugabesequenzen durch eine verringerte Anzahl an Zugabeschritten unterscheidet (Zeitersparnis) und die für die Mikroreaktorapplikation favorisierte Variante darstellt.

Durch die Verwendung unterschiedlicher Ausgangsstoffe in der modifizierten Radziszewski-Reaktion können gezielt 1,3-homosubstituierte, imidazolium-basierte ILs mit veränderten Resten am Imidazolium-Grundgerüst sowie neuen Anionen synthetisiert werden.

In dieser Arbeit wurde zum einen die Einführung neuer Reste an Position  $N^1$  und  $N^3$  des Imidazolium-Kations durch Verwendung von *n*-Alkylaminen wie 1-Methyl- und 1-Hexylamin untersucht. Des Weiteren auch die Funktionalisierung der Stickstoffreste mit Carboxymethyl bzw. Carboxyethyl-Gruppen durch Verwendung der Aminosäuren Glycin bzw.  $\beta$ -Alanin und die Einführung eines Alkenylrests (2-Propenylrest) durch die Verwendung von 1-Allylamin.

Als weitere Möglichkeit der Modifikation wurde die Synthese mit den veränderten Säurekomponenten Methansulfonsäure (MS) und Trifluormethansulfonsäure (TFMS) untersucht.

Durch den Einsatz von Acetaldehyd und 2,3-Butandion (Dimethylglyoxal) in der modifizierten Radziszewski-Reaktion wurde die Möglichkeit untersucht, Methyl-

Substituenten an den Positionen C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup> und C<sup>5</sup> des Imidazolium-Kations einzuführen. In Tabelle 5.19 sind Ergebnisse der modifizierten Radziszewski-Reaktion aufgeführt.

**Tabelle 5.19: Variation der Ausgangskomponenten in der optimierten Radziszewski-Reaktion (diskontinuierlich).**

Amin <sup>c</sup>	Säure <sup>c</sup>	Aldehyd <sup>c</sup>	IL <sup>c</sup>	Reinheit [%] <sup>a</sup>	Ausbeute [%] <sup>b</sup>	Beschaffenheit bei RT	Wassergehalt [w%] <sup>f</sup>
1-MA	AS	HCHO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> IM][HCO <sub>2</sub> ]	> 95	81	flüssig	5,51
1-MA	HOAc	HCHO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> IM][OAc]	> 95	75	flüssig	8,42
1-AA	AS	HCHO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[AAIM][HCO <sub>2</sub> ] <sup>c</sup>	> 95	70	flüssig	0,44
1-AA	HOAc	HCHO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[AAIM][OAc]	> 95	78	flüssig	0,97
1-AA	HCl	HCHO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[AAIM]Cl <sup>d</sup>	70	71	flüssig	nb
1-HA	AS	HCHO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> IM][HCO <sub>2</sub> ]	> 95	95	flüssig	3,67
1-HA	HOAc	HCHO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> IM][OAc]	> 95	75	flüssig	1,02
1-BA	MS	HCHO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM][MS]	63	nb	flüssig	nb
1-BA	TFMS	HCHO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM][TFMS]	60	nb	flüssig	nb
Glycin	HOAc	HCHO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[GlyGlyIM][OAc] <sup>c</sup>	> 90	94	fest	nb
β-Alanin	HOAc	HCHO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[AlaAlaIM][OAc] <sup>c</sup>	> 90	35	fest	nb

**a:** <sup>1</sup>H-NMR; **b:** Isolierte Ausbeute; **c:** [AAIM] = 1,3-Diallylimidazolium; [GlyGlyIM] = 1,3-Di(carboxymethyl)imidazolium; [AlaAlaIM] = 1,3-Di(2-carboxyethyl)imidazolium; AS = Ameisensäure; HOAc = Essigsäure; 1-MA = 1-Methylamin; 1-BA = 1-Butylamin; 1-AA = 1-Allylamin; 1-HA = 1-Hexylamin; HCHO = Formaldehyd; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = Glyoxal; **d:** Die Lösung aus Formaldehyd und HCl muss frisch unter einem Abzug hergestellt und verarbeitet werden, weil karzinogen wirkender Bis(chloromethyl)ether gebildet werden kann; **e:** [N<sup>1</sup>C<sup>2</sup>N<sup>3</sup>C<sup>4</sup>C<sup>5</sup>] = Atom-Nummerierung des Imidazolium-Kations; **f:** Bestimmt durch Karl-Fischer-Titration; **nb:** nicht bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, mit der modifizierten Radziszewski-Reaktion hydrophile 1,3 homosubstituierte Imidazoliumsalze mit veränderten N<sup>1</sup>-, N<sup>3</sup>-Resten und neuen Funktionalitäten an den Imidazolium-Stickstoffatomen zu synthetisieren.

Durch die Verwendung von 1-Alkylaminen (1-Methylamin, 1-Hexylamin) und Allylamin (2-Propenylamin) werden 1,3-homosubstituierten Imidazoliumsalze in sehr gute Reinheit und Ausbeute erhalten. Die 1,3-Dimethylimidazoliumsalze [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>IM][HCO<sub>2</sub>] und [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>IM][OAc] liegen aufgrund der hohen Kationensymmetrie bei Raumtemperatur als Feststoff vor. Im

obigen Fall werden diese bedingt durch einen erhöhten Restwassergehalt als viskose Flüssigkeiten erhalten.

Der Einsatz starker Säuren wie Salzsäure, Methan- und Trifluormethansulfonsäure resultiert in 1,3-homosubstituierten Imidazoliumsalzen mit veränderter Anionenstruktur. Die verringerten Reinheiten und Ausbeuten dieser Verbindungen korrelieren gut mit dem im Abschnitt 5.2.1.2 festgestellten Trend.

Durch Einsatz der Aminosäuren Glycin und  $\beta$ -Alanin kann gezielt eine Carboxyl-Funktion an den  $N^1$ - und  $N^3$ -Resten des Imidazolium-Kations eingeführt werden. Diese ILS [GlyGlyIM][OAc] und [AlaAlaIM][OAc] liegen bei Raumtemperatur als Feststoffe vor.<sup>[119]</sup>

Die Einführung von Methyl-Resten an den Positionen  $C^2$ ,  $C^3$  und  $C^5$  des Imidazolium-Kations konnte leider bisher nicht zufriedenstellend durchgeführt werden. Bei der Anwendung von Acetaldehyd und 2,3-Butandion in der Synthese können die entsprechenden Produkte nicht selektiv erhalten werden. Stattdessen werden im Verlauf der Synthese braune-schwarze Feststoffgemische erhalten, die eine weitere Durchmischung der Reaktionsmasse unterbinden. Die Bildung eines Feststoffs könnte wie an anderer Stelle von Wasserscheid (2009) beschrieben<sup>[149]</sup> durch den höheren Kohlenstoffanteils und die erhöhte Kation-Symmetrie und den damit gesteigerten Schmelzpunkt des zumindest in geringen Mengen gebildeten 1,3-Dialkyl-2-Methylimidazolium-Kations bedingt sein. In der Synthese mit Acetaldehyd und 2,3-Butandion ist neben der oben genannten Problematik der Schmelzpunkterhöhung auch eine geringere Reaktivität des Aldehyds bzw. Ketons in der Reaktion mit der Amin-Komponente denkbar. Durch den elektronenschiebenden Effekt der Methyl-Gruppe(n) in Acetaldehyd und 2,3-Butandion wird die Elektrophilie des Carbonyl-Kohlenstoffatoms herabgesetzt wodurch möglicherweise der Angriff des nucleophilen Amin-Stickstoffs erschwert wird.

## Großansätze

Des Weiteren wurde die Anwendbarkeit der Methode im Laborkolben für Großansätze bis 400 g Produkt der Imidazolium-Chloride, -Acetate und -Formiate mit 1-Ethyl-, 1-Butyl- und 1-Hexylamin untersucht. In den Großansätzen wurde mit Zugabesequenz IV gearbeitet. Tabelle 5.20 zeigt Reinheiten und Ausbeuten der synthetisierten 1,3-Dialkylimidazoliumsalze.

**Tabelle 5.20: Ausbeute und Reinheit von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen in Großansätzen (Laborkolben) bis 400 g.**

Produkt	Reinheit [%] <sup>a</sup>	Ausbeute [%] <sup>b</sup>	Wassergehalt [w%] <sup>c</sup>	RZA [kg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
1,3-Diethylimidazoliumacetat [C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> IM][OAc]	73	56	2,23	0,036
1,3-Dibutylimidazoliumacetat [C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM][OAc]	> 95	83	0,75	0,054

**Tabelle 5.20: Ausbeute und Reinheit von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen in Großansätzen (Laborkolben) bis 400 g (Fortsetzung).**

Produkt	Reinheit [%] <sup>a</sup>	Ausbeute [%] <sup>b</sup>	Wassergehalt [w%] <sup>c</sup>	RZA [kg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
1,3-Dihexylimidazoliumacetat [C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> IM][OAc]	> 95	79	2,03	0,039
1,3-Diethylimidazoliumchlorid [C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> IM]Cl <sup>d</sup>	65	62	1,78	0,034
1,3-Dibutylimidazoliumchlorid [C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM]Cl <sup>d</sup>	78	79	1,30	0,051
1,3-Dihexylimidazoliumchlorid [C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> IM]Cl <sup>d</sup>	75	74	1,97	0,047
1,3-Diethylimidazoliumformiat [C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> IM][HCO <sub>2</sub> ]	72	66	0,74	0,043
1,3-Dibutylimidazoliumformiat [C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM][HCO <sub>2</sub> ]	> 95	86	1,09	0,056
1,3-Dihexylimidazoliumformiat [C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> IM][HCO <sub>2</sub> ]	> 95	79	0,45	0,049

**a:** Bestimmt mit <sup>1</sup>H-NMR; **b:** Isolierte Ausbeute; **c:** Bestimmt durch Karl-Fischer-Titration; **d:** Die Lösung aus Formaldehyd und HCl muss frisch unter einem Abzug hergestellt und verarbeitet werden, weil karzinogen wirkender Bis(chloromethyl)ether gebildet werden kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Maßstabsvergrößerung der Reaktion im Laborkolben möglich ist. Die 1,3-Dialkylimidazoliumformiate und -acetate werden in guten Reinheiten und Ausbeuten erhalten, wobei die synthetisierten 1,3-Diethylimidazoliumformiate und -acetate eine geringere Reinheit als die entsprechenden 1,3-Dibutyl- und 1,3-Dihexylimidazoliumsalze aufweisen. Bezüglich der synthetisierten 1,3-Dialkylimidazoliumchloride ist festzustellen, dass bei Verwendung einer starken Säure (HCl) Produkte geringere Reinheit und Ausbeute entsprechend dem oben Gesagten erhalten werden. Wiederum liegt die Reinheit der 1,3-Diethylimidazoliumchloride unterhalb der Reinheit der entsprechenden 1,3-Dibutylimidazolium- und 1,3-Dihexylimidazoliumchloride.

Nachteilig auf die Synthese im vergrößerten Maßstab wirken sich die stark verlängerten Dosierzeiten aus, welche erforderlich sind, um die vorgegebene Temperatur von < 10 °C im ersten Reaktionsschritt einzuhalten. Durch unzureichende Wärmeabfuhr während der Reaktantenzugabe weisen die Reaktionsprodukte stets eine mittlere bis starke Braunfärbung auf, welche auf die Bildung von geringen Mengen an Nebenprodukten zurückzuführen ist.

## 5.2.2 Kontinuierliche Bildung von 1,3-Dibutylimidazoliumsalzen im Mikroreaktor

Unter optimierten Bedingungen und Anwendung der Zugabesequenz IV wurde die modifizierte Radziszewski-Reaktion in eine kontinuierlich arbeitende mikroreaktionstechnische Anlage übertragen mit dem Ziel, 1-3-dialkylimidazolium-basierte ILs in technisch relevantem Maßstab zu produzieren. Untersucht wurde die Synthese der hydrophilen ILs  $[C_4C_4IM]Cl$  und  $[C_4C_4IM][OAc]$ . Hiermit war gleichzeitig die Frage verbunden, ob durch die Mikroreaktorapplikation Vorteile in der Reaktionsführung hinsichtlich Temperaturregime und Reaktionszeit im Sinne einer Prozessintensivierung erzielt werden können, wie in der Literatur z.B. bei Hessel et al. (2004) und Pohar et al. (2009) beschrieben wird. <sup>[150,151]</sup> Bedingt durch die Reaktionsstöchiometrie der optimierten Radziszewski-Reaktion wurden unterschiedliche Gesamtflussraten von 0,2-2,6 mL min<sup>-1</sup> angewendet. Dabei kamen Verweilzeitstrecken (VZS) von 9,5, 20 und 37 m entsprechend einem Volumen der Reaktionsstrecken (Anlagevolumen ohne Reaktor) von 7,7 mL, 16,2 mL bzw. 30,0 mL zum Einsatz um die mindestens erforderlichen Verweilzeiten in der Anlage für eine maximale Ausbeute der Reaktionsprodukte zu bestimmen (siehe Tabelle 5.21). Zu Beginn der Untersuchung wurde zur Vermeidung von Temperaturspitzen während des ersten exothermen Reaktionsschritts ( $C_4H_9-NH_2 + (HCHO +HX)$ ) der erste Mikroreaktor in einem Wasserbad gekühlt. In der Folge zeigte sich, dass diese Kühlung keinen entscheidenden Vorteil bezüglich der Produktreinheit bietet. Des Weiteren ergaben Versuche, in denen die zweite Verweilzeitstrecke temperiert wurde (40 °C), keine Verbesserungen hinsichtlich Produktausbeute und -reinheit, weshalb der zweite Reaktionsschritt bei Umgebungstemperatur durchgeführt wurde. Das Flussschema der Anlage sowie die Versuchsdurchführung sind in Abschnitt 4.2 beschrieben. Tabelle 5.21 zeigt die Reaktionsparameter sowie Verweilzeiten und Raum-Zeit-Ausbeuten der Synthese von  $[C_4C_4IM]Cl$  und  $[C_4C_4IM][OAc]$ .

Zuerst wurde die Synthese von  $[C_4C_4IM]Cl$  mit kurzen Verweilzeitstrecken (9,5 m Gesamtlänge) bei unterschiedlichen Flussraten untersucht, um geeignete Verweilzeiten für die Reaktion aufzufinden (Tabelle 5.21, Nr. 1-3). Hier zeigte sich, dass die maximale Verweilzeit von 15,1 Minuten bei der entsprechenden Flussrate nicht ausreicht, um hohe Ausbeuten des gewünschten Reaktionsprodukts zu erhalten. Um Reaktionszeiten entsprechend der Batch-Synthese von  $t_3 = 6$  h zu ermöglichen, wären entsprechend der angewendeten Flussraten in Tabelle 5.21 (Nr. 1-3) Verweilzeitstrecken von 222 m, 444 m bzw. 1110 m notwendig.

**Tabelle 5.21:** Reaktionsparameter<sup>a</sup> für die kontinuierliche Synthese von [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM]Cl (Nr. 1-6) und [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][OAc] (Nr. 7-9).

Nr.	VZS			Flussrate			VZ			Ausbeute	Kapazität	RZA
	[m]			[mL min <sup>-1</sup> ]			[min]					
	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -NH <sub>2</sub>	HCHO + HCl <sup>b</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gesamt	τ <sub>1</sub>	τ <sub>Gesamt</sub>	[%] <sup>c</sup>	[kg d <sup>-1</sup> ]	[kg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	
1	2,5	7,0	0,20	0,20	0,12	0,52	5,07	15,10	5	0,01	0,08	
2	2,5	7,0	0,40	0,39	0,23	1,02	2,57	7,55	10	0,06	0,31	
3	2,5	7,0	1,00	0,98	0,58	2,56	1,02	3,01	12	0,17	0,92	
4	7,0	30,0	0,34	0,30	0,20	0,84	8,87	35,71	45	0,22	0,30	
5	7,0	30,0	0,17	0,15	0,10	0,42	17,73	71,42	55	0,13	0,18	
6	7,0	30,0	0,09	0,08	0,05	0,22	33,38	136,35	69	0,09	0,12	
			C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -NH <sub>2</sub>	HCHO + HOAc	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gesamt						
7	5,0	15,0	0,35	0,25	0,20	0,80	6,76	20,27	50	0,27	0,70	
8	7,0	30,0	0,35	0,25	0,20	0,80	9,46	37,50	74	0,40	0,56	
9	7,0	30,0	0,18	0,13	0,10	0,41	18,31	73,16	91	0,25	0,35	

**a:** c(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-NH<sub>2</sub>) = 10.08 mol L<sup>-1</sup>, c(HCHO, 37 % aq.) = 13.34 mol L<sup>-1</sup>, für Nr. 1-3 c(HCl, 32 % aq.) = 10.18 mol L<sup>-1</sup>, für Nr. 4-6 c(HCl, 37 % aq.) = 12.03 mol L<sup>-1</sup>, c(HOAc, > 99 %) = 17.49 mol L<sup>-1</sup>, c(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 40 % aq.) = 8.75 mol L<sup>-1</sup>; **b:** Die Lösung aus Formaldehyd und HCl muss frisch unter einem Abzug hergestellt und verarbeitet werden, weil karzinogen wirkender Bis(chloromethyl)ether gebildet werden kann; **c:** Außer bei Nr. 6 und 9, erhöhen sich die Ausbeuten mit der Zeit durch Weiterreagieren im Auffangbehälter; Isolierte Ausbeute bestimmt mit HPLC und <sup>1</sup>H-NMR; Reinheit bestimmt mit HPLC, <sup>1</sup>H-NMR; [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM]Cl 80 %, [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][OAc] > 95 %.

Deshalb wurde in der Folge mit einer längeren Gesamt-VZS von 37 m und verringerten Flussraten von 0,8, 0,4 und 0,2 mL min<sup>-1</sup> gearbeitet (Tabelle 5.21, Nr. 4-6). Hierdurch konnte bei einer mittleren Gesamt-Verweilzeit von 136 Minuten (103 Minuten in VZS L<sub>2</sub>) eine Ausbeutesteigerung auf 70 % und eine RZA sowie Kapazität von 0,12 kg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> bzw. 0,09 kg d<sup>-1</sup> erreicht werden (Tabelle 5.21, Nr. 6).

Die Reaktionsparameter wurden in der Folge auf die Synthese von [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][OAc] angewendet. Erstaunlicherweise wurde [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][OAc] bei einer mittleren Gesamt-Verweilzeit von nur 73 Minuten (55 Minuten in VZS L<sub>2</sub>) mit einer Ausbeute von 91 % erhalten. Daraus resultierte eine RZA bzw. Kapazität von 0.35 kg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> bzw. 0.25 kg d<sup>-1</sup> (Tabelle 5.21, Nr. 9).

Die Ergebnisse zeigen deutlich das Potential der Mikroreaktionstechnik zur Prozessintensivierung bei der Überführung einer diskontinuierlichen Synthese in ein kontinuierliches mikroreaktionstechnisches Verfahren.

**Tabelle 5.22: Vergleich der Direktsynthese von 1,3-Dibutylimidazolium-basierten ILs in kontinuierlicher und diskontinuierlicher Verfahrensweise.**

Produkt	Parameter	Laborkolben, diskontinuierlich	Mikroreaktor, kontinuierlich
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM]Cl	Verweilzeit, Reaktionszeit [h]	7	2,3
	Temperatur (Umgebung) [°C]	< 10	25
	RZA [kg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	0,004	0,12
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM][OAc]	Verweilzeit, Reaktionszeit [h]	7	1,2
	Temperatur (Umgebung) [°C]	< 10	25
	RZA [kg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	0,006	0,35

Im Fall der Synthese von [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM]Cl bzw. [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][OAc] wird eine Verringerung der Reaktionszeit um den Faktor 3 bzw. 6 für die Chlorid- bzw. Acetat-IL verglichen mit der diskontinuierlichen Synthese bei geringfügiger Erhöhung der Ausbeute erreicht. Die Raum-Zeit-Ausbeute in der kontinuierlichen Synthese wird verglichen mit der batch-Synthese um den Faktor 30 bzw. 60 gesteigert (siehe Tabelle 5.22). Die Verbesserung der Syntheseparameter kann auf die hohe Mischqualität in mikroreaktionstechnischen Bauteilen zurückgeführt werden. Bedingt durch das große Oberflächen-Volumen-Verhältnis in Mikroreaktoren werden kürzere Mischzeiten bei gleichzeitig gesteigertem Wärmeaustausch mit der Umgebung erzielt. Hierdurch wird die Bildung von Nebenprodukten durch das Auftreten von Temperaturspitzen während der Reaktion unterdrückt. Die Limitierung der Reaktion durch Stoff- und Wärmetransportphänomene im Laborkolben wird in der mikroreaktionstechnischen Anlage verringert und der Reaktionsverlauf in größerem Maß durch die Reaktionskinetik kontrolliert (Zeitersparnis). Des Weiteren trägt die Miniaturisierung der synthesesrelevanten Anlagenteile zur Erhöhung der spezifischen Produktleistung im Vergleich zur Reaktionsführung im Laborkolben bei.

Die Überführung der modifizierten Radziszewski-Reaktion in ein kontinuierliches mikroreaktionstechnisches Verfahren hat gezeigt, dass hydrophile ILs wie 1,3-Dibutylimidazoliumacetat in hoher Reinheit (> 95 %) und Ausbeute (90 %) synthetisiert werden können. Die Reinheit liegt in der Größenordnung von kommerziell verfügbaren Ionischen Flüssigkeiten. Für das 1,3-Dibutylimidazoliumchlorid liegt die Ausbeute niedriger (70 %), diese IL wird mit einer Reinheit von 80 % erhalten.

Die modifizierte Radziszewski-Reaktion ist atomeffizient, geht von relativ preiswerten Basischemikalien aus, Wasser ist das einzige Nebenprodukt der Reaktion. Damit erfüllt die

Reaktion Nachhaltigkeits-Anforderungen, die an chemische Prozesse gestellt werden. Die Synthese im Mikroreaktor kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden und spart somit Energiekosten verglichen mit der konventionellen IL-Synthese, die in diesem Fall zur Temperierung des Reaktionsgemisches aufgebracht werden müssen. Des Weiteren besteht Potential, den Produktionsmaßstab der im Mikroreaktor produzierten ILs zukünftig durch Maßnahmen (z.B. Erhöhung der Produktreinheit, Längere Verweilzeitstrecke bei höherer Flussrate) weiter zu steigern.

Ob die modifizierte Radziszewski-Reaktion zur Herstellung imidazolium-basierte ILs den Bedarf an Energie und Lösungsmittel im Vergleich zur konventionellen Synthese verringert, darüber sollen in der Zukunft detaillierte Energie- und Kostenberechnungen Aufschluss geben.

Ein Vergleich der Chemikalienkosten der konventionellen Synthese und der modifizierten Radziszewski-Reaktion lässt den Schluss zu, dass imidazolium-basierte ILs mit der modifizierten Radziszewski-Reaktion kosteneffizient hergestellt werden können. Die Chemikalienkosten für die in dieser Arbeit kontinuierlich hergestellten  $[C_4C_4IM]$ -basierten ILs liegt zwischen 110-150 € (Deutschland, Sigma-Aldrich, März 2011, 1 kg-Maßstab). Auf derselben Mengen-Skala bei 95 % Ausbeute liegt der Preis für die Ausgangschemikalien zur konventionellen Synthese von  $[C_4MIM]Cl$  und  $[C_4C_4IM]Cl$  mit ca. 180 € bzw. 400-500 € (Deutschland, Sigma-Aldrich, März 2011, 1 kg-Maßstab) im ersten Fall in einer ähnlichen Größenordnung, im zweiten Fall aber deutlich darüber. Die kommerziell erhältliche IL  $[C_4MIM]Cl$  kostet momentan im Handel 224 €/kg (Deutschland, Sigma-Aldrich, März 2011, 1 kg-Maßstab). Die mit der modifizierten Radziszewski-Reaktion günstig herzustellenden 1,3-Dialkylimidazoliumacetate kosten im Handel beispielsweise als  $[C_4MIM][OAc]$  582 €/kg (Deutschland, Sigma-Aldrich, März 2011, 1 kg-Maßstab).

Hier müssen weitere Faktoren berücksichtigt werden, die den Preis der ILs in der modifizierten Radziszewski-Reaktion weiter verringern. Zum einen werden Basis-Chemikalien (wie sie in der modifizierten Radziszewski-Reaktion eingesetzt werden) proportional billiger, wenn sie im Tonnen-Maßstab eingesetzt werden als spezialisierte Chemikalien wie etwa 1-Methylimidazol (150 €/kg, Deutschland, Sigma-Aldrich, März 2011, 1 kg-Maßstab). Zum anderen stellt  $[C_4MIM]Cl$  ein Zwischenprodukt in der konventionellen Synthese dar, weshalb weitere Kosten für den Anionenaustausch berücksichtigt werden müssen.

Des Weiteren kann die Säure-Komponente in der modifizierten Radziszewski-Reaktion gezielt variiert und die gewünschten ILs direkt produziert werden. Ein weiterer wichtiger Vorteil liegt in der Tatsache begründet, dass in der modifizierten Radziszewski-Reaktion einfach hydrophile, halogenid-freie ILs hergestellt werden können, welche einen wichtigen Aspekt in der Anwendung dieser ILs bezüglich Katalysatorstabilität und Reaktorkorrosion darstellt.

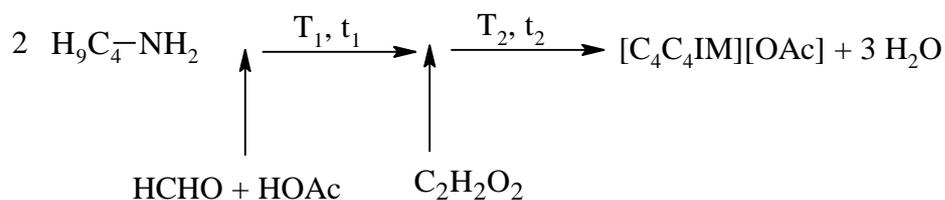
Die Bildung von 1,3-Dialkylimidazoliumacetat wurde aus zwei Gründen für die Umsetzung in einen mikroreaktionstechnischen Praktikumsversuch gewählt. Die Reaktion produziert eine hydrophile, halogenid-freie IL mit technisch interessanten Eigenschaften (z.B. als

Lösungsmittel für Cellulose) in attraktiven Ausbeuten und Reinheiten. Des Weiteren eignen sich die eingesetzten Ausgangsstoffe besser für eine Durchführung im studentischen Praktikum, weil vor allem der Einsatz der ungefährlicheren Essigsäure (verglichen mit Salzsäure) Sicherheitsrisiken minimiert. Ein weiteres Problem, was hierdurch umgangen wird, stellt die Tatsache dar, dass in Mischungen von Salzsäure und Formaldehyd, wie sie in der Synthese angewendet werden, die Gefahr der Bildung krebserregender Bis(chloromethyl)ether besteht. Der Praktikumsversuch wird im folgenden Abschnitt erläutert.

## 5.2.3 Praktikumsversuch

### 5.2.3.1 Einleitung

In der Einleitung wird beschrieben, dass Versuche zur Ausbeutemaximierung von  $[C_4C_4IM][OAc]$  im Laborkolben (Batch-Betrieb) auf einer Mol-Skala von 0,05 und bei einer auf quantitative Ausbeute bezogenen Endkonzentration von  $2 \text{ mol L}^{-1}$  Produkt im Reaktionsgemisch gezeigt haben, dass bei dieser Reaktion nach einer Gesamtreaktionszeit ( $t_1 + t_2$ ) von ca. 7 h bei Raumtemperatur ( $T_2 = 25 \text{ °C}$ ) Ausbeuten von über 80 % erreicht werden können.<sup>[111]</sup> Es wurde mit der Zugabesequenz IV (siehe Schema 5.2), die auch in der kontinuierlichen Synthese im Praktikumsversuch angewendet wird, gearbeitet. Allerdings musste im Batch-Betrieb der erste stark exotherme Reaktionsschritt (Reaktion von Butylamin mit Formaldehyd-Essigsäure-Mischung) zur Vermeidung von Temperaturspitzen (*hot-spots*) und unerwünschten Nebenreaktionen unter Kühlung (Eisbad,  $T_1 < 10 \text{ °C}$ ) und tropfenweiser Zugabe der Reaktanten durchgeführt werden, weil die entstehende Wärmeenergie im gerührten Kolben nur unzureichend abgeführt werden konnte. Die Studenten werden darauf hingewiesen, dass bei der Reaktion im Laborkolben ein Überschuss der Säurekomponente von 20 mol% eine Erhöhung der Reaktionsausbeute bewirkte (Tabelle 5.15).



**Schema 5.3:** Zugabesequenz für die diskontinuierliche Synthese von  $[C_4C_4IM][OAc]$  ( $t_1 = 30 \text{ min}$ ,  $t_2 = 6 \text{ h}$ ; *n*-Butylamin / Glyoxal / Formaldehyd / Essigsäure = 2:1:1:1,2;  $T_1 < 10 \text{ °C}$ ,  $T_2 = 25 \text{ °C}$ ).

### 5.2.3.2 Aufgabenstellung

Im Praktikumsversuch wird die 1,3-Dialkylimidazolium-basierte Ionische Flüssigkeit  $[C_4C_4IM][OAc]$  kontinuierlich mittels oben beschriebener Direktsynthese im Mikroreaktor

dargestellt. Bei vier vorgegebenen Gesamtflussraten wird die Ausbeute an Reaktionsprodukt in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit ( $\tau_{\text{Total}}$ ) in der mikrostrukturierten Anlage mittels HPLC bestimmt und anhand der Kalibrationsgeraden einer Ionischen Flüssigkeit mit bekannter Reinheit ausgewertet. Das an den Pumpen einzustellende Flussratenverhältnis für die Einzelkomponenten wird anhand der Volumina der Ausgangsstoffe und der Reaktionsstöchiometrie vor Versuchsbeginn durch die Studenten berechnet (siehe Tabelle 5.24). Die reaktionstechnischen Syntheseparameter  $K$  (Kapazität in  $\text{kg d}^{-1}$ ) und RZA (Raum-Zeit-Ausbeute in  $\text{kg L}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) sind für die jeweiligen Flussraten zu bestimmen und zu diskutieren. Die erhaltenen Werte für die Ausbeute in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit sollen grafisch dargestellt und mit den Reaktionsparametern (Ausbeute, Reaktionszeit, Temperaturführung) der batch-Synthese verglichen werden und mögliche Vor- und Nachteile der Synthese im Mikroreaktor diskutiert werden. Die Raum-Zeit-Ausbeute für die batch-Reaktion ist von den Studenten zu berechnen. Durch den Vergleich der Raum-Zeit-Ausbeute der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahrensweise soll das Prozessintensivierungspotential der kontinuierlichen Synthese im Mikroreaktor verdeutlicht werden.

### 5.2.3.3 Versuchsdurchführung

Über drei unabhängige Doppelspritzenmodule werden die Ausgangsstoffe im stöchiometrischen Stoffmengenverhältnis mit einem Säureüberschuss von 20 mol% kontinuierlich bei vier unterschiedlichen Gesamtflussraten (werden vorgegeben), welche sich additiv aus den Einzelflussraten der Ausgangskomponenten zusammensetzen, durch die Reaktionsanlage gepumpt und zur Reaktion gebracht. Die Ausgangsstoffe Formaldehyd und Essigsäure ( $\text{HCHO} + \text{HX}$ ) liegen dabei vorgemischt zusammen in einem Vorratsbehälter vor. Zuerst wird Butylamin ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{-NH}_2$ ) mit der Formaldehyd-Essigsäure-Mischung in einem ersten Mikromischer (T-Stück) mit angeschlossener Verweilzeitstrecke (VZS,  $L_1 = 7 \text{ m}$ ) bei einer durch die Flussrate der Reaktanten bestimmten mittleren Verweilzeit  $\tau_1$  zur Reaktion gebracht. In der darauf folgenden Mischstruktur (T-Stück) und einer zweiten Verweilzeitstrecke ( $L_2 = 30 \text{ m}$ ) erfolgt die Reaktion mit Glyoxal ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ) bei einer für die Flussrate charakteristischen Verweilzeit  $\tau_2$ . Die Summe aus den beiden Verweilzeiten ergibt die Gesamtverweilzeit ( $\tau_1 + \tau_2 = \tau_{\text{Total}}$ ). Der Druck im System wird über zwei Drucksensoren vor und hinter den Mischeinheiten bestimmt und während der Reaktion überwacht, um auf eventuell auftretende Verstopfungen reagieren zu können. Der Gesamtdruck in der Anlage darf 3 bar nicht überschreiten, da es hierdurch zu Beschädigungen der Pumpenventile kommen kann. Im Fall eines Überdrucks (Druckanzeige in der MiMiLe-Software) sind die Pumpen unmittelbar durch Betätigung des „Stopp“-Feldes in der Pumpensoftware zu stoppen. Um Druckspitzen durch Verstopfung bzw. Ausfällung zu vermeiden ist die Anlage zu Beginn für eine festgelegte Zeit ausschließlich mit den Komponenten Butylamin + (Formaldehyd + Essigsäure) zu spülen. Die Bildung eines Feststoffes beim Anfahren der Anlage tritt ggf. im zweiten T-Mischer auf, wo Glyoxal mit den anderen Reaktionskomponenten in Kontakt kommt. Zu diesem Zeitpunkt kann es durch unvollständige Abreaktion des Butylamins mit der Aldehydkomponente im ersten Reaktionsschritt zur Bildung eines weißen Feststoffes

kommen, welcher bei der Reaktion von Glyoxal und Überschüssen von Butylamin gebildet wird.

In Tabelle 5.23 sind die Stoffdaten zur Direktsynthese dargestellt.

**Tabelle 5.23: Stoffmenge, Volumen und Konzentration der Ausgangsstoffe sowie des Reaktionsprodukts.**

Edukt	n [mol]	V [mL]	c [mol L <sup>-1</sup> ]
Butylamin	1,0	100,0	10,0
Glyoxal	0,5	57,5	8,7
<b>Mischung:</b>		71,8	
Formaldehyd	0,5		7,0
CH <sub>3</sub> COOH	0,6		8,4
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM][OAc] <sup>a</sup>	0,5	256,3 <sup>b</sup>	2,0

**a:** Quantitative Ausbeute angenommen; **b:** Volumen der Gesamtmischung verhält sich additiv; bei der Reaktion entstehen zusätzlich 1,5 mol (= 27 mL) H<sub>2</sub>O

### 5.2.3.4 Darstellung der Versuchsergebnisse

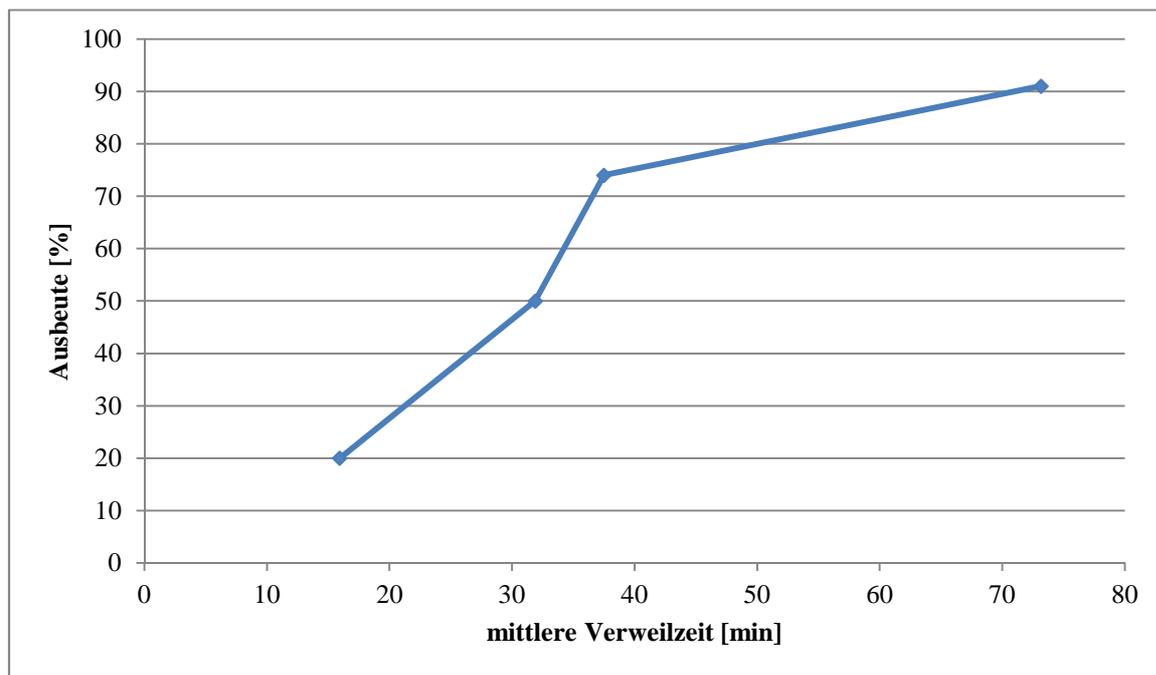
Die Ergebnisse und Berechnungen sind von den Studenten tabellarisch in folgender Form darzustellen (siehe Tabelle 5.24). Eine Beispielrechnung der Ergebnisse soll dem Protokoll beigelegt werden.

**Tabelle 5.24: Ergebnisdarstellung Experiment 2.**

VZS [m]		Flussrate [mL min <sup>-1</sup> ]				VZ [min]		$\Delta p$ [bar]	A [%] <sup>d</sup>	RZA [kg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	K [kg d <sup>-1</sup> ]
L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	1 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>	3 <sup>c</sup>	Gesamt	$\tau_1$	$\tau_{\text{Gesamt}}^e$				
7	30	0,13	0,18	0,10	<b>0,40</b>	18,31	73,16	0,39	91	0,35	0,25
7	30	0,25	0,35	0,20	<b>0,80</b>	9,46	37,50	0,45	74	0,56	0,40
7	30	0,31	0,44	0,25	<b>1,00</b>	7,57	31,89	0,60	50	0,58	0,33
7	30	0,60	0,90	0,50	<b>2,00</b>	3,78	15,94	1,50	20	0,46	0,27

**a:** Formaldehyd + Essigsäure; **b:** Butylamin; **c:** Glyoxal; **d:** Bestimmt mittels HPLC; **e:**  $\tau_{\text{Gesamt}} = \tau_1 + \tau_2$

Die Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der mittleren Verweilzeit ist grafisch darzustellen und zu diskutieren. Die erhaltenen Werte für RZA und K in Abhängigkeit von der Verweilzeit  $\tau_{\text{Total}}$  und der Reaktionsausbeute sind zu diskutieren.



**Diagramm 5.7:** Reaktionsausbeute der kontinuierlichen Direktsynthese von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat im Mikroreaktor.

Die folgende Tabelle 5.25 stellt die Ausbeute und die spezifische Produktleistung der kontinuierlich-mikroreaktionstechnischen und der diskontinuierlichen Prozessweise gegenüber. Anhand der Daten ist das Prozessintensivierungspotential der kontinuierlichen Verfahrensweise gegenüber der diskontinuierlichen Prozessweise zu diskutieren.

**Tabelle 5.25:** Vergleich der Ausbeute und RZA in der kontinuierlichen und der diskontinuierlichen Synthese von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat.

Mikroreaktor		Verweilzeit, Reaktionszeit [min]
Ausbeute [%] <sup>a</sup>	RZA [kg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	
20	0,46	16 <sup>b</sup>
50	0,58	32 <sup>c</sup>
74	0,56	38 <sup>d</sup>
91	0,35	73 <sup>e</sup>
<b>250-mL-Laborkolben</b>		
20	0,0048	60
35	0,0056	120
50	0,0060	180
60	0,0057	240
73	0,0058	300
86	0,0060	360

**a:** Bestimmt mit HPLC; **b:** 2,0 mL min<sup>-1</sup>; **c:** 1,0 mL min<sup>-1</sup>; **d:** 0,8 mL min<sup>-1</sup>; **e:** 0,4 mL min<sup>-1</sup>

### 5.3 Zusammenfassung

Drei T-förmige Mikromischer wurden hinsichtlich Mischcharakteristik, Mischzeitverhalten, Energieeintrag und Mischeffizienz bei sechs unterschiedlichen Re-Zahlen der laminaren, Vortex-, Engulfment- und instationären Strömung mit Hilfe einer Farbreaktion zu Eisenthiocyanat untersucht. Die Güte der Vermischung wurde durch Detektion des roten Farbanteils in einer zuvor festgelegten Bezugsfläche an unterschiedlichen Positionen des Mischkanals charakterisiert. Aus den Ergebnissen der Untersuchung wurde, basierend auf Vorarbeiten, ein Praktikumsversuch (Experiment 1: „Bildung von  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  in T-förmigen Mikromischern“) für die studentische Ausbildung im Fach Technische Chemie konzipiert.

Bezüglich der Mischcharakteristik zeigen alle drei T-Mischer das aus der Literaturbeschreibung erwartete Verhalten. Bei allen drei Mixchern werden mit steigender Re-Zahl (Strömungsgeschwindigkeit) sukzessive die unterschiedlichen Mischcharakteristiken durchlaufen, wobei der Übergang in den Engulfment-Bereich ( $\text{Re}_{\text{krit}}$ ) abhängig vom Aspektverhältnis und des Verhältnisses der Breite von Einlasskanal zu Mischkanal variiert. Das kleine Aspektverhältnis (1:5,3) und die Verzögerung der Strömung beim Übergang in den Mischkanal bei Mischer 1600x400x300 zeigen einen Einfluss auf die Höhe der kritischen Re-Zahl, welche verringert wird ( $\text{Re}_{\text{krit}} = 100$ ). Bei den anderen beiden Mixchern (500x250x300 bzw. 1000x500x300) konnte kein Einfluss auf die Höhe der kritischen Re-Zahl festgestellt werden ( $\text{Re}_{\text{krit}} = 100\text{-}250$  für beide Mischer). In den Bereichen der Laminar- und Vortexströmung erfolgt die Vermischung durch Diffusion an den Grenzflächen der beiden Fluidphasen. Im Vortex-Bereich ist durch geringe Wirbelbildung zwar eine Vergrößerung der fluidischen Kontaktfläche zu verzeichnen, dieser Effekt wird aber durch die verringerte hydrodynamische Verweilzeit überkompensiert, sodass die Mischgüte im Mischkanal unter den Wert der reinen Laminarströmung fällt. Bei Überschreitung der kritischen Re-Zahl (Engulfment-Bereich) zeigen alle drei T-Mischer eine homogene Vermischung der Reaktionspartner (Mischgüte 100 %). Dieser Bereich ist dadurch gekennzeichnet, dass an der geometrischen Umlenkung asymmetrische Doppelwirbel (Geschwindigkeitskomponenten quer zur Strömungsrichtung) erzeugt werden, welche die Fluide in nahen Kontakt zueinander bringen (Mischen durch Konvektion). Im weiteren Verlauf des Mischkanals erfolgt die Vermischung auf kleinsten Skalen effektiv durch Diffusion. Im Falle des 1600x400x300- ( $\text{Re} = 250$ ) und des 100x500x300-Mischers ( $\text{Re} = 458$ ) wird bei hohen Re-Zahlen der Bereich der instationären Strömung durchlaufen, wobei aber kein negativer Effekt auf die Güte der Vermischung beobachtet werden konnte.

Bei Re-Zahlen im laminaren und Vortex-Bereich wurde das Mischzeitverhalten über die Höhe der dimensionslosen Fo-Zahl beschrieben. Alle drei Mischer zeigen Fo-Zahlen  $\ll 1$ . Dies bedeutet, dass in diesen Fällen in keinem der drei Mischer eine vollständige Ausfüllung des Mischkanals mit Reaktionsprodukt in diesen Regimen erreicht werden kann. Entsprechend liegen die Mischgüten für alle drei Mischer  $< 60\%$ . Die technische Konsequenz wäre entweder eine Reduzierung der Strömungsgeschwindigkeit (bzw. der Re-Zahl) oder eine Verkleinerung des Kanaldurchmessers. In beiden Fällen wäre der Mischprozess auf ökonomischer Ebene im Falle eines Produkts mit hoher Wertschöpfung zunehmend unwirtschaftlicher, da der Reaktordurchsatz drastisch verringert würde.

Das Mischzeitverhalten im Bereich der überlagerten Laminarströmung wurde über die Berechnung der Größenausdehnung der kleinsten Fluidwirbel (Kolmogorov-Längenskala) und die Zeit für konvektiv-diffusive Vermischung in diesen Wirbeln berechnet. Hierfür musste eine energetische Charakterisierung des Mischprozesses (Energiedissipation) vollzogen werden.

Bezüglich der Höhe des Energieeintrags in den Reaktor konnten Aussagen aus Messungen des Druckverlusts abgeleitet werden. Der Druckverlust ist der durch Reibung verursachte Abfall des statischen Drucks in einer inkompressiblen Strömung. Als solcher gibt er Aufschluss über die Intensität der Verwirbelung.

Mischer 1600x400x300 zeigte ab einer Re-Zahl von ca. 100 einen höheren Druckverlust als der 1000x500x300-Mischer, die sich mit der verstärkten Wirbelbildung an der geometrischen Umlenkung in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses und der resultierenden Strömungsverzögerung erklären lassen. Dieses Druckverlustverhalten steht im Einklang mit den durch Simulation erhaltenen Ergebnissen. Zudem bewirkt die Verzögerung der Strömung, dass die Länge der Wirbelzone in diesem Mischer besonders kurz im Vergleich zu den anderen untersuchten Mixern ist (300-500  $\mu\text{m}$  bei  $\text{Re} = 250$  bzw. 350). Die Energiedissipation in der Wirbelzone ist deshalb bei diesem Mischer am höchsten. Somit ist die Zeit für konvektiv-diffusive Mikrovermischung (homogene Vermischung über den gesamten Kanalquerschnitt bei Mischer 1600x400x300 am kürzesten.

Bezüglich der Beurteilung der Mischereffizienz ME der untersuchten Mischer als Quotient aus der zugeführten Reaktionsmasse ( $\dot{m}$ ) zu dem für die Vermischung aufzubringenden energetischen Aufwand ( $\Delta p$ ) und der benötigten Mischzeit ( $t_M$ ) zeigte sich, dass Mischer 1600x400x300 das günstigste Verhältnis dieser Größen aufweist. Somit ist dieser Mischer effizienter als die anderen untersuchten Mischer, da er eine hohe Massenflussrate bei gleichzeitig relativ geringem Druckverlust und eine kurze Mischzeit aufweist. Dieser Mischer ist deshalb bei Durchführung einphasiger, mischungssensitiver flüssig-flüssig-Reaktionen den anderen Mixern vorzuziehen.

Der zweite Praktikumsversuch (Experiment 2: „Bildung von 1,3-Dibutyylimidazoliumacetat mittels Direktsynthese im Mikroreaktor) wurde aus der Untersuchung der Ausbeutemaximierung für 1,3-homosubstituierter Imidazoliumsalze mittels der modifizierten Radziszewski-Reaktion im Laborkolben und die Übertragung dieser Reaktion in ein kontinuierlich-mikroreaktionstechnisches Verfahren entwickelt. Die Synthese von 1,3-Dibutyylimidazoliumacetat im Praktikum bietet Vorteile hinsichtlich der Toxizität der Ausgangsstoffe und möglicher Nebenprodukte sowie interessante technische Anwendungsmöglichkeiten – Aktualitätsbezug (z.B. als Lösungsmittel für Cellulose).

Untersuchungen zur Ausbeutemaximierung der hydrophoben IL  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{BF}_4]$  durch Variation der Reaktionsparameter Zeit, Temperatur, Reaktantenmengen und Zugabesequenz im Laborkolben, führten zum Auffinden günstiger Reaktionsbedingungen für hohe Reaktionsausbeuten ( $t_1 = 30$  min  $t_2 = 30$  min,  $T_3 = 6$  h;  $T_1, T_2 < 10$  °C,  $T_3 = 20$  °C; Säureüberschuss 20 mol%) und einer Zugabesequenz mit einer reduzierten Anzahl an

Zugabeschritten. Es zeigte sich, dass die Reaktionsausbeute relativ unabhängig von der gewählten Zugabesequenz war.

In der Folge wurden diese Bedingungen auf die diskontinuierliche Synthese von ILs mit veränderter Kationen- und Anionenstruktur übertragen. Hier zeigte sich, dass die Verwendung starker Säuren ( $pK_s < 0$ ) eine Verringerung der Reaktionsausbeute in der modifizierten Radziszewski-Reaktion bewirkt. Durch Variation der Reaktanten wurden Kationen und Anionen modifizierte ILs (1,3-Dimethyl-, 1,3-Dibutyl-, 1,3-Dihexyl-, 1,3-Diallylimidazoliumsalze; Anionen: Chlorid, Acetat, Formiat) in guten Ausbeuten und Reinheiten erhalten. Zudem konnte gezeigt werden, dass die optimierten Bedingungen für die diskontinuierliche Synthese größerer IL-Mengen (Großansätze bis 400 g) geeignet sind. Allerdings waren hier sehr lange Dosierzeiten erforderlich und die unzureichende Wärmeabfuhr in Laborkolben (500 mL) bewirkte die Braunfärbung der ILs durch die Bildung geringer Mengen von Nebenprodukten.

In der Folge wurde die Synthese der hydrophilen ILs  $[C_4C_4IM][OAc]$  und  $[C_4C_4IM]Cl$  in einem kontinuierlichen-mikroreaktionstechnischen Verfahren umgesetzt. Hier konnte gezeigt werden, dass aufgrund der Vorteile der MRT hinsichtlich Wärme- und Stofftransport Steigerungen der RZA um den Faktor 60 bzw. 30 und die Verringerung der Reaktionszeit um den Faktor 6 bzw. 3 verglichen mit der diskontinuierlichen Verfahrensweise möglich sind. Des Weiteren konnte das MRT-Verfahren ohne externe Kühlung der Reaktanten durchgeführt werden.

Insgesamt stellt die modifizierte Radziszewski-Reaktion eine interessante Alternative zur konventionellen Herstellung von (hydrophilen) ILs dar. Im Mikroreaktor können homosubstituierte, imidazoliumbasierte ILs in einem zweistufigen Verfahren bei Raumtemperatur hergestellt werden, wobei Wasser als einziges Nebenprodukt gebildet wird. Die Direktsynthese erfüllt somit bestimmte Nachhaltigkeitsanforderungen, die heutzutage an moderne Synthesemethoden gestellt werden. Eine Betrachtung der Chemikalienkosten ergab zudem, dass die mittels der modifizierten Radziszewski-Reaktion hergestellten ILs preiswerter produziert werden können, als vergleichbare ILs mit konventioneller Synthese. Zudem kann durch die gezielte Variation der Ausgangsstoffe in der modifizierten Radziszewski-Reaktion ein Portfolio an unterschiedlichen strukturmodifizierten ILs erhalten werden. Die Direktsynthese imidazoliumbasierter ILs könnte atom- und energieeffizienter als die konventionelle Synthese sein, welche zur Darstellung hydrophiler ILs über zwei energie- und lösungsmittelintensive Reaktionsschritte erfolgt. Der tatsächliche Beleg dieser Annahme soll in Zukunft anhand von detaillierten Energie- und Kostenberechnungen erbracht werden.

## 6 Evaluation mikroreaktionstechnischer Experimente

### 6.1 Einleitung

Die Evaluation mikroreaktionstechnischer Experimente war von der Zielsetzung summativ ausgelegt. Der Begriff „Summative Evaluation“ meint die Bewertung des Erfolgs bzw. Effizienz einer Maßnahme nach Beendigung selbiger,<sup>[152]</sup> wohingegen der Begriff „Formative Evaluation“ im Gegensatz dazu die Optimierung und Implementierungskontrolle einer Maßnahme zum Zeitpunkt ihrer Durchführung bezeichnet.<sup>[153]</sup>

Die Implementierung des MRT-Experiments in die universitäre Lehre wurde durch ein *pre-post-follow-up-Evaluationsdesign* begleitet, welches als Fragebogenuntersuchung ausgelegt war. Die Fragebögen, die sowohl Skalen und Konstrukte als auch offene und geschlossene Antwortmöglichkeiten beinhalteten, wurden zu drei verschiedenen Zeitpunkten der Versuchsbearbeitung an die Studierenden ausgegeben (siehe 6.3 Evaluationsdesign). Als Methoden zur Auswertung des Datenmaterials wurden sowohl quantitative Verfahren (Deskriptiv-, Inferenzstatistik) als auch qualitative Verfahren (Inhaltsanalyse) angewendet. Vor dem Beginn der Hauptuntersuchung mit 121 Studierenden wurde zur Überprüfung der Eignung des Designs hinsichtlich der inhaltlichen Konzeption und der Einbettung in den Versuchsablauf eine Pilotierung mit 16 Studierenden durchgeführt. In der Pilotierung konnte zudem belegt werden, dass die Absolvierung des Experiments das Interesse für MRT der Studierenden verbessern kann und die Vorannahme einer positiven Interessensentwicklung im Zuge der Maßnahmenabsolvierung somit eine belastbare Annahme für die Hauptstudie darstellt.

In den folgenden Unterkapiteln 6.2-6.4 werden zunächst die Evaluationsziele und Fragestellungen, das Evaluationsdesign sowie die Untersuchungsmethoden vorgestellt. In den Unterkapiteln 6.5 und 6.6 folgen die Darstellung der Evaluationsergebnisse und die Interpretation und Schlussfolgerung.

### 6.2 Evaluationsziele und Fragestellungen

Nach der Implementierung des MRT-Experiments „Bildung von  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  in T-förmigen Mikroreaktoren“ in die studentische Ausbildung in drei aufeinanderfolgenden Semestern (WS 08/09, SS 10, WS 10/11) wurde der Erfolg der absolvierten Maßnahme durch die Analyse der subjektiv geäußerten Kompetenzentwicklung in drei Kompetenzbereichen und der empfundenen Lernnachhaltigkeit im mikroreaktionstechnischen Fachbereich unter den Studierenden untersucht. Hierdurch sollte zum einen die Beurteilung erfolgen, wie die Studierenden nach Absolvierung der Maßnahme ihre persönliche Kompetenz und Behaltensleistung bewerten und zum anderen die weiterführende Schlussfolgerung gezogen werden, ob die Ausrichtung der fachlichen Experimentalinhalte sowie die strukturelle

Umsetzung der Durchführung (Lernumgebung) bei den Studierenden zum Erwerb von Kompetenzen beitragen können.

Als weitere Zielsetzung wurde untersucht, wie sich affektive Merkmale (Motivation, Interesse, Perspektive) unter den Studierenden im Verlauf der Maßnahmenabsolvierung entwickeln und ob statistisch signifikante Veränderungen in den affektiven Merkmalen über den Versuchszeitraum aufgefunden werden können. Hierbei war von besonderem Belang, ob es durch die Absolvierung der Maßnahme gelingt, unter den Studierenden positive Veränderungen in der Ausprägung bezüglich des Interesses und der Perspektive (weiterführende Beschäftigung) gegenüber der mikroreaktionstechnischen Thematik zu entwickeln und Aussagen über die Art der Motivation und die Motivationsentwicklung der Studierenden zu treffen (intrinsische vs. extrinsische Motivation). Im Sinne der Beurteilung des Maßnahmen Erfolgs sind eine Steigerung der Ausprägung affektiver Merkmale bezüglich MRT ebenso wie eine hohe selbstempfundene Kompetenz im Bereich MRT und das damit einhergehende positive Selbstkonzept unter den Studierenden erstrebenswert und sprechen für den Erfolg der durchgeführten Maßnahme.

Da die Annahme bestand, dass die Qualität der Lernumgebung die Entwicklung der Kompetenzen und der affektiven Merkmale unter den Studierenden beeinflusst, wurde des Weiteren die quantitative Beurteilung der Lernumgebung durch die Studierenden mit einer aus fünf Skalen gebildeten Dimension „Versuchsbewertung“ (Bewertungsindex) durchgeführt. Dieser Index stellt eine Maßzahl zur Einschätzung der Qualität der Elemente der Lernumgebung dar, der je nach Ausprägungsgrad die Höhe der Zufriedenheit der Studierenden mit der vorgefundenen Lernumgebung widerspiegelt. Zudem wirkt die Zufriedenheit mit einer vorgefundenen Lernumgebung positiv auf die Lernmotivation der Studierenden zurück. Auf der anderen Seite bietet der Index eine Orientierung für den Versuchsleiter, ob und welche Elemente der Lernumgebung Defizite aufweisen und einer eventuellen Überarbeitung bedürfen.

Des Weiteren wurde die Erfahrung und das Vorwissen der Studierenden im Bereich MRT erhoben, um die bis dato bestehende Ausprägung der Relevanz der Thematik in der Erfahrungswelt der Studierenden beurteilen zu können. Die gefundene Ausprägung des Vorwissens und der Erfahrung der Studierenden im mikroreaktionstechnischen Fachgebiet ermöglicht weiterhin Aussagen über die Art des initial vorliegenden Interesses an der Fachthematik zu treffen (situationales vs. individuelles Interesse).

Als weitere Zielsetzung wurde erfragt, welche Bedeutung die Studierenden der MRT in der chemischen Verfahrenstechnik Heute und in Zukunft beimessen. Dies eröffnet die Möglichkeit Informationen über latente Ansichten und Meinungen der Studierenden bezüglich der Akzeptanz für MRT zu erfahren. Bei der Mikroreaktionstechnik handelt es sich um ein relativ junges Gebiet der chemischen Verfahrenstechnik, welches in der Zukunft als Nischentechnologie in der chemischen Produktionstechnik an Bedeutung gewinnen wird und sich beispielsweise in der Produktion von Pharmazeutika und Feinchemikalien etablieren könnte. In der Fachwelt wurde aufgrund des Potentials der MRT hinsichtlich der Nachhaltigkeit der Produktion, Prozessintensivierung von bestehenden Prozessen und Potentialen der „green chemistry“ eine rasante Entwicklung prognostiziert.<sup>[37]</sup> (siehe

Abschnitt 3.1) In diesem Zusammenhang war die Fragestellung interessant, wie die Bedeutung der MRT in der chemischen Verfahrenstechnik Heute und in Zukunft eingeschätzt wird und ob diese Tendenzen in der Beurteilung der Studierenden ebenfalls auffindbar sind.

Aus freien Äußerungen wurde im Sinne einer explorativen Inhaltsanalyse untersucht, wie die Studierenden die MRT als chemische Fachrichtung in ihrer Sinnes- und Erfahrungswelt wahrnehmen. Dazu wurden Vorstellungen und Erwartungen bezüglich des MRT-Experiments sowie Interessensbereiche im MRT-Fachbereich erfragt. Des Weiteren wurde die Anschaulichkeit der Versuchseffekte erfragt. Hierdurch sollte eine Beurteilung bezüglich der Akzeptanz unter den Studierenden für die Relevanz mikroreaktionstechnischer Versuchspänomene zur Erklärung mikroreaktionstechnischer Sachverhalte erfolgen. Zudem bieten die Ergebnisse der explorativen Inhaltsanalyse, ähnlich wie die Beurteilung der Lernumgebung Ansatzmöglichkeiten der konstruktiven Veränderung der Experimentalgestaltung im Sinne einer stärkeren Berücksichtigung interessenbezogener Themenfelder.

Die folgende Aufzählung zeigt die Hauptziele der Evaluationsmaßnahme:

### **Statistische Auswertung**

- Entwicklung von Kompetenzen:
  - Sachkompetenz (Wissensgewinn im chemisch-mikroreaktionstechnischen Fachbereich)
  - Handlungskompetenz (Bedienung der Versuchselemente, Beherrschung der Auswertalgorithmen)
  - Methodenkompetenz (Strukturiertheit und Geradlinigkeit der Handlungsabläufe)
- Lernnachhaltigkeit (Behaltensleistung) unter den Studierenden
- Entwicklung affektiver Merkmale:
  - Motivation
  - Interesse
  - Perspektive
- Beurteilung der Lernumgebung (Bewertungsindex)

### **Explorative Inhaltsanalyse**

- Vorstellungen und Erwartungen über MRT
- Interessensgebiete im Bereich MRT
- Individuelle Akzeptanz bezüglich der Versuchspänomene zur Verdeutlichung mikroreaktionstechnischer Fachinhalte

## 6.3 Theorieteil

### 6.3.1 Definition von Begriffen

#### Kompetenzentwicklung, Lernerfolg und Lernnachhaltigkeit

Lernerfolg wird bedingt durch ein komplexes Gefüge aus unterschiedlichen Bedingungen und Strategien (Lern- und Handlungsstrategien),<sup>[154]</sup> welche dazu beitragen, dass der Wissens- und Kompetenzerwerb sowie die Behaltensleistung während und nach einer Lernphase (Lernnachhaltigkeit) sowohl objektiv als auch subjektiv erfolgreich wahrgenommen werden. Lernerfolg ist untrennbar mit der Verwirklichung von Lernzielen durch einen Lernprozess (intentionales Lernen) verbunden.<sup>[155]</sup> Diese Lernziele können auf unterschiedlichen Ebenen definiert werden, beispielsweise als Ziele auf fachlich-inhaltlicher oder persönlicher Ebene (kognitive, affektive, instrumentelle Ziele).<sup>[156]</sup>

In der theoretischen Konzeption des Evaluationsdesigns wurden zwei Lernziele, nämlich 1. der Gewinn an Fachwissen im Bereich Mikroreaktionstechnik und 2. die Aneignung von Fähigkeiten und Fertigkeiten untersucht. Hierzu wurde angenommen, dass das Erreichen der Lernziele und somit die Realisierung von Lernerfolg positiv mit dem Erwerb bestimmter Kompetenzelemente korreliert ist.<sup>[157]</sup>

Der Kompetenzbegriff wird in der wissenschaftlichen Literatur nicht einheitlich definiert. Eine vielzitierte Definition von Weinert (2001) beschreibt Kompetenzen als „die bei Individuen verfügbaren oder durch sie erlernbaren kognitiven Fähigkeiten und Fertigkeiten, um bestimmte Probleme zu lösen...“<sup>[158]</sup> und als „spezialisierte Systeme von Kenntnissen, Fähigkeiten und Fertigkeiten, die notwendig oder hinreichend sind, um ein spezifisches Ziel zu erreichen.“<sup>[159]</sup> In einem psychologischen Kontext wird darunter die Fähigkeit eines Individuums etwas zu erreichen<sup>[160]</sup> und die Aneignung von inhaltlichen bzw. fachlichen Wissen und Können<sup>[161]</sup> verstanden.

**Tabelle 6.1: Zuordnung der Kompetenzelemente zu Lernzielen und Kompetenzdefinition.**

Lernziel	Kompetenzelement	Kompetenzdefinition
Gewinn und Anwendung von Fachwissen	Sachkompetenz	Wissensgewinn im chemisch-technischen Fachbereich
Erwerb von Fähigkeiten und Fertigkeiten	Handlungskompetenz	Bedienung der Versuchselemente; Beherrschung der Auswertalgorithmen
	Methodenkompetenz	Strukturierung der experimentellen Handlungsabläufe

Auf diesen Definitionsgrundlagen wurden auf den oben genannten Lernzielen basierend drei Kompetenzelemente formuliert, welche sich an Kompetenzstandards in

naturwissenschaftlichen Disziplinen orientieren und durch Eigenauskunft der teilnehmenden Studierenden erhoben wurden (siehe Tabelle 6.1). Die Kompetenzelemente stellen in ihrer Gesamtausprägung somit einen Indikator für Lernerfolg dar.<sup>[162]</sup>

## **Sachkompetenz**

Sachkompetenz bezeichnet ist die Fähigkeit der Studierenden zur selbständigen Aneignung von mikroreaktionstechnischem Wissen und der sprachlichen Äußerung des Gelernten auf der Ebene der erforderlichen Lernziele. Zur Überprüfung der erzielten Sachkompetenz wurden für die mikroreaktionstechnischen Experimente Lernziele in Form von fachlichen Anforderungen definiert (siehe Unterkapitel 6.4.1).

## **Methoden- und Handlungskompetenz**

Methodenkompetenz bezieht sich auf die Planung und Strukturierung der Abläufe während der Versuchsdurchführung, d.h., die selbständige Organisation des Arbeitsprozesses sowie die Kooperation und Kommunikation der Studierenden untereinander (instrumentelle Kompetenz).<sup>[163]</sup> Hierunter wird das Erlernen einer zielgerichteten Vorgehensweise im Verlauf der Durchführungsphase verstanden, welche die Studierenden in die Lage versetzt, unterschiedliche Phasen der Datenaquisition gewinnbringend für ein Endresultat (Messwert) zu verknüpfen. Es muss hier eine sinnvolle Aneinanderreihung von Einzelschritten zum Erreichen eines Endziels (Messwert) erfolgen.

Dabei werden die folgenden Phasen unterschieden:

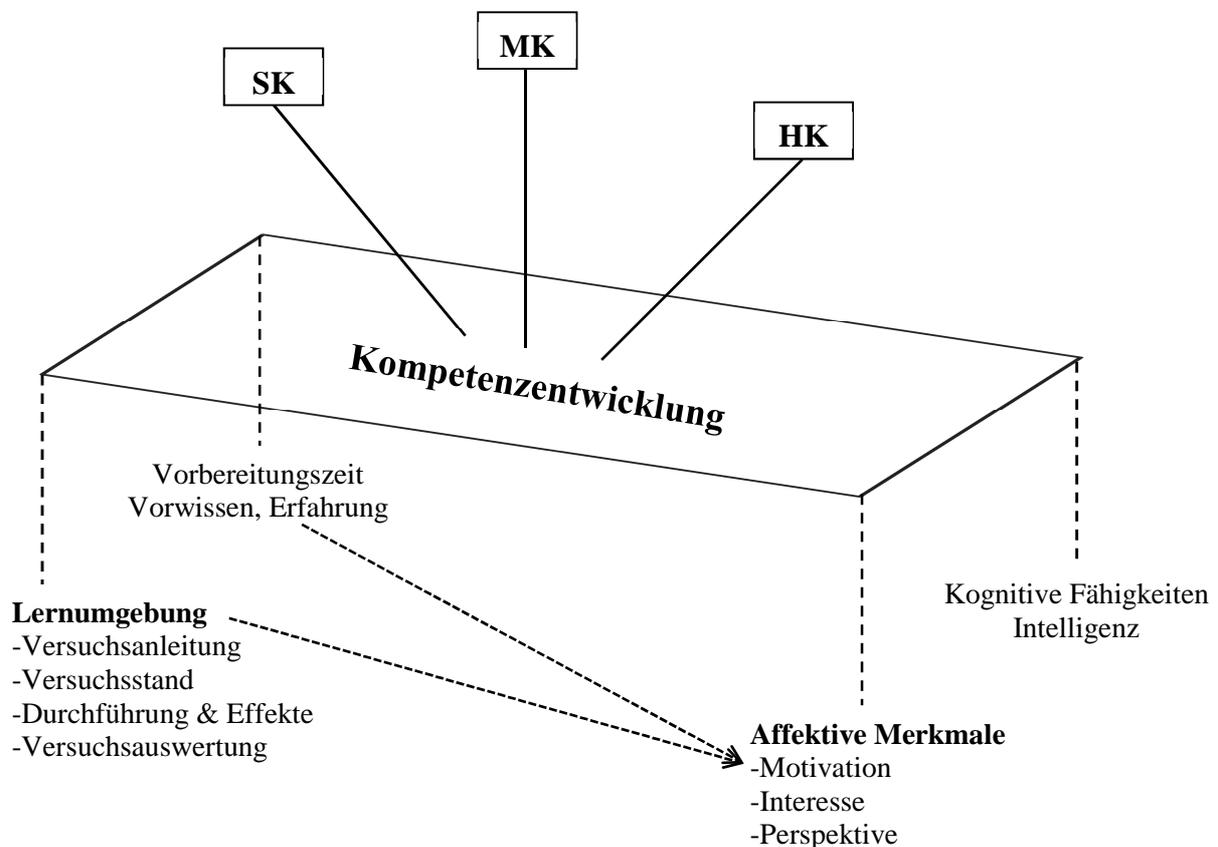
- Planungs- und Strukturierungsphase (Planung des Vorgehens, Strukturierung der Handlungen)
- Ausführungsphase (zu einem Resultat führende sinnvolle Aneinanderreihung von Handlungen)
- Sicherungsphase (Sicherung des Ergebnisses der vollzogenen Handlung)

Diese Phasen werden nach Maßgabe des Versuchs wiederholt durchlaufen und können bei erfahrenen Schwierigkeiten und Problemen in einer einzelnen Phase eine inhaltliche Modifikation erfahren.

Handlungskompetenz kann definiert werden als „der Zustand der individuellen Verfügbarkeit von Verhaltensstrategien, die ein angemessenes Agieren in konkreten Handlungssituationen und eine Koordination der Anforderungen verschiedener Handlungssituationen gestattet“<sup>[164]</sup> Handlungskompetenz bezieht sich auf Tätigkeiten und Handlungen, die eine Person in der konkreten Versuchssituation ausführt - die Bedienung der Versuchselemente und Beherrschung der Auswertalgorithmen während der Versuchsdurchführung - also der Fähigkeit geplante Handlungen in Tätigkeit umzusetzen. Handlungskompetenz erwächst aus der Fähigkeit die technischen Steuer- und Auswertegeräte (Pumpen, Computersoftware)

sinnvoll und zielgerichtet zu bedienen. Hier muss nach der kurzen Einführungsphase durch den Versuchsassistenten zu Versuchsbeginn eine selbständige Adaption auf die vorgeführten Handlungen erfolgen. In der Folge kann Handlungskompetenz in die drei oben genannten Phasen der Entwicklung von Methodenkompetenz integriert werden.

Das Erreichen der Lernziele hängt zusätzlich von einer Zahl weiterer Bedingungen ab, welche einerseits die Persönlichkeitsstruktur der Studierenden (z.B. Intelligenz, kognitive Fähigkeiten), affektive Verhaltensmerkmale wie Motivation und Interesse betreffen und andererseits durch die äußeren Umstände (Lernumgebung) bestimmt werden. Die Qualität der Lernumgebung wirkt ihrerseits auf die Motivation unter den Studierenden zurück. Zudem kann auch das bereits erworbene Vorwissen Auswirkungen auf die Erreichung der Lernziele zeigen, indem es beispielsweise die Lern- und Verhaltensbereitschaft der Studierenden beeinflusst (siehe Abbildung 6.1).



**Abbildung 6.1:** Bedingungen für Kompetenzentwicklung (Lernerfolg) im MRT-Experiment (HK = Handlungskompetenz; SK = Sachkompetenz; MK = Methodenkompetenz).

## Affektive Merkmale

Nach Drosdowski et al. (1996) beschreibt Motivation die Beweggründe, die das Handeln bestimmen.<sup>[165]</sup> In einer enger gefassten Definition werden darunter Erklärungen subsummiert, welche innerpsychischen Gründe (Motive wie z.B. Neugier, Lob, Tadel, Leistungsschein) das Verhalten von Personen bestimmen.<sup>[166]</sup> In diesem Zusammenhang werden in der Motivationsforschung explizite und implizite Motive voneinander unterschieden. Explizite Motive sind die bewusst sprachlich äußerbaren Werte und Ziele eines Individuums bezüglich eines Beschäftigungsgegenstandes.<sup>[167]</sup> Motivationsstrukturen, die bei einem Individuum erfragt werden, sind also expliziter Natur, da sie auf der sprachlichen bzw. Ausdrucksebene präsentiert werden können. Implizite Motivationsstrukturen dagegen stellen Ausprägungen von Motiven dar, welche unbewussten und unreflektierten (oftmals im Kindesalter angelegten) Prozessen entspringen und nicht sprachlich repräsentierbar sind.<sup>[168]</sup> Hohe Motivation im Sinne von Handlungsbereitschaft geht mit Verhaltensdispositionen der Bereitschaft zu einer tiefer gehenden Beschäftigung mit einer Thematik einher. Damit ist aber nicht geklärt, ob die Handlungsbereitschaft von außenstehenden Faktoren (extrinsische Motivation) geleitet wird oder aber durch einen inneren, dem Individuum entspringenden Bereitschaftsantrieb geprägt ist (intrinsische Motivation).<sup>[169]</sup> Um zwischen den unterschiedliche Ausprägungen der Motivation differenzieren zu können muss eine weitere affektive Verhaltenskomponente in Betracht gezogen werden, die etwas über den Grad der persönlichen Widmung für die Beschäftigung mit der Thematik und der Ausführung der Tätigkeit um ihrer selbst willen aussagt.

Interesse beschreibt den Ausprägungsgrad der gewidmeten Aufmerksamkeit für einen Gegenstand oder Gegenstandsbereich und steht als Konstrukt in enger Beziehung zur Erklärung der (intrinsischen) Lernmotivation im Rahmen der Selbstbestimmungstheorie.<sup>[170]</sup> Nach Krapp (1992) wird Interesse als Orientierung einer Person gegenüber einem Objektbereich, die durch spezielle Valenzen gekennzeichnet ist, definiert.<sup>[171]</sup> Hohes Interesse ist also ein valider Indikator für intrinsische Motivation<sup>[172]</sup> und geht mit einer positiven Lernbereitschaft gegenüber der Aneignung von Inhalten der aktuellen Thematik einher. Darüber hinaus wirken das Erleben von kompetentem Handeln und der Kompetenzerwerb förderlich auf die intrinsische Motivation zurück. Zwischen dem Grad an Kompetenzerfinden einerseits und der Interessensentwicklung andererseits besteht somit ein positiver Zusammenhang. Zwei Ausprägungsformen von Interesse sind, neben anderen Ausprägungsformen, besonders zu unterscheiden.<sup>[173]</sup> Als situationales Interesse wird eine Form von Interesse bezeichnet, welche aus besonderen Kontexten und/oder Anreizbedingungen einer Lernsituation (Interessantheit) entsteht.<sup>[174]</sup> Diese Form von Interesse ist nicht an die Entwicklung des selbigen durch die überdauernde Auseinandersetzung (Habituation) mit einem Lern- oder Fachgegenstand gebunden (individuelles Interesse).<sup>[175]</sup> In der Interessensforschung konnte gezeigt werden, dass hohes (individuelles) Interesse auf lange Sicht zu einem gesteigerten Verständnis von Inhalten führt.<sup>[176]</sup> Ein weiteres Konstrukt zur Beurteilung der herausgebildeten intrinsisch motivierten Auseinandersetzung mit einem Fachgegenstand stellt die Perspektive der Studierenden dar. Hierunter wird eine entwicklungsfähige und überdauernde Bereitschaft der vertiefenden

Beschäftigung mit der mikroreaktionstechnischen Thematik verstanden, welche auf der Entwicklung von individuellem Interesse unter den Studierenden beruht.

## Lernumgebung

Die Lernumgebung ist ein Sammelbegriff unter dem alle Faktoren, die das Lernen und die Lernbereitschaft der Studierenden beeinflussen subsummiert werden. Der SuperMotivation-Ansatz des Lernens<sup>[177]</sup> erklärt die intrinsisch motivierte Bereitschaft zur anhaltenden Auseinandersetzung mit einem Thema durch motivierende Kontexte und eine positiv empfundene Lernumgebung. Somit wirkt der Ausprägungsgrad der positiv empfundenen Lernumgebung direkt auf die intrinsische Lernmotivation und die Leistungsbereitschaft der Studierenden zurück. Es ist zu erwarten, dass sich hierdurch auch positive Auswirkungen auf das Interesse bzw. die Interessensentwicklung unter den Studierenden am Fachgegenstand ergeben. Hiermit kann weiterhin erwartet werden, dass durch die Güte der Lernumgebung ein positiver Einfluss auf die Kompetenzbildung unter den Studierenden ausgeübt wird. Die weiter oben vorgestellten Ebenen der Lernziele Fähigkeiten und Fertigkeiten und damit die Ausprägung der Kompetenz im methodischen und handlungsorientierten Bereich werden durch die Güte der Lernumgebung im speziellen, der Grad der entwickelten Sachkompetenz im Allgemeinen beeinflusst. Die Lernumgebung (im Sinne der direkten örtlichen Versuchsumgebung) muss den Studierenden einerseits genügend Möglichkeiten zur Entfaltung und eigenständig kreativen Bearbeitung eröffnen. Dies entspricht nach Deci und Ryan dem menschlichen Grundbedürfnis nach Autonomie.<sup>[178]</sup> Autonomieempfinden kann die Entwicklung intrinsischer Motivation fördern. Andererseits muss eine örtliche Lernumgebung auch zweckmäßig, übersichtlich und systematisch strukturiert sein, damit die Lernbereitschaft der Studierenden nicht von vorn herein durch vorgefundene Lernhürden konterkariert wird.

### 6.3.2 Das Evaluationsdesign

Zur Erfassung der im Rahmen der Evaluation zu untersuchenden Konstrukte wurde ein Evaluationsdesign in Form eines „*pre-post-follow-up-Design*“ konzipiert, welches, basierend auf den Methoden der empirischen Sozialforschung, sowohl quantitative als auch qualitative Verfahren beinhaltet.

Quantitative Verfahren werden in der Literatur häufig als Methoden zur Überprüfung von Hypothesen beschrieben, können aber auch zur Ermittlung von Zusammenhängen im Sinne einer explorativen Datenanalyse dienen. Quantitative Verfahren gestatten die Auswertung numerischen Datenmaterials zählbarer Eigenschaften mittels geeigneter statistischer Test- bzw. Analyseverfahren der Deskriptiv- und Inferenzstatistik. Die Bestimmung zentraler Kennwerte der Stichprobe (Mittelwert, Standardabweichung) in Verbindung mit Signifikanztests erlaubt gesicherte Aussagen über die Art der Merkmalsverteilung in der Population. Realisiert werden diese Verfahren durch standardisierte Fragebogen mit

geschlossenen Antwortmöglichkeiten auf einer 5-stufigen Likert-Skala (1 - außerordentlich; 5 - gar nicht).

Qualitative Verfahren sind Verfahren zur Untersuchung eines Subjekts im Handlungsgefüge seiner unmittelbar erfahrbaren Umwelt oder Umgebung. Hierunter wird die Erhebung und Auswertung nicht standardisierter Verbaldaten verstanden, die durch eine interpretative Auswertung entweder zur Generierung von Hypothesen dienen können (induktive Ableitung) oder eine Überprüfung bereits bestehender Hypothesen (deduktive Ableitung) ermöglichen.<sup>[179]</sup> Durch qualitative Verfahren können subjektive Erlebnisse und Einschätzungen der Versuchspersonen stärker in die Auswertung einbezogen werden. Qualitative Forschung verfolgt vielfach nicht das Ziel der Generalisierung und Verallgemeinerung von Untersuchungsergebnissen. Qualitative Verfahren werden durch die Einfügung von Aussagen und Aufforderungen in den Fragebögen realisiert, bei denen sich die Studierenden frei zu einem bestimmten Thema äußern können. Zur Auswertung des qualitativ erhobenen Datenmaterials werden spezifische Schritte der Inhaltsanalyse nach Mayring herangezogen.<sup>[180]</sup>

Die Kombination beider empirischer Analyseverfahren im Sinne einer methodischen Triangulation verspricht positive Effekte auf die Ergebnisse der Untersuchung durch die Aufnahme einer ganzheitlichen Sichtweise (Erhöhung der Gütekriterien der Objektivität, Reliabilität und Validität).

Wie in Tabelle 6.2 ersichtlich, erfolgt die Erhebung der Evaluationsdaten zu verschiedenen Zeitpunkten der (experimentellen) Versuchsbearbeitung.

**Tabelle 6.2: Erhebungsinstrumente und Evaluierungszeitpunkte während der Versuchsbearbeitung.**

Zeitstrahl [t = Wochen]	Bearbeitungsphase	Erhebungsinstrument
t = 0	<i>pre-Phase</i>	<i>pre-Test</i> (1. schriftl. Fragebogen)
	Ausgabe der Versuchsanleitung	
t = 1-2	<b>Versuchsphase</b>	<b>Testat</b>
	Durchführung des MRT-Experiments	
	<i>post-Phase</i>	<i>post-Test</i> (2. schriftl. Fragebogen)
t = 5-6	Abgabe des Versuchsprotokolls durch Studierende	
	<i>follow-up-Phase</i>	<i>follow-up-Test</i> (3. schriftl. Fragebogen)
t = 9-10	Rückgabe des benoteten Versuchsprotokolls durch Versuchsassistent; Protokollbesprechung; evtl. Nachbearbeitung des Protokolls	

In der *pre*-Phase (Vorversuchsphase) erfolgt die Erhebung der Kenntnis des Begriffs „Mikroreaktionstechnik“ und der Erfahrung im Bereich Mikroreaktionstechnik zum Zeitpunkt an dem keinerlei Vorkenntnisse zu den eigentlichen Versuchsinhalten bestehen, anhand eines schriftlichen Fragebogens mit geschlossenen und offenen Antwortmöglichkeiten (*pre*-Fragebogen siehe Anhang).

Weitere Inhalte des *pre*-Fragebogens sind:

- Demographische Angaben (Alter, Geschlecht, Immatrikulationsdatum)
- Der Stellenwert der MRT in der chemischen Verfahrenstechnik aus Sicht der Studierenden
- Das Interesse, die Motivation und die Perspektive der Studierenden bezüglich der Beschäftigung mit der Thematik
- Vorstellungen und Erwartungen zur MRT

Nach Ausgabe der Versuchsanleitung an die Studierenden und einer Vorbereitungszeit von ca. 1-2 Wochen wird zu Beginn der Versuchsdurchführung ein Testat (schriftlich oder mündlich) zu den Inhalten des Versuchs abgelegt.

In der sich unmittelbar anschließenden experimentellen Phase folgt die Durchführung des mikroreaktionstechnischen Praktikumsversuchs.

Nach Abschluss der experimentellen Phase erfolgt der Eintritt in die *post*-Phase. In dieser Phase wird direkt nach Beendigung des Versuchs ein weiterer schriftlicher Fragebogen zur Bearbeitung ausgegeben, in dem wiederum geschlossene und offene Fragestellungen enthalten sind (*post*-Fragebogen siehe Anhang). Die *post*-Phase dient zum einen der Erfragung, der aus Sicht der Studierenden herausgebildeten Kompetenzelemente (Sach-, Methoden-, Handlungskompetenz), der Bewertung der Entwicklung von Motivation und Interesse und der MRT-Interessensbereiche unter den Studierenden sowie der Bewertung und Beurteilung der einzelnen Versuchselemente (Versuchsanleitung, Versuchsstand, Durchführung und Effekte, Lehrqualität).

Weitere Inhalte des *post*-Fragebogens sind:

- Erfüllung von Vorstellungen und Erwartungen
- Bewertung der Versuchseffekte

An die *post*-Phase schließt sich die Phase der Protokollerstellung und die Korrekturphase durch den Versuchsassistenten an. Das Protokoll wird 4 Wochen nach Versuchsbeendigung dem Versuchsleiter abgegeben.

Ungefähr acht Wochen nach Versuchsbeendigung erfolgt der Eintritt in die *follow-up*-Phase, in der ein dritter und letzter Fragebogen mit der bekannten Kombination aus offenen und geschlossenen Antwortmöglichkeiten ausgegeben wird (*follow-up*-Fragebogen siehe Anhang).

In dieser Phase ist die Erfragung der Lernnachhaltigkeit von besonderem Interesse, also wie gut das Gelernte über einen längeren Zeitraum behalten wird (Behaltensleistung).

Weitere Inhalte des *follow-up*-Fragebogens sind:

- Perspektive und Interesse - nach Absolvierung des Praktikums
- Beurteilung der Lernnachhaltigkeit
- Kompetenzentwicklung (Methoden-, Handlungs-, Sachkompetenz)
- Zeitvergleich mit anderen Praktikumsversuchen in der Technischen Chemie

Die folgende Tabelle 6.3 zeigt zusammengefasst die Zeitpunkte für die Erhebung der Konstrukte „affektive Merkmale“ und „Kompetenzelemente“.

**Tabelle 6.3:           Evaluierungszeitpunkte für Konstrukte „affektive Merkmale“ und „Kompetenzen“ in Fragebögen.**

<i>pre</i> (1)	<i>post</i> (2)	<i>follow-up</i> (3)
Interesse (Int 1)	Interesse (Int 2)	Interesse (Int 3)
Motivation (Mot 1)	Motivation (Mot 2)	-
Perspektive (Pers 1)	-	Perspektive (Pers 3)
-	Sachkompetenz (SK 2)	Sachkompetenz (SK 3)
-	Handlungskompetenz (HK 2)	Handlungskompetenz (HK 3)
-	Methodenkompetenz (MK 2)	Methodenkompetenz (MK 3)

## 6.4 Methodenteil

### 6.4.1 Operationalisierung der Konstrukte

#### Kompetenzelemente, Lernerfolg und Lernnachhaltigkeit

Zur Kompetenzbeurteilung wurde die subjektiv empfundene Kompetenz (Sachkompetenz, Methodenkompetenz, Handlungskompetenz) zu zwei Zeitpunkten (*post*- und *follow-up*-Phase) unter den Studierenden erfragt und untersucht, ob diese Empfindungen in der *follow-up*-Phase systematische Veränderungen erfuhren. Die drei erfragten Kompetenzelemente wurden zu einer den Lernerfolg beschreibenden Kompetenz-Dimension KD zusammengefasst und über den Zeitraum verglichen. Des Weiteren wurde eine Beurteilung der empfundenen Lernnachhaltigkeit erhoben (*follow-up*-Phase nach acht Wochen). Die Beurteilung der empfundenen Sachkompetenz SK2 durch die Studierenden wurde, der an inhaltlichen

ausgerichteten Kriterien (fachliche Anforderungen) vergebenen Protokollnote vergleichend gegenübergestellt.

Die folgende Tabelle 6.4 zeigt die Ausprägung des Konstrukts „Kompetenzbeurteilung“ der Studierende sowie ein Konstrukt zur Selbstbeurteilung der Lernnachhaltigkeit.

**Tabelle 6.4: Anzahl der Items in Fragebögen für die Konstrukte „Kompetenz“ und „Lernnachhaltigkeit“.**

Konstrukt	Anzahl Items
Kompetenz	3
Lernnachhaltigkeit	1

#### Itemformulierung:

- Erreichte Sachkompetenz (Wissensgewinn im MRT-Bereich)?
- Erreichte Methodenkompetenz (Bedienung der Versuchselemente; Beherrschung der Auswertalgorithmen)?
- Erreichte Handlungskompetenz (Strukturierung der Handlungsabläufe)?
- Sind Sie der Meinung grundlegende Kenntnisse der MRT verinnerlicht zu haben?
- Antwortskala: 1 (außerordentlich) - 5 (gar nicht)

Um den Lernerfolg bezogen auf die erreichte Sachkompetenz objektiv überprüfbar zu machen, müssen Lernziele mittels eines Kriterienkatalog definiert werden, welcher die einzelnen Lernzielanforderungen an die fachlichen Inhalte genau beschreibt. Sachkompetenz wurde definiert als Wissenszuwachs im chemisch-mikroreaktionstechnischen Fachbereich und der Fähigkeit einer fachlich-inhaltlich adäquaten Präsentation des erworbenen Wissens im Versuchsprotokoll. Die folgenden fachlichen Kriterien sind geeignete Prädiktoren für die Diagnose von Sachkompetenz.

#### Experiment 1: Fachliche Anforderungen:

- Phänomenologische und mathematische Charakterisierung T-förmiger Mikromischer hinsichtlich des Strömungsverhaltens und der Mischeffizienz bei verschiedenen Reynolds-Zahlen
- Energetische Charakterisierung T-förmiger Mikromischer; Vergleich mit makroskopischen Reaktoren
- Anwendung optischer und physikalischer Messmethoden zur Charakterisierung von Reaktoren in der Mikroreaktionstechnik
- Technologische Möglichkeiten der Reaktionsführung in Mikromischern; Wissen über Mischprinzipien und Reaktorgeometrien

**Experiment 2: Fachliche Anforderungen:**

- Beschreibung der Charakteristika kontinuierlicher Syntheseverfahren und Eigenschaften von mikrostrukturierten Bauteilen (Wärme-, Stofftransport)
- Erkennen der Auswirkung von Skalierungseffekten auf Stoff- und Wärmeübergänge
- Beurteilung des Prozessoptimierungspotentials bei Überführung einer absatzweisen Reaktion in die kontinuierliche Mikroverfahrensweise
- Bewertung von Skalierungsfaktoren zur Erhöhung der Produktmenge (*numbering-up*, Flussrate, Konzentration)
- Berechnung relevanter Reaktionsgrößen in kontinuierlichen Verfahren

**Affektive Merkmale**

Die Erfragung affektiver Merkmale diente der Erfassung und Entwicklungsbeurteilung der Ausprägung der Motivation, des Interesses und der Perspektive unter den Studierenden über den Versuchszeitraum (*pre-*, *post* und *follow-up*-Phase).

**Tabelle 6.5: Anzahl der Items in Fragebögen für das Konstrukt „affektive Merkmale“.**

Konstrukt	Anzahl Items
Affektive Merkmale	3

**Itemformulierung:**

- Mein Interesse zum Thema „MRT“ ist?
- Meine Motivation zum Thema „MRT“ ist?
- Könnten Sie sich vorstellen, im Laufe Ihres Studiums ein Vertiefungspraktikum, eine Tutorstelle oder „Hiwi-Stelle“ im Bereich MRT zu belegen?
- Antwortskala: 1 (außerordentlich) - 5 (gar nicht)

Hierzu wurden die Merkmale Motivation, Interesse und Perspektive im mikroreaktionstechnischen Fachbereich quantitativ erhoben. Zur Beurteilung des Motivationscharakters (extrinsisch vs. intrinsisch) der Studierenden wurde die Ausprägung des Mittelwertes des Interesses mit der Ausprägung des Mittelwertes der Motivation unter den Studierenden am jeweiligen Messzeitpunkt verglichen. Waren diese beiden Werte identisch oder in einer ähnlichen Größenordnung ausgeprägt ( $\bar{d} \leq 0,2$ ) konnte davon ausgegangen werden, dass das die Ausprägung des geäußerten Interesses unter den Studierenden die Art der vorliegenden Motivation aufklärt.

## Lernumgebung

Nach Abschluss der experimentellen Phase wurde von den Studierenden im *post*-Fragebogen die Bewertung der verschiedenen Versuchselemente erbeten. Dabei handelt es sich um die in Abbildung 6.1 dargestellten Komponenten der Lernumgebung Versuchsstand, Versuchsanleitung, Lehrperson und Durchführung und Effekte sowie das Element Versuchsauswertung aus dem *follow-up*-Fragebogen. Im *follow-up*-Fragebogen wurde zudem die Beurteilung des Zeitaufwandes für die Versuchsbearbeitung (Durchführung, Auswertung/Protokollerstellung) verglichen mit anderen Praktikumsversuchen in der Technischen Chemie vorgenommen.

**Tabelle 6.6: Skalen und Anzahl der Items in Fragebögen zur Beurteilung der Lernumgebung.**

Skala	Anzahl Items
Versuchsanleitung	7
Versuchsstand	3
Lehrperson	3
Durchführung und Effekte	3
Versuchsauswertung	6
Zeitaufwand	2

Die Mittelwerte der einzelnen Skalen wurden zu einem, die Qualität der Lernumgebung beschreibenden Index (Dimension Versuchselemente) verrechnet. Dieser globale Kennwert gibt einen Ansatz zur Einschätzung der Versuchselemente hinsichtlich der Zufriedenheit der Beurteilung durch die Studierenden und kann bei hoher Ausprägung Anlass zu einer näheren Betrachtung sowie Überarbeitung einzelner Versuchskomponenten veranlassen.

### Itemformulierung:

- Lernumgebung (siehe *post*- und *follow-up*-Fragebogen im Anhang).
- Wie viel Zeit (in Stunden) haben Sie für die Auswertung/das Protokoll benötigt?
- Verglichen mit anderen Praktikumsversuchen in der Technischen Chemie ist der Zeitaufwand für diesen Versuch größer.
- Antwortskala: 1 (außerordentlich) - 5 (gar nicht)

## Erfahrung und Vorwissen

Zur Erfassung des Vorwissens im Bereich Mikroreaktionstechnik wurde zum einen die Kenntnis des Begriffs „Mikroreaktionstechnik“ erfragt und eine Definition des Begriffs durch die Studierenden erbeten. Die Definition des Begriffs „MRT“ als freie Äußerung, diente zur Ermittlung von subjektiven Deutungen und Vorstellungen über MRT im Rahmen der explorativen Datenanalyse und wurde mittels qualitativer Inhaltsanalyse ausgewertet. Zum

anderen wurde die bis dato vorhandene theoretische und praktische Erfahrung mit der MRT unter den Studierenden erfragt. Dies geschah in beiden Fällen mit Entscheidungsfragen. Bei der Frage zur theoretischen Erfahrung aus Lehrveranstaltungen wurde zusätzlich das Ausmaß der Lehrveranstaltungen in Stunden erfragt.

**Tabelle 6.7: Anzahl der Items in Fragebögen für das Konstrukt „Erfahrung und Vorwissen in MRT“.**

Konstrukt	Anzahl Items
Erfahrung und Vorwissen	6

**Itemformulierung:**

- Kennen Sie den Begriff „Mikroreaktionstechnik“? Wenn ja, versuchen Sie eine kurze Definition zu geben. (freie Äußerung)
- Welche Erfahrung haben Sie im Bereich „Mikroreaktionstechnik“?

Theoretische Erfahrung:

- Literatur
- Lehrveranstaltungen (Ausmaß in Stunden)
- Internet

Praktische Erfahrung:

- Teilnahme an Projekten/Praktika
- Frühere Berufsausbildung

**Bedeutung der MRT**

Zur Erfragung der Einschätzung der Bedeutung der MRT Heute und in der Zukunft durch die Studierenden diente ein Konstrukt in Form von zwei Fragen auf einer 5-stufigen Likert-Skala.

**Tabelle 6.8: Anzahl der Items in Fragebögen für das Konstrukt „Bedeutung der MRT“.**

Konstrukt	Anzahl Items
Bedeutung der MRT	2

**Itemformulierung:**

- Beurteilen Sie bitte die Bedeutung bzw. den Stellenwert, den die Mikroreaktionstechnik in der chemischen Verfahrenstechnik heutzutage besitzt?

- Beurteilen Sie bitte die Bedeutung bzw. den Stellenwert, den die Mikroreaktionstechnik in der chemischen Verfahrenstechnik in der Zukunft besitzen wird?
- Antwortskala: 1 (außerordentlich) - 5 (gar nicht)

## Explorative Inhaltsanalyse

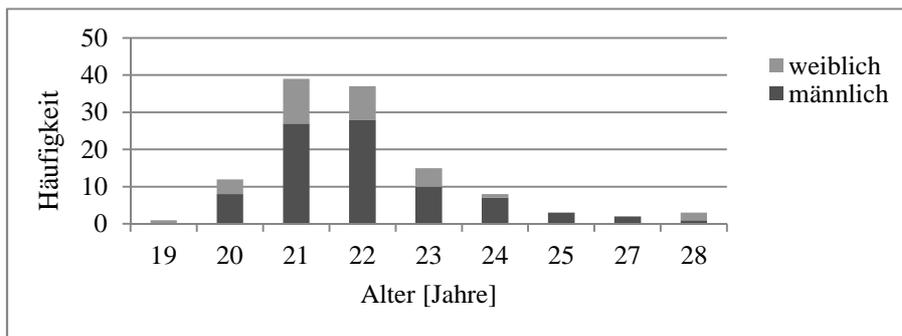
Zur Untersuchung der Rolle der MRT in der Vorstellungswelt und Erfahrungswelt der Studierenden, d.h., von Vorstellungen und Erwartungen in Bezug auf die mikroreaktionstechnische Thematik, von Interessensbereichen (Valenzen) und der personalen Akzeptanz unter den Studierenden wurden in den Fragebögen zu verschiedenen Zeitpunkten der Versuchsdurchführung die folgenden Aufforderungen und Aussagen an die Studierenden herangetragen.

**Tabelle 6.9: Aufforderungen und Aussagen zum Bereich der explorativen Inhaltsanalyse.**

Definitionskriterium	Aufforderung/Aussagen
<b>Welche Rolle spielt die Mikroreaktionstechnik in der Sinnes- und Erfahrungswelt der Studierenden?</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Welche Vorstellungen verbinden Sie mit dem Praktikumsversuch „Mikromischer“ ?</li> <li>▪ Folgende Vorstellungen und Erwartungen haben sich erfüllt.</li> <li>▪ Folgende Effekte haben mich besonders beeindruckt.</li> <li>▪ Folgende Aspekte im mikroreaktionstechnischen Bereich haben mich besonders interessiert.</li> </ul>

### 6.4.2 Beschreibung der Stichprobe

121 Studierende der Fachrichtungen Chemie-Diplom und Chemie Lehramt absolvierten im Wintersemester 2008/2009, im Sommersemester 2009 und im Wintersemester 2009/2010 den mikroreaktionstechnischen Praktikumsversuch „Bildung von  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  in T-förmigen Mikromischern“ im Fach Technische Chemie in Gruppen von zwei bzw. drei Personen. Die Altersspannweite lag bei 19-28 Jahren mit einem Durchschnittsalter von 22 Jahren. Die Geschlechter waren mit 36 weiblichen und 84 männlichen Studierenden verteilt. Der Immatrikulierungszeitpunkt der Studierenden lag im Zeitraum von 2001-2008.



**Diagramm 6.1: Altersverteilung der Studierenden nach Geschlecht.**

## 6.4.3 Beschreibung der Auswertung

### 6.4.3.1 Kodierung der Rohdaten

Die in den Fragebögen enthaltenen Konstrukte und Skalen wurden mittels einer Kodierung in SPSS (Version 17) übertragen. Jeder teilnehmenden Gruppe wurde im Voraus eine Gruppennummer zugeordnet um die Gruppenzugehörigkeit zu dokumentieren und die Zuordnung der Daten zu gewährleisten. Außerdem waren die Fragebögen der verschiedenen Erhebungszeitpunkte den Teilnehmern über eine interne Kodierung zuzuordnen.

Fehlende Werte wurden in SPSS 17 entsprechend kodiert und aus der Auswertung ausgeschlossen. Ausreißerwerte wurden in begründbaren Fällen (z.B. absichtliche Falschnennungen) ebenfalls von der Auswertung ausgeschlossen.

### 6.4.3.2 Quantitative Auswertung

Zur Berechnung von Dimensionen (Kompetenz-Dimension, Index der Lernumgebung) wurden die Mittelwerte der einzelnen Kategorien durch Bildung zu einem Gesamtmittelwert verrechnet (aggregierter Mittelwert).

Bevor inferenzstatistische Tests durchgeführt wurden (SPSS 17), wurde die Voraussetzung der erhobenen Daten (z.B. Normalverteilung, Varianzhomogenität) für die Anwendbarkeit parametrischer Verfahren untersucht.

Zum Vergleich von Mittelwerten normalverteilter intervallskalierter Daten wurde der t-Test für abhängige Stichproben durchgeführt.<sup>[181]</sup> Zur Berechnung von Mittelwertunterschieden von mehr als zwei Stichprobenmittelwerten für ein Merkmal wurde eine einfaktorielle Varianzanalyse mit Messwiederholung durchgeführt.<sup>[182]</sup>

Als Maß für die Bedeutsamkeit eines signifikanten Untersuchungsergebnisses in einem t-Test wurde die standardisierte Effektstärke auf Grundlage der Stichprobendaten als Streuungseinheit  $d_z$  berechnet (an der Merkmalsstreuung standardisierte Mittelwertdifferenz). Sie gibt an um wie viele Streuungseinheiten sich zwei Gruppen unterscheiden. Die Beziehung für abhängige Stichproben lautet:

$$d_z = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{\hat{\sigma}_{x1}^2 + \hat{\sigma}_{x2}^2}{2}}} = \frac{\bar{x}_d}{\hat{\sigma}_d} \quad (6.1)$$

Mit  $\bar{x}_d$  als Mittelwert der Differenzen der beiden untersuchten Gruppen und  $\hat{\sigma}_d$  als die aus den Daten der beiden Erhebungszeitpunkte resultierende gemittelte Merkmalsstreuung („gepoolte Varianz“).

Weiterhin gilt:

$$d_z = \sqrt{f_{s(\text{abhängig})}^2} = f_{s(\text{abhängig})} \text{ mit } f_{s(\text{abhängig})}^2 = \frac{t^2}{df} = \frac{QS_{\text{sys}}}{QS_x} \quad (6.2)$$

$f^2$  stellt ein Maß für die auf Stichprobenebene aufgeklärte systematische Variabilität ( $QS_{\text{sys}}^2$ ), d.h. durch die experimentelle Manipulation resultierende Variabilität, zur Variabilität der Residuen ( $QS_x^2$ ) dar. Der f-Wert kann in ein Maß überführt werden, welches den Anteil der aufgeklärten Variabilität der Messwerte zur Gesamtvariabilität ( $QS_{\text{Gesamt}}^2$ ) auf Stichprobenebene angibt ( $\eta_p^2$ ).

$$\eta_p^2 = \frac{f_s^2}{1 + f_s^2} = \frac{QS_{\text{sys}}}{QS_{\text{sys}} + QS_x} \quad (6.3)$$

Außerdem gilt:

$$d_z = \sqrt{\frac{2}{1-r}} f_{\text{unabhängig}} = \sqrt{\frac{2}{1-r}} \frac{d_{\text{unabhängig}}}{2} \quad (6.4)$$

Aus Formel 6.4 folgt die Ähnlichkeit und somit die Vergleichbarkeit des Effektstärkemaßes  $d_z$  mit  $d$ , falls keine oder nur eine geringe Korrelation  $r$  der in abhängigen Stichproben untersuchten Merkmale vorliegt.

Die Stärke eines gefundenen Effekts wird nach einer Konvention von Cohen (1988) in folgende Werte unterteilt.

**Tabelle 6.10:** Konvention für Effektstärke  $d$  für unabhängige Stichproben nach Cohen. <sup>[183]</sup>

$d$	Effektgröße	Varianzaufklärung
0,20	kleiner Effekt	4 %
0,50	mittlerer Effekt	25 %
0,80	großer Effekt	64 %

Das Effektstärkemaß  $d_z$  bietet die Möglichkeit der Teststärkenberechnung und wird von dem Statistikprogramm GPower beim Auffinden eines nicht-signifikanten Ergebnis für diese Berechnung herangezogen (siehe Abschnitt 6.5.1). Die Teststärke ( $1-\beta$ ) eines Verfahrens beschreibt die Wahrscheinlichkeit einen Effekt bestimmter Größe zu finden, falls dieser tatsächlich existiert. Sie stellt somit die Gegenwahrscheinlichkeit zu einem Fehler 2. Art ( $\beta$ ) dar, welcher die Wahrscheinlichkeit einer irrtümlichen Beibehaltung der  $H_0$ , bei gleichzeitigem Zutreffen der  $H_1$  beschreibt. <sup>[184]</sup>

Die Festlegung eines inhaltlich begründbaren Effekts einer bestimmten Richtung vor Untersuchungsbeginn ist aufgrund des explorativen Charakters der durchgeführten Untersuchung nicht sinnvoll zu begründen. Da in der Literatur bisher keine ähnliche Untersuchung zur Auswirkung einer MRT-Maßnahme auf das Interesse der Studierenden durchgeführt wurde, existieren keine Vergleichsdaten im Sinne von Effektstärken zur Orientierung für ein inhaltlich relevantes Ergebnis. Es kann also im Voraus der Untersuchung nicht stichhaltig begründet werden, dass beispielsweise mit einer Erhöhung des Interesses für MRT nach Absolvierung der Maßnahme zu rechnen ist. Diese Entwicklung wäre zwar wünschenswert, ebenso könnte aber mit gleicher Wahrscheinlichkeit der gegenteilige Effekt nach Absolvierung der Maßnahme auftreten. Dieser Sachverhalt schließt ein einseitiges Testen der untersuchten Konstrukte und die Annahme von belastbaren Effektstärken im Voraus aus. Das oben Gesagte liefert die Begründung für zweiseitiges Testen gegen die Nullhypothese  $H_0$  ( $\alpha = 0,05$ ) ohne die Annahme eines zuvor festgelegten Richtungseffekts. Allerdings liefert die Auswertung der aus der Pilotierung resultierenden Daten bezüglich Interessen- und Kompetenzentwicklung einen Eindruck über eine mögliche Richtung der Veränderung der betreffenden Merkmale (siehe Abschnitt 6.5.1).

Für die Berechnung der Effektstärke in der einfaktoriellen Varianzanalyse mit Messwiederholung dient  $\eta_p^2$  als Maß für die Effektstärke auf Stichprobenebene.

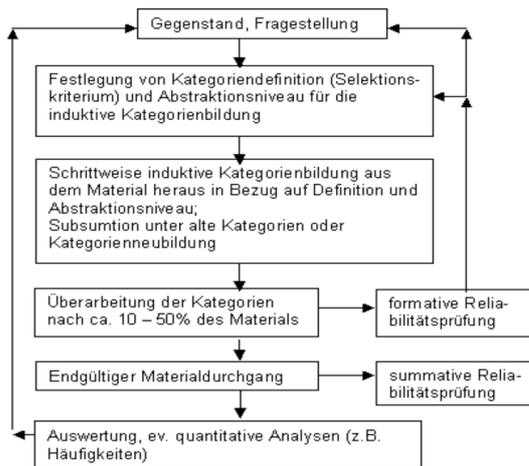
$$\eta_p^2 = \frac{QS_A}{QS_A \cdot QS_{A \times V_{pn}}} \quad (6.5)$$

$QS_A$  bezeichnet die Quadratsumme des Haupteffektes A, wohingegen  $QS_{A \times V_{pn}}$  die Wechselwirkung zwischen dem Personenfaktor ( $V_{pn} =$  Versuchsperson) und den Stufen des messwiederholten Faktors A bezeichnet. Somit stellt das Maß eine Beurteilung der Größe des Anteils der durch einen Effekt verursachten Variabilität der Messwerte auf Stichprobenebene dar. <sup>[185]</sup>

### 6.4.3.3 Qualitative Auswertung

Qualitative Daten wurden einer Textanalyse in Anlehnung der vorgeschlagenen Vorgehensweise von Mayring (1990) unterzogen. <sup>[179]</sup> Bei der textanalytischen Auswertung wurde eine induktive Vorgehensweise favorisiert. Nach diesem Verfahren trägt man zuvor festgelegte Definitionskriterien an das Material heran. Es wird also von vornherein nicht von spezifischen zu untersuchenden Kategorien und Hypothesen ausgegangen, die dann im Material aufgefunden werden sollen (deduktive Ableitung), sondern die Ableitung von Categoriesystemen erfolgt unvoreingenommen in Anlehnung an ein zuvor festgelegtes Definitionskriterium und Abstraktionsniveau (induktive Kategorienentwicklung). Damit baut dieses Verfahren auf die Strukturierung des Materials auf, welche als eine Grundform qualitativer Inhaltsanalyse bezeichnet wird. <sup>[179]</sup> Diese Vorgehensweise ist im unten dargestellten Ablaufschema (Abbildung 6.2) schematisch verdeutlicht. Das Material wurde nach einer ersten Durchsicht durch sprachliche Glättung und Paraphrasierung auf die Textanalyse vorbereitet. Im nächsten Schritt erfolgten die Durchsicht des Materials und eine

erste grobe Ordnung der Antworten in Kategorien gemäß des Definitionskriteriums („Welche Rolle spielt die MRT in der Sinnes- und Erfahrungswelt der Studierenden?“) und des Abstraktionsniveaus (Aussagen von Chemiestudenten der FSU Jena über Vorstellungen und Erwartungen, Interessensbereiche und Akzeptanz für MRT). Antworten, die nicht in Hauptkategorien geordnet werden konnten, wurden aus dem Material aussortiert und einer speziellen Kategorie „Andere“ zugeordnet. Auf der Grundlage der gebildeten Hauptkategorien wurde im Anschluss versucht, eine weitere Verfeinerung der Hauptkategorien in themenspezifische Unterkategorien vorzunehmen.



**Abbildung 6.2:** Ablaufschema induktiver Kategorienbildung nach Mayring. <sup>[180]</sup>

## 6.5 Ergebnisse

### 6.5.1 Pilotierung

Im Rahmen der Pilotstudie wurden nach Fertigstellung der Versuchsanleitung und des physischen Aufbaus für Experiment 1 sowie der Konzeptionierung und Erstellung des Evaluationsdesigns acht studentische Gruppen (aus Studierenden des gymnasialen Lehramts Chemie sowie Chemie Diplom) ausgewählt, um die generelle Eignung und Integration der Untersuchungsmethodik in den Versuchsablauf, inhaltliche Verständnisprobleme unter den Studierenden und die Praktikabilität der Versuchsdurchführung zu beurteilen.

Unter Berücksichtigung der Rückmeldungen der Studierenden zum Inhalt der Versuchsanleitung wurden orthographische und inhaltliche Fehler vor der Einführung in die Hauptstudie korrigiert. Auch einige Aspekte in den Fragebögen, welche das Einlesen der Rohdaten in SPSS betrafen (Kodierung der Variablen), konnten durch die Pilotierung verbessert werden.

Die Ergebnisse und Eindrücke der Pilotierung zeigten, dass sowohl das Evaluationsdesign als auch die selbst entwickelten Fragebögen für die weitere Verwendung in der Hauptstudie

einsetzbar waren und das Experiment ohne unvorhergesehene praktische Probleme durchführbar ist.

Ein weiterer Aspekt der Pilotierung betraf die Frage, ob die Integration der Fragebogenuntersuchung in den Versuchsablauf ohne Schwierigkeiten im Versuchsablauf möglich wäre. Insbesondere sollte sichergestellt werden, dass die Studierenden vor dem Ausfüllen des ersten Fragebogens keine Kenntnis von den Inhalten der Versuchsanleitung besitzen. Versuchsanleitungen für das Praktikum Technische Chemie stehen normalerweise in einer *online*-Sammlung frei zur Verfügung. Um zu verhindern, dass die Studierenden im Voraus Kenntnisse der Versuchsanleitung erwerben, wurde zum Zeitpunkt der Vereinbarung der Versuchstermine ein weiterer Vortermine zur Bearbeitung des ersten Fragebogens vereinbart. Die Versuchsanleitung wurde erst nach diesem Termin und der Bearbeitung des ersten Fragebogens ausgegeben.

Anhand der exemplarischen Untersuchung von zwei Konstrukten (affektive Merkmale und Kompetenzentwicklung) in der Pilotierung sollte ein Eindruck über die tendenzielle Ausprägung und Entwicklung dieser Sachverhalte über den Versuchszeitraum gewonnen werden. Des Weiteren wurden die Beurteilung von Signifikanz, Effektstärke und eine Teststärkenanalyse für diese Merkmale mit dem Statistikprogramm GPower (Version 3.1.2) durchgeführt.

Die Bewertung des Interesses, der Motivation und der Perspektive unter 16 (für das Interesse) bzw. 14 Studierenden zeigte vor und nach Absolvierung des Versuchs folgende mittlere Veränderung (Tabelle 6.11):

**Tabelle 6.11:** Durchschnittliche Ausprägung affektiver Merkmale in *pre*-, *post*- und *follow-up*-Phase der Pilotierung (N = 16 bzw. 14).

<i>pre</i> -Phase			<i>post</i> -Phase			<i>follow-up</i> -Phase		
Konstrukt	M	SD	Konstrukt	M	SD	Konstrukt	M	SD
Int1	2,37	0,61	Int2	2,06	0,77	-	-	-
Mot1	2,00	0,67	Mot2	2,14	0,77	-	-	-
Pers1	2,64	1,08	-	-	-	Pers3	2,85	1,23

Insgesamt lagen die Ausprägungshöhen der untersuchten Konstrukte sowohl vor als auch nach der Maßnahme auf einem relativ hohen Niveau (Ausprägung: ziemlich bis mittelmäßig). Das Interesse für MRT stieg nach Absolvierung des Versuchs an ( $\bar{d} = 0,31$ ), wohingegen die Motivation und die Perspektive geringfügig kleiner ausfielen (Motivation:  $\bar{d} = -0,14$ ; Perspektive:  $\bar{d} = -0,21$ ) als vor Versuchsbeginn. Der t-Test für abhängige Stichproben lieferte ein nicht-signifikantes Ergebnis für alle drei Konstrukte (Interesse *pre-post*:  $t(15) = 1,77$ ,  $p > ,05$ ; Motivation *pre-post*:  $t(13) = -1,00$ ,  $p > ,05$ ; Perspektive *pre-follow-up*:  $t(13) = -1,00$ ,  $p > ,05$ ). Mit GPower wurde a posteriori eine Analyse der vorliegenden Effekt- und Teststärke durchgeführt. Für das Interesse an MRT vor und nach dem Versuch ergab sich eine Effektstärke  $d_z$  von ,44. Um diesen Effekt, welcher nach der Konvention von Cohen (siehe Tabelle 6.10) als kleiner Effekt zu bewerten ist, auffinden zu können, wären theoretisch mindestens 40 Versuchspersonen notwendig gewesen. In diesem Fall ergab sich eine Teststärke von nur ca. 40 %, d.h. die Fehlerwahrscheinlichkeit  $\beta$ , die  $H_0$  anzunehmen, obwohl

in Wirklichkeit die  $H_1$  zugetroffen hätte lag bei 60 %. Des Weiteren wurde die Höhe der Teststärke zudem noch dadurch vergrößert, dass eine relativ hohe Merkmalskorrelation von  $r = ,50$  vorlag. Für die Beurteilung der Motivation und der Perspektive ergab sich ein ähnliches Bild ( $d_z = -,26$ ;  $1-\beta = 15\%$ ;  $r = ,73$  bzw.  $d_z = -,26$ ;  $1-\beta = 15\%$ ;  $r = ,76$ ). Praktisch ergab sich aus den Ergebnissen der Pilotierung die Erkenntnis, dass das MRT-Experiment prinzipiell das Interesse für MRT unter den Studierenden geringfügig steigern konnte, während die Motivation und die Perspektive auf einer ähnlichen Höhe verblieben bzw. geringfügig schlechter bewertet wurden. Diese Ergebnisse basierten aufgrund der geringen Stichprobengröße und der geringen Effektgröße statistisch auf Zufall, sodass kein signifikantes Ergebnis gefunden wurde (größerer Standardfehler der Mittelwertdifferenz, größere Streuung der zugrunde liegenden  $t$ -Verteilung). Andererseits konnte aber die Nichtsignifikanz auch nicht für einen eindeutigen Beleg der  $H_0$  (keine oder nur zufällige Merkmalsveränderung) herangezogen werden, da die geringe Teststärke von  $< 40\%$  diesen Schluss nicht mit genügend hoher Wahrscheinlichkeit ( $1-\beta = 0,9$ ) zuließ.

Die Bewertung der geäußerten Kompetenz in der *post*- und *follow-up*-Phase zeigte, dass sich das Kompetenzzempfinden unter den Studierenden auf einem relativ hohen Niveau bewegte (Ausprägung: ziemlich, Tabelle 6.12).

**Tabelle 6.12: Selbstbeurteilung der Kompetenzelemente in *post*- und *follow-up*-Phase der Pilotierung (N = 14).**

<i>post</i> -Phase			<i>follow-up</i> -Phase		
Konstrukt <sup>b</sup>	M	SD	Konstrukt	M	SD
SK1	2,42	0,64	SK2	2,71	0,61
HK1	2,28	0,72	HK2	2,14	0,53
MK1	2,07	0,61	MK2	2,21	0,42
KD1	2,26 <sup>a</sup>	0,43	KD2	2,35 <sup>a</sup>	0,35

**a:** aggregierter Mittelwert; **b:** SK = Sachkompetenz; HK = Handlungskompetenz; MK = Methodenkompetenz

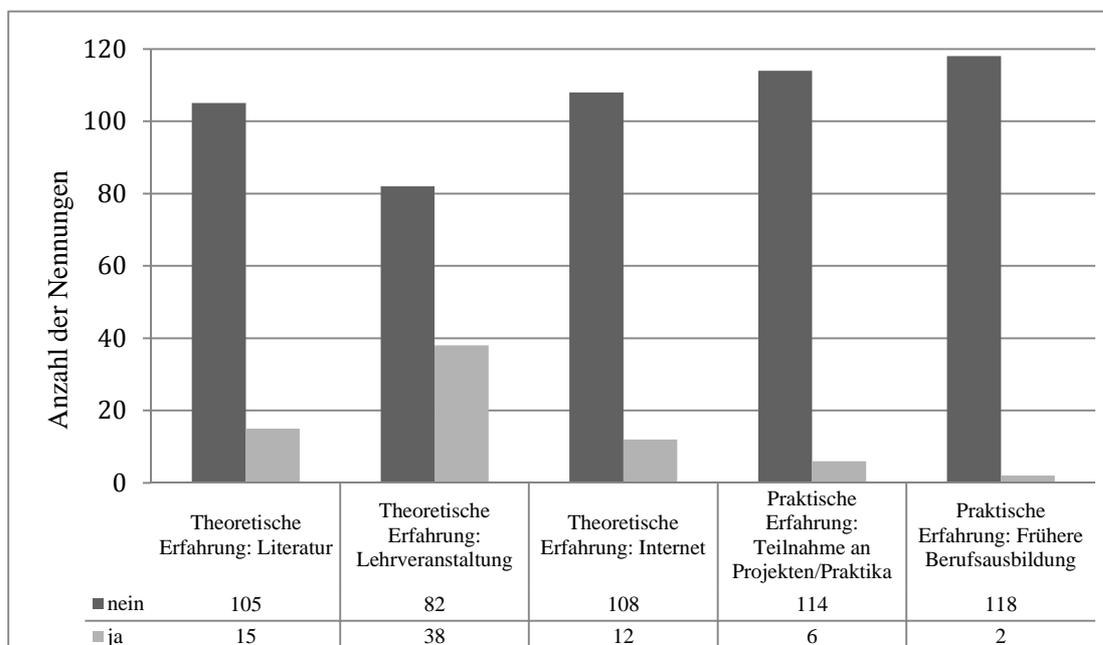
Die Beurteilung der Sachkompetenz und der Methodenkompetenz in der *follow-up*-Phase verringerte sich im Vergleich zur *post*-Phase geringfügig ( $\bar{d} = -0,29$  bzw.  $\bar{d} = -0,14$ ), wohingegen die Beurteilung der Handlungskompetenz geringfügig größer ausfiel ( $\bar{d} = 0,14$ ). Daraus ergab sich für den Wert der Kompetenzdimension (aggregierter Mittelwert aller drei Kompetenzbereiche) in der *follow-up*-Phase eine geringfügige Verschlechterung verglichen mit der *post*-Phase ( $\bar{d} = -0,09$ ). Die gefundenen Mittelwertdifferenzen waren allesamt nicht signifikant und entsprachen nur sehr geringen unbedeutenden Effekten. Die Teststärke für alle drei  $t$ -Tests lag ebenfalls bei sehr geringen Werten (Sachkompetenz *post-follow-up*:  $t(13) = -1,47$ ,  $p > ,05$ ,  $d_z = ,44$ ,  $1-\beta = 33\%$ ,  $r = ,33$ ; Handlungskompetenz *post-follow-up*:  $t(13) = ,61$ ,  $p > ,05$ ,  $d_z = ,16$ ,  $1-\beta = 9\%$ ,  $r = ,08$ ; Methodenkompetenz *post-follow-up*:  $t(13) = -,69$ ,  $p > ,05$ ,  $d_z = -,18$ ,  $1-\beta = 10\%$ ,  $r = -,06$ ; Kompetenzdimension *post-follow-up*:  $t(13) = -,61$ ,  $p > ,05$ ,  $d_z = -,16$ ,  $1-\beta = 9\%$ ,  $r = -,04$ ). Hieraus ergab sich für die Beurteilung der Ergebnisse bezüglich der Entscheidung für eine Hypothese die gleiche Schlussfolgerung wie im obigen Fall der affektiven Merkmale. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten eine Tendenz der Merkmalsentwicklung unter den Studierenden auf, ließen aber aufgrund der geringen Stichprobengröße, der geringen Effektstärke und der daraus resultierenden Nichtsignifikanz

der Ergebnisse in Verbindung mit einer geringen Teststärke keine eindeutige Entscheidung für eine der beiden Hypothesen zu. Um eine eindeutige Aussage über die Bedeutsamkeit von statistischen Ergebnissen und eine Entscheidung für eine Hypothese durch Beurteilung der Signifikanz, Effektstärken und Teststärken zu treffen, wurde in der Hauptuntersuchung die Stichproben auf insgesamt 121 Studierende vergrößert. Die Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt 6.5.2 dargestellt.

## 6.5.2 Hauptstudie

### Erfahrung und Vorwissen im Bereich MRT

55 % der Studierenden (65 von 120) gaben an, den Begriff „Mikroreaktionstechnik“ zu kennen, und konnten eine Definition des Begriffs „Mikroreaktionstechnik“ formulieren.\* Dagegen gaben 45 % aller Befragten an, Erfahrung im Bereich MRT zu besitzen.



**Diagramm 6.2:** Erfahrung der Studierenden im Bereich MRT (*pre-Phase*, N = 120).

Gemessen an der Gesamtzahl der Studierenden, die den Praktikumsversuch absolvierten hatten 2 % praktische Erfahrung mit MRT, rund 40 % theoretische Erfahrung und 3 % sowohl theoretische als auch praktische Erfahrung (siehe Diagramm 6.2). Die theoretische Erfahrung resultierte mit 31 % zum größten Teil aus Lehrveranstaltungen mit einem durchschnittlichen Ausmaß von drei Stunden ( $M = 2,98$ ;  $SD = 2,13$ ). 55 von 120 (ca. 45 %) Studierende kannten den Begriff der MRT nicht und 55 % besaßen weder praktische noch theoretische Erfahrung. Die Definitionen der MRT fielen verschieden aus und waren in zwei Fällen fehlerbehaftet. Hier trat die Fehlvorstellung auf, dass die MRT ausschließlich eine Technik darstellt, die dazu

\* **Definition Mikroreaktionstechnik (nach DIN EN ISO 100991)**

„Reaktionstechnik in technischen Apparaten, deren innere Geometrien Abmessungen im Mikrometerbereich bis zu wenigen Millimetern aufweisen“

dient, chemische Reaktionen im kleinen räumlichen und mengenmäßigen Maßstab zu testen, um diese dann auf einen größeren Maßstab zu übertragen. In diesen Fällen wurden die Vorteile der Miniaturisierung und die inhärenten Eigenschaften der MRT hinsichtlich des Stoff- und Wärmeübergangs und der Risikominimierung für die Anwendung in chemischen Synthesen nicht erkannt.

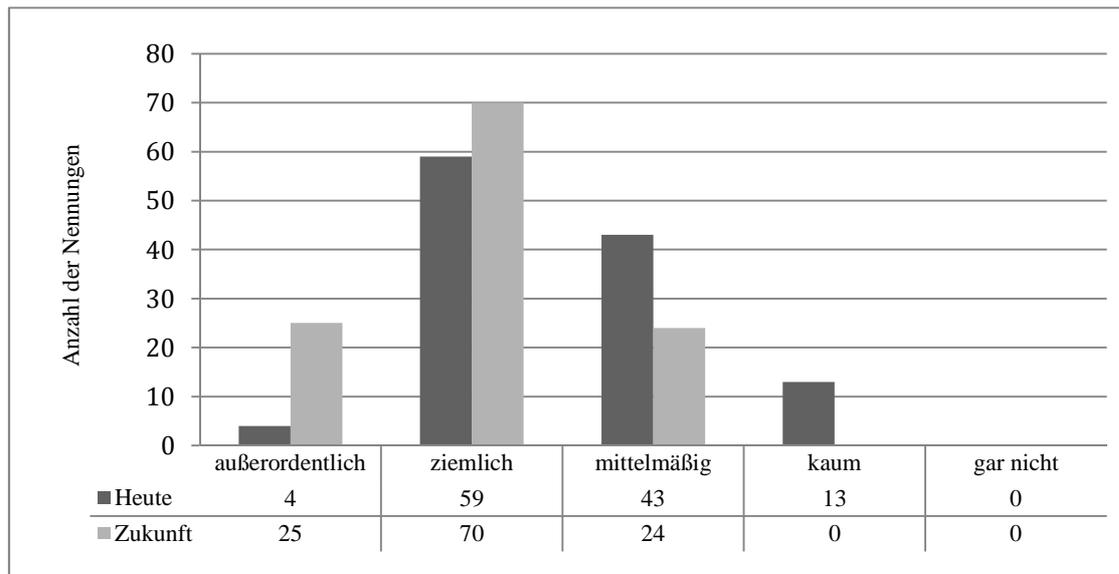
Den vordergründigen Inhalt der gegebenen Definitionen der MRT stellte der Aspekt der Miniaturisierung dar. Die Miniaturisierung als unteres Extrem einer Größenskalierung schien auch einen erheblichen Anteil zu den Vorstellungen und Erwartungen und zum Interesse der Studierenden an MRT beizutragen (siehe 6.5.2 Explorative Datenanalyse). Dieser Aspekt konnte nach der Textanalyse in folgende Kategorien unterteilt werden. Der erste Punkt der Aufzählung beschreibt Definitionen, die ausschließlich auf den Größenbegriff (oftmals mit Maßstab bezeichnet) abzielen. In den beiden anderen Aufzählungspunkten wurden die Definitionen zusätzlich mit Eigenschaften der Mikroreaktoren verknüpft. In den Klammern ist die Anzahl der jeweiligen Nennungen angegeben.

- Reaktorvolumen, Interne Abmessungen (44)
- Mikroeffekte, Prozessintensivierung (16)
- Reaktionskontrolle, Sicherheit (5)

Insgesamt konnte hieraus abgeleitet werden, dass mindestens unter 21 der 65 Studierenden ein Grundverständnis über die physiko-chemischen Vorgänge in Mikroreaktoren bestand und die Vorteile der Miniaturisierung für die Reaktionsführung erkannt wurden (Betriebssicherheit, Kontrollmöglichkeiten, geringere Gefährdung für Mensch und Umwelt). Daraus ließ sich weiter schließen, dass zumindest teilweise ein Bewusstsein für die Wichtigkeit der Ressourcenschonung und einer nachhaltigen Prozessführung unter diesen Studierenden bestand. Bei 44 der befragten Studierenden wurde die Definition bezüglich der Abmessungen der Reaktionsräume formuliert ohne weitere Eigenschaftsnennungen der MRT (siehe Fußnote S.115).

## **Bedeutung der MRT**

Um der Frage nachzugehen, wie die Bedeutung der MRT in der chemischen Verfahrenstechnik (Praxis) heute und in der Zukunft durch die Studierenden beurteilt wird wurde diese Einschätzung auf einer 5-stufigen Likert-Skala vor Versuchsbeginn erhoben. Die Verteilung der quantitativen Daten ist im folgenden Diagramm 6.3 dargestellt. Man erkennt, dass die Bedeutung der MRT in der chemischen Verfahrenstechnik in Zukunft höher ( $M = 1,99$ ;  $SD = 0,64$ ) eingeschätzt wird als heute ( $M = 2,55$ ;  $SD = 0,73$ ). Ob es sich bei dieser Einschätzung um einen signifikanten Effekt oder ein zufällig zustande gekommenes Ergebnis handelt, wurde mittels eines t-Test für abhängige Stichproben überprüft. Das Testergebnis lautet:  $t(118) = -8,99$ ;  $p < ,001$ ,  $r = ,53$ .



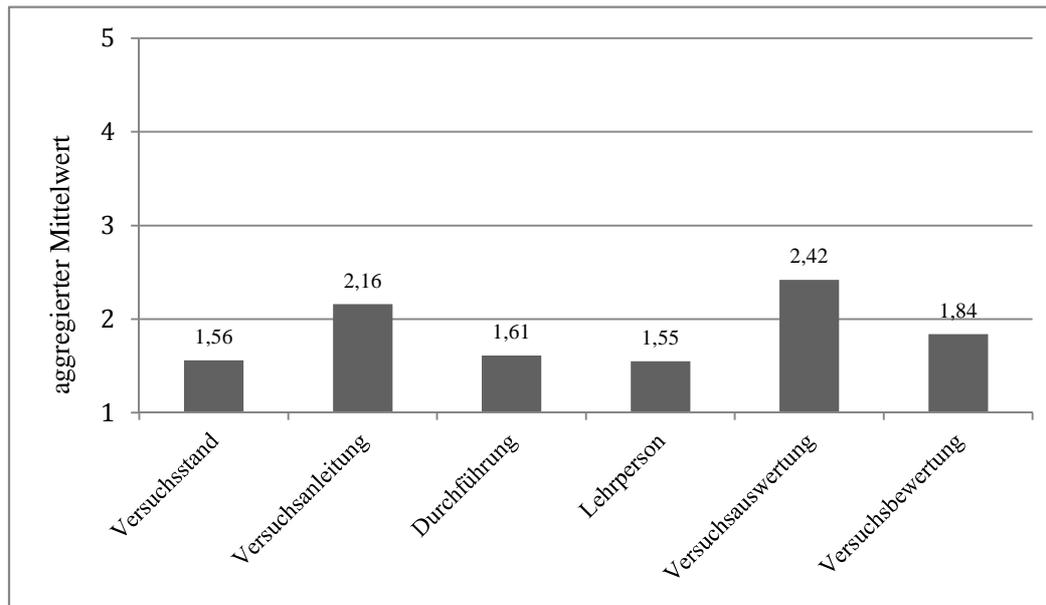
**Diagramm 6.3: Beurteilung der Bedeutung der MRT heute und in der Zukunft (N = 119, *pre-Phase*).**

Das Ergebnis erlaubt damit folgende Aussage: Die Bedeutung der MRT in der Zukunft wird durch die Studierenden systematisch größer eingeschätzt als heutzutage. Es errechnet sich eine Effektstärke  $d_z = ,82$ , der nach Cohen (1988) ein großer Effekt ( $d = 0,80$ ) zugrunde liegt. <sup>[183]</sup> Damit kann festgehalten werden, dass die Studierenden der MRT zukünftig eine wachsende Bedeutsamkeit zuschreiben, wie sie auch von der Fachwelt prognostiziert wird. <sup>[37]</sup>

### Beurteilung der Lernumgebung

Direkt nach Beendigung des Versuchs (*post-Phase*) und einige Zeit (acht Wochen) danach (*follow-up-Phase*) wurden die Studierenden gebeten, einzelne Versuchselemente hinsichtlich ihrer Qualität auf einer 5-stufigen Likert-Skala zu bewerten.

Dazu gehörten die Versuchselemente Versuchsanleitung (7 Items), Versuchsstand (3 Items), Durchführung + Effekte (3 Items), Lehrperson (3 Items) und Versuchsauswertung (6 Items). Im folgenden Diagramm 6.4 sind die Mittelwerte der einzelnen Kategorien dargestellt. Hier bedeutet 1 die höchstmögliche positive Ausprägung (außerordentlich) und 5 die höchstmögliche negative Ausprägung (gar nicht).



**Diagramm 6.4:** Beurteilung der Versuchskomponenten und ermittelte durchschnittliche globale Versuchsbewertung (*post- und follow-up-Phase*, N = 121).

Hohe Mittelwerte (> 3,0) in den einzelnen Kategorien können Anlass zur Überarbeitung einzelner Versuchselemente geben. Aus den Mittelwerten der Einzelemente wurde durch Bildung eines Gesamt-Mittelwertes ein globaler Kennwert „Versuchsbewertung“ (Index) berechnet, welcher ebenfalls in Diagramm 6.4 dargestellt ist und Rückschlüsse über die Qualität der Summe aller beurteilten Versuchselemente ermöglicht (globale Versuchsbeurteilung).

Die Versuchsanleitung wurde insgesamt als ziemlich-außerordentlich ( $M = 2,16$ ;  $SD = 0,48$ ) ansprechend strukturell gegliedert, didaktisch aufbereitet, inhaltlich verständlich, mit angemessener Stofffülle und Quantität der Seiten, verständlichen Formulierungen und angemessenem Schwierigkeitsgrad beurteilt.

Der Versuchsstand wurde als ziemlich übersichtlich angeordnet mit verständlicher und einfacher Bedienung der Geräte und Software empfunden ( $M = 1,56$ ;  $SD = 0,49$ ).

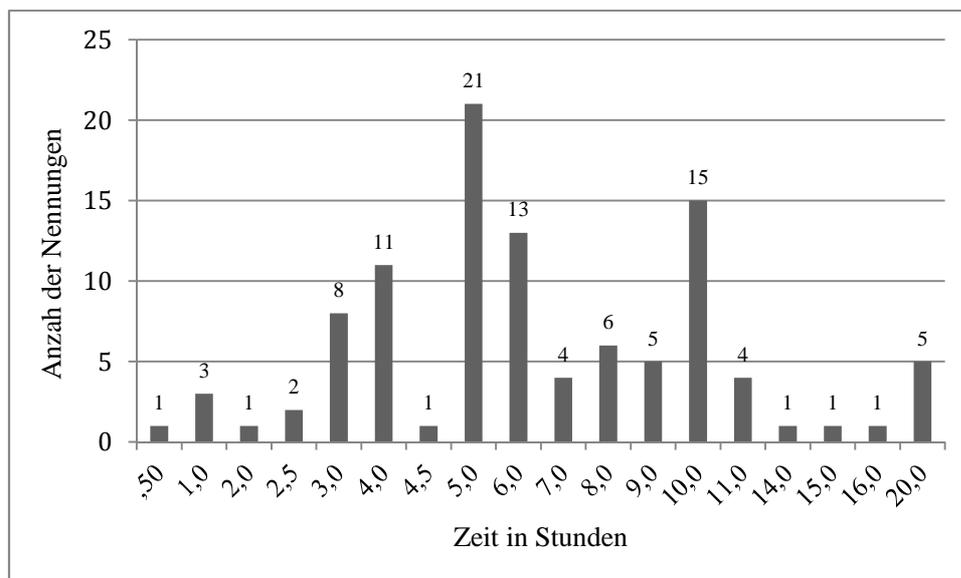
Die Durchführung wurde als außerordentlich-ziemlich logisch strukturiert und klar verständlich mit anschaulichen Versuchseffekten bewertet ( $M = 1,61$ ;  $SD = 0,43$ ).

Die Lehrperson konnte Sachverhalte außerordentlich-ziemlich gut erklären, wirkte motivierend und ging auf die Belange der Studierenden ein ( $M = 1,55$ ;  $SD = 0,43$ ).

Die Versuchsauswertung dagegen wurde als ziemlich-mittelmäßig logisch strukturiert, nachvollziehbar und wenig umständlich, wenig unverständlich, wenig kompliziert und wenig aufwendig wahrgenommen ( $M = 2,42$ ;  $SD = 0,49$ ).

Insgesamt ergibt sich für die Indexierung der Versuchsbewertung ein Mittelwert von 1,84 (SD = 0,30), welches auf eine insgesamt außerordentlich-ziemlich positive Einschätzung der Versuchselemente durch die Studierenden hindeutet.

Des Weiteren wurde der benötigte Zeitaufwand (in Stunden) für die Versuchsauswertung und die Protokollerstellung erfragt und ein Vergleich des Zeitaufwandes für die Versuchsdurchführung und die Protokollerstellung auf einer quantitativen Skala mit anderen Praktikumsversuchen in der Technischen Chemie durchgeführt.



**Diagramm 6.5:** Zeitaufwand für Versuchsauswertung und Protokollerstellung (*follow-up-Phase*, N = 103).

Der durchschnittliche Zeitaufwand für die Versuchsauswertung und Protokollerstellung lag bei  $7,05 \pm 4,2$  Stunden, wobei hier sehr kleine Werte von 0,5-2,5 Stunden als unrealistische Zeitangaben für die komplette Datenauswertung und die Protokollerstellung angesehen werden müssen.

Der Zeitaufwand für die Versuchsdurchführung wurde als „kaum größer“, d.h., tendenziell geringer, verglichen mit anderen Praktikumsversuchen in der Technischen Chemie bewertet ( $M = 3,7$ ;  $SD = 0,82$ ). Der Zeitaufwand für die Protokollerstellung wurde als „mittelmäßig größer“ ( $M = 3,2$ ;  $SD = 0,86$ ), d.h., ungefähr gleichlang, verglichen mit anderen Praktikumsversuchen in der Technischen Chemie beurteilt.

## Kompetenzentwicklung und Lernnachhaltigkeit

Ein zentrales Kriterium für die Beurteilung des Maßnahmen Erfolgs stellt die Beurteilung der Kompetenzen und die Kompetenzentwicklung unter den Studierenden über den Versuchszeitraum dar. Hohe selbstempfundene Kompetenz in den einzelnen Kompetenzbereichen ist ein Indikator für den Lernerfolg und der Wirksamkeit der

inhaltlichen Zielstellung Kompetenzen im Bereich MRT zu vermitteln und spiegelt somit den Erfolg der Maßnahme wieder.

Direkt nach Absolvierung des praktischen Versuchsteils (*post*-Phase) wurde die Beurteilung der Ausprägung der Kompetenzelemente (HK1, SK1, MK1) unter den Studierenden auf einer Skala von 1-5 (außerordentlich-gar nicht) erfragt. Die Mittelwerte zeigen, dass die Studierenden ihre Kompetenzen in den einzelnen Bereichen als ziemlich gut beurteilen (Tabelle 6.13). Der aus den Mittelwerten der einzelnen Kompetenzelemente gebildete Dimensionsmittelwert für Lernerfolg KD liegt bei einem Wert von  $M = 2,30$  ( $SD = 0,50$ ).

**Tabelle 6.13:** Selbstbeurteilung der Kompetenzelemente in *post*- und *follow-up*-Phase (N = 106).

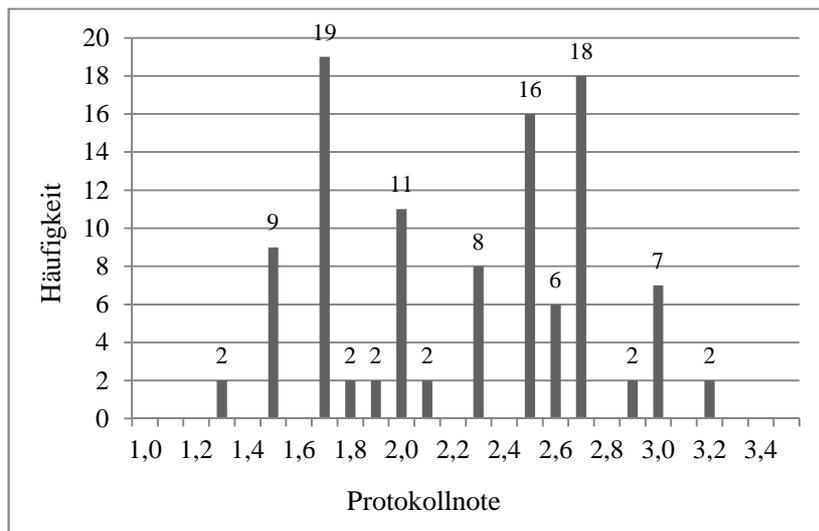
<i>post</i> -Phase			<i>follow-up</i> -Phase		
Konstrukt	M	SD	Konstrukt	M	SD
SK1	2,28	0,61	SK2	2,78	0,61
HK1	2,35	0,70	HK2	2,36	0,62
MK1	2,27	0,69	MK2	2,39	0,65
KD1	2,30 <sup>a</sup>	0,50	KD2	2,50 <sup>a</sup>	0,49

a: aggregierter Mittelwert

Zur Beurteilung der Kompetenzentwicklung ca. acht Wochen nach Versuchsbeendigung wurde erneut die Selbsteinschätzung der Kompetenzelemente durchgeführt. Zwischen den beiden Erhebungszeitpunkten lag die Anfertigung des Versuchsprotokolls durch die Studierenden. Die Mittelwerte zeigen, dass lediglich die beurteilte Sachkompetenz (SK2) nach dieser Zeitspanne signifikant geringer ausfällt als zuvor ( $M = 2,78$ ;  $SD = 0,61$ ). Hierzu muss festgehalten werden, dass die Beurteilung der SK2 neben der Beurteilung des reinen Wissensgewinns im MRT-Bereich zusätzlich die Beurteilung der Wissensanwendung in Form der Versuchsprotokollerstellung durch die Studierenden beinhaltet. Die beiden anderen Elemente Handlungs- und Methodenkompetenz wurden als nahezu unverändert beurteilt. Diese Veränderungen waren nicht signifikant (HK:  $t(105) = -,11$ ,  $p > ,05$ ; MK:  $t(105) = -1,40$ ,  $p > ,05$ ). Ob es sich bei der Veränderung der beurteilten Sachkompetenz um ein signifikantes Ergebnis handelt, wurde ebenfalls mittels eines t-Tests für abhängige Stichproben untersucht. Der t-Test für abhängige Stichproben bestätigt, dass es sich auf  $\alpha = ,05$  um ein hoch signifikantes Ergebnis handelt ( $t(105) = -6,78$ ,  $p < ,001$ ,  $r = ,24$ ). Die Effektstärke  $d_z$  wurde nach Formel 6.1 berechnet. Als Effektstärke  $d_z$  ergab sich ein Wert von  $-,65$ , gemäß eines nach der Konvention von Cohen (1988)<sup>[183]</sup> mittleren bis großen Effekts auf Populationsebene. Im Mittel wies der Wert für die empfundene Sachkompetenz direkt nach und einiger Zeit nach dem Versuch eine ziemlich bis mittelmäßig hohe Ausprägung auf (siehe Tabelle 6.13), d.h., auch nach dem Zeitraum der Protokollanfertigung lag der entsprechende Wert aus Sicht des Versuchsassistenten in einer befriedigenden Höhe. Der errechnete Wert für  $\eta_p^2$  betrug  $,30$ . Daraus folgte, dass auf der Ebene der Stichprobe der Unterschied zwischen den Messwerten 30 % der verbleibenden Variabilität der Messwerte aufklärte. Dies kann als relativ hoher Wert angesehen werden.

Ein Vergleich der Kompetenz-Dimensionen (KD1, KD2) in der *post-* und *follow-up*-Phase auf Mittelwertunterschiede (t-Test für abhängige Stichproben,  $t(105) = -3,72$ ,  $p < ,001$ ,  $r = ,34$ ) zeigte, dass aufgrund der veränderten Kompetenzeinschätzung zwar ein signifikanter Abfall der Kompetenz-Dimension KD2 um  $\bar{d} = 0,20$  Einheiten zu verzeichnen war, diesem Wert aber mit  $d_z = -,36$  (kleiner Effekt) eine geringere Bedeutsamkeit zukam.

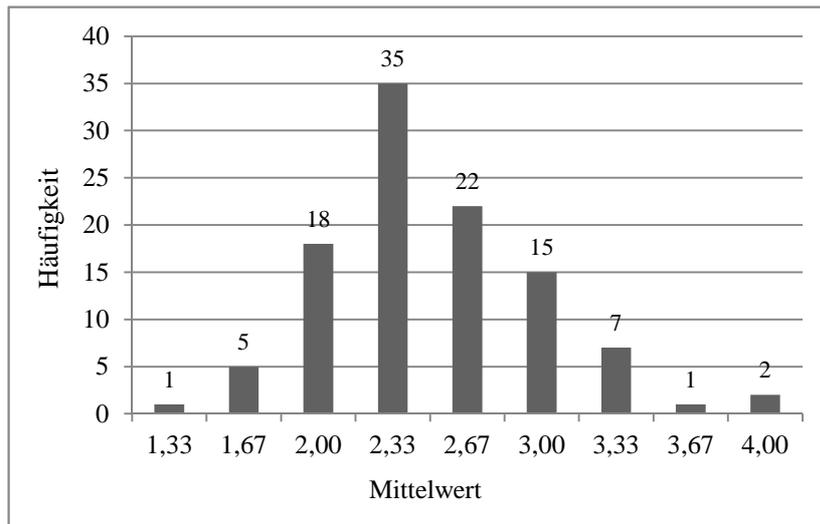
Das folgende Diagramm 6.6 gibt einen Überblick über die Protokoll-Notenverteilung (auf einer Skala von 0,1 Abstufungen) unter den Studierenden. Insgesamt fiel die Protokollbenotung mit einem Mittelwert von  $M = 2,24$  ( $SD = 0,49$ ) aus Sicht des Versuchsassistenten zufriedenstellend aus.



**Diagramm 6.6:** Notenverteilung für erstellte Versuchsprotokolle.

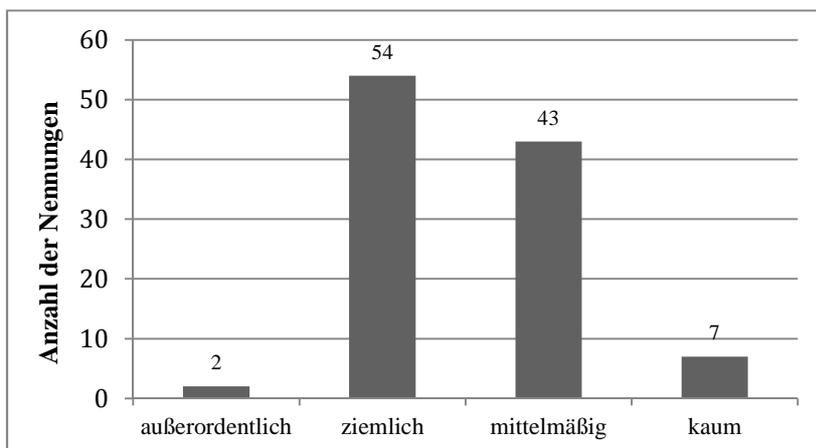
Ein Vergleich der mittleren erreichten Protokollnote mit der durch die Studierenden geäußerten SK2 zeigte, dass diese Werte bei einer annähernd gleichen Standardabweichung deskriptiv nicht übereinstimmen ( $M = 2,24$  vs.  $M = 2,78$ ). Hieraus folgt, dass die Studierenden ihre subjektiv empfundene Sachkompetenz acht Wochen nach Versuchsbeendigung im Mittel etwas geringfügiger einschätzten, als dies objektiv durch den Mittelwert der vergebenen Protokollnote erfolgte.

In Diagramm 6.7 wurde die Mittelwertverteilung der Kompetenz-Dimension 2 (KD2) betrachtet. Hier ist zu erkennen, dass die Studierenden ihren Lernerfolg in Form der Sach-, Methoden- und Handlungskompetenz durchschnittlich mit ziemlich bis mittelmäßig bewerteten (aggregierter  $M = 2,50$ ;  $SD = 0,49$ ).



**Diagramm 6.7:** Mittelwertverteilung für KD2 (*follow-up*-Phase, N = 106).

Die Beurteilung für Lernnachhaltigkeit durch die Studierenden lag bei  $M = 2,52$ ;  $SD = 0,65$ . Die Studierenden bewerteten die Lernnachhaltigkeit als ziemlich bis mittelmäßig gut. Sie waren folglich der Meinung, auch acht Wochen nach Versuchsbeendigung noch grundlegende Kenntnisse der Versuchsinhalte zu besitzen.



**Diagramm 6.8:** Beurteilung der Lernnachhaltigkeit im Selbstbericht (*follow-up*-Phase, N = 106).

### Affektive Merkmale (Motivation, Interesse, Perspektive)

Zur Untersuchung der Entwicklung affektiver Merkmale wurden die Motivation (*pre*-, *post*-Phase), das Interesse (*pre*-, *post*-, *follow-up*-Phase) und die Perspektive (*pre*-, *follow-up*-Phase) unter den Studierenden quantitativ auf einer 5-stufigen Likert-Skala (1 = außerordentlich bis 5 = gar nicht) ermittelt. Hierdurch sollte zum einem beurteilt werden, wie sich die drei Merkmale im Verlauf der Maßnahme entwickeln und ob es durch die Maßnahme gelingt, das Interesse und die Perspektive für die MRT nach Versuchsbeendigung positiv zu verändern. Zum anderen konnten hierdurch Schlüsse über die Art der vorliegenden Motivation (intrinsisch, extrinsisch) unter den Studierenden abgeleitet werden.

Vor Beginn, direkt nach und einige Zeit nach Absolvierung des Versuchs wiesen die drei Merkmale folgende Ausprägungen auf (siehe Tabelle 6.14).

**Tabelle 6.14:** Durchschnittliche Ausprägung affektiver Merkmale in *pre-*, *post-* und *follow-up*-Phase (N = 106).

<i>pre-Phase</i>			<i>post-Phase</i>			<i>follow-up-Phase</i>		
Konstrukt	M	SD	Konstrukt	M	SD	Konstrukt	M	SD
Int1	2,95	0,68	Int2	2,50	0,70	Int3	2,83	0,79
Mot1	2,31	0,66	Mot2	2,49	0,65	-	-	-
Pers1	3,11	0,95	-	-	-	Pers3	3,04	0,97

Es ist zu erkennen, dass Interesse, Motivation und Perspektive für MRT im Mittel für alle Zeitpunkte eine ziemliche bis mittelmäßige Ausprägung aufweisen. Interessant ist die Tatsache, dass die Motivation der Studierenden vor Versuchsbeginn (*pre-Phase*, Mot1) nicht allein durch das Interesse (*pre-Phase*, Int1) an der Versuchsthematik aufgeklärt werden konnte. Die Motivation war im Mittel stärker ausgeprägt als das Interesse (M = 2,31 vs. M = 2,95). Somit schien die Motivation der Studierenden zu einem gewissen Maß durch außerhalb der Versuchsthematik stehende Faktoren bestimmt zu sein (extrinsische Motivatoren). Die Perspektive der Studierenden lag im Durchschnitt bei M = 3,11 (*pre-Phase*, Pers1). Hier ist zu beachten, dass das Merkmal „Perspektive“ zu beiden Erhebungszeitpunkten mit SD = 0,95 eine, relativ zu den anderen Merkmalsausprägungen, große Streuung aufwies.

Direkt nach der Versuchsbeendigung (*post-Phase*) stieg das Interesse unter den Studierenden an (M = 2,50; SD = 0,50,  $\bar{d} = 0,45$ ). Die Motivation dagegen sank nach Versuchsbeendigung geringfügig ab (vergleiche M Mot1 und M Mot2 in Tabelle 6.12,  $\bar{d} = -0,19$ ) und unterschied sich zwar signifikant vom Ausgangswert, dennoch lag diesem Ergebnis nur ein geringer Effekt zugrunde ( $t(105) = -2,30$   $p < ,05$ ,  $d_z = -,22$ ,  $r = ,26$ ). Die Schlussfolgerung, die daraus gezogen werden konnte war, dass direkt nach Versuchsbeendigung die Motivation der Studierenden durch das Interesse an der MRT aufgeklärt werden konnte. Dies sprach in einem hohen Maße dafür, dass die Motivation der Studierenden nach Versuchsbeendigung stärker intrinsisch ausgeprägt war. Zugleich konnte durch den Versuch das Interesse unter den Studierenden für MRT signifikant gesteigert werden (*pre-post-Phase*:  $t(105) = 6,36$ ,  $p < ,001$ ,  $d_z = ,58$ ,  $r = ,51$ ).

Anhand der Größe des berechneten Effekts auf Populationsebene kann eine Einschätzung der statistischen Bedeutsamkeit der vorgefundenen signifikanten Mittelwertdifferenz nach den Konventionen für Effektstärken erfolgen. Der Vergleich des Merkmals Interesse für MRT in *pre-* und *post-Phase* zeigte, dass die vorgefundene Mittelwertdifferenz von 0,41 unter der Annahme der Nullhypothese sehr unwahrscheinlich ist ( $p < ,001$ ) und hieraus eine Effektgröße  $d_z$  von ,58 für einen Effekt mittlerer Größe resultierte. Zur Beurteilung der inhaltlichen Relevanz des gefundenen Effekts kann folgende Überlegung dienen. Das Interesse für MRT vor und nach der Maßnahme wurde auf einer 5-stufigen Skala gemessen. Auf der Basis von Untersuchungen zu Effektstärken verschiedener sozialwissenschaftlicher Untersuchungen wurde von Lind (2010) einer Beurteilung der Effektstärke auf Grundlage der

Relativierung des Ergebnisses (prozentuale Skalenbreite) an der Gesamtskalenbreite vorzunehmen.<sup>[186]</sup> Hiernach stellt ein Effekt  $> 10\%$  der Skalenbreite einen „sehr bedeutenden“ und ein Effekt  $> 5\%$  der Skalenbreite einen „bedeutenden Effekt“ dar. Angewendet auf die Interessensentwicklung für MRT unter den Studierenden stellt die Mittelwertdifferenz von 0,41 mit umgerechnet  $8\%$  der Skalenbreite auf Grundlage dieser Definition somit einen bedeutenden Effekt dar.

In der *follow-up*-Phase ca. acht Wochen nach Versuchsbeendigung fiel das Interesse unter den Studierenden für MRT wieder ab ( $M = 2,83$ ;  $SD = 0,79$ ). Über diesen Zeitraum wurde das Versuchsprotokoll durch die Studierenden angefertigt.

Die Perspektive der Studierenden bezüglich einer vertiefenden thematischen Beschäftigung zeigte mit  $M = 3,04$  und  $SD = 0,97$  einen geringfügig verbesserten, aber nicht signifikanten Wert als vor Versuchsbeginn ( $M = 3,11$ ;  $SD = 0,95$ ;  $t(105) = -,86$ ,  $p > ,05$ ).

Eine einfaktorielle Varianzanalyse mit Messwiederholung sollte zeigen, ob die Ausprägung des Interesses unter den Studierenden über den Gesamt-Versuchszeitraum signifikante Veränderungen erfährt. Das Testergebnis zeigte ( $F(2,210) = 16,56$ ,  $p < ,001$ ), dass es signifikante Veränderungen über den Versuchszeitraum gab (Verletzung der Sphärizität: Greenhouse-Geisser-Korrektur).

Durch Post-Hoc-Vergleich der Mittelwerte (mit Bonferroni-Korrektur) zeigte sich zudem, dass sich das Interesse zum *pre*-Zeitpunkt signifikant ( $p < ,001$ ) verglichen zum Interesse am *post*-Zeitpunkt sowie das Interesse zum *follow-up*-Zeitpunkt signifikant ( $p < ,001$ ) im Vergleich zum *post*-Zeitpunkt veränderte. Es gelang also direkt nach Versuchsbeendigung das Interesse an MRT unter den Studierenden signifikant zu steigern (siehe auch Ergebnis des t-Test für das Interesse im *pre-post*-Vergleich). Somit hatte die experimentelle Manipulation in Form der Versuchsabsolvierung einen positiven, systematischen Effekt auf das Interesse für MRT unter den Studierenden.

Auf der Stichprobenebene kann die Effektgröße  $\eta_p^2$  angegeben werden. Der Anteil der Variabilität der Messwerte (abhängige Variable: Interesse), die durch den Effekt der experimentellen Manipulation (unabhängige variable: MRT-Experiment) verursacht wird beträgt  $13,6\%$ .

Betrachtet man die Anfertigung des Versuchsprotokolls als eine weitere Form der experimentellen Manipulation zwischen der *post*- und *follow-up*-Phase, wird deutlich, dass diese Tätigkeit eine signifikante Verringerung des Interesses unter den Studierenden für MRT bewirkte. Allerdings war nicht abschließend zu ermitteln, wie sich zusätzlich die relativ lange Zeitspanne zwischen *post*- und *follow-up*-Phase auf die Interessensentwicklung für MRT unter den Studierenden auswirkte. Hier bewirkte wahrscheinlich der Faktor Zeit ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Interessensentwicklung unter den Studierenden.

## Explorative Inhaltsanalyse

Als zentrale Fragestellung stand in diesem Abschnitt im Vordergrund: „Welche Rolle spielt die MRT in der Sinnes- und Erfahrungswelt der Studierenden?“ (Selektionskriterium) und hieraus abgeleitet: „Welche Vorstellungen und Erwartungen verbinden die Studierenden mit dem Praktikumsversuch?“, „Werden Vorstellungen und Erwartungen der Studierenden bezüglich der MRT erfüllt?“, „Wie wird der Größenbegriff im Sinne von Reaktorgröße und Produktionskapazität wahrgenommen?“, „Für welche Bereiche der MRT interessieren sich die Studierenden besonders?“ und des Weiteren „Wie ist die individuelle Akzeptanz unter den Studierenden für Versuchseffekte zur Verdeutlichung mikroreaktionstechnischer Sachverhalte?“, d.h., inwieweit und welche Versuchseffekte tragen dazu bei, inhaltliche MRT-Sachverhalte zu veranschaulichen.

Aus frei geäußerten Antworten der Studierenden (N = 51) wurde vor Versuchsbeginn in der *pre*-Phase (ohne bestehende Kenntnis der Versuchsanleitung durch die Studierenden) untersucht, welche Vorstellungen und Erwartungen die Studierenden mit dem Praktikumsversuch bzw. der MRT assoziieren. Sechs Kategorien konnten aus den Antworten abgeleitet werden, welche die verschiedenen Aussagen der Studierenden (Nennbereiche) repräsentieren. In der folgenden Aufzählung sind die Kategorien und ihre jeweilige Nennhäufigkeit in Klammern dargestellt.

- Phänomen der Vermischung und Miniaturisierung kennenlernen (15)
- Kennenlernen von Theorie und Praxis (Versuchsablauf) (12)
- Andere (11)
- Innovatives Themengebiet MRT kennenlernen (7)
- Bedeutsamkeit der MRT und praktische Anwendungsmöglichkeiten kennenlernen (3)
- Pflichtveranstaltung (3)

In der ersten Kategorie sind die Aussagen über Vorstellungen und Erwartungen mit den Phänomenen Vermischung und Miniaturisierung in Mikroreaktoren verknüpft, welche vor allem das Interesse und die Neugierde begründet (z.B. Reaktionsführung in sehr kleinem Maßstab, Vermischung im Mikromaßstab). Die zweite Kategorie betrifft Aussagen über die praktische Umsetzung und theoretisch-mathematische Berechnungsgrundlagen und die damit verbundene Vorfreude über die bevorstehende praktische Handlungsaktivität (z.B. Versuchsdurchführung und Berechnung, Kennenlernen einer Mikroanalase). Die vierte Kategorie bezieht sich auf allgemeine Aussagen über das Themengebiet MRT ohne den expliziten Bezug auf Praktikumsinhalte (z.B. neue Technologie, Reaktortypen). Die fünfte Kategorie bezieht sich auf praktische Anwendungsmöglichkeiten und die Bedeutsamkeit der MRT. Die beiden verbleibenden Kategorien fassen Aussagen über die Praktikumsabsolvierung als Pflichtveranstaltung und andere Aussagen zusammen, welche nicht den obigen Kategorien zugeordnet werden konnten. Insgesamt scheint vor allem das Phänomen der Vermischung und die Miniaturisierung der Bauteile die Vorstellungen und

Erwartungen der Studierenden zu prägen. Zudem spielt auch die Neugier auf die theoretische und praktische Umsetzung der Experimentalinhalte eine bedeutende Rolle.

Ob sich die Erwartungen und Vorstellungen nach Absolvierung des Praktikumsversuchs erfüllt haben, wurde auf einer quantitativen Skala (außerordentlich-gar nicht) in der *post*-Phase erfragt (N = 119). Im Durchschnitt lag dieser Wert bei  $M = 2,1$  ( $SD = 0,53$ ). Die Erwartungen und Vorstellungen der Studierenden werden folglich nach Eigenauskunft „ziemlich“ erfüllt.

Welche Erwartungen und Vorstellungen erfüllt bzw. nicht erfüllt wurden, lässt sich aus den frei geäußerten Antworten zu dieser Frage ableiten. 96 Studierende äußerten hierzu ihre Meinung. Wiederum wurden aus den Antworten nach Sichtung des Materials unterschiedliche Kategorien abgeleitet, welche die unterschiedlichen Bedeutungsbereiche repräsentieren.

Erfüllte Erwartungen/Vorstellungen:

- Versuchsablauf (43)
  - Umsetzung von Theorie und Praxis (28)
  - Anschaulichkeit (15)
- Andere (23)
- Miniaturisierung (13)
- Vermischung (4)

Nicht erfüllte Erwartungen/Vorstellungen:

- Anschaulichkeit (8)
- Praktische Bedeutung (4)
- Verschiedene Reaktortypen (2)

Insgesamt kann aus den frei geäußerten Antworten abgeleitet werden, dass Fragen und Bedürfnisse der Studierenden an die MRT durch diesen Praktikumsversuch in hohem Maß erfüllt werden. Dies betrifft vor allem die Anschaulichkeit der Versuchseffekte und die theoretische und praktische Umsetzung (Versuchsablauf).

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der sich aus der Materialsichtung ableitete, war die Wahrnehmung des Größenbegriffs durch die Studierenden. Viele Studierende äußerten nach Absolvierung des Versuchs ihr Erstaunen über die vorgefundene Größe der inneren Reaktorabmessungen (z.B. „Ich war erstaunt, wie klein „klein“ ist.“). Für einen anderen Teil der Studierenden konnte die Wahrnehmung des Größenbegriffs aus Äußerungen über das Interesse bezüglich der industriellen Anwendung und Umsetzung der MRT in der Praxis abgeleitet werden. Diese Studierenden äußern dieses Interesse, weil es für sie nur schwer vorstellbar war, dass mit dieser miniaturisierten Technologie Produktionsmengen in relativ großem Maßstab ( $> 1 \text{ kg h}^{-1}$ ) herstellbar sind.

Im Allgemeinen wird in der Technischen Chemie ein Größenbegriff gelehrt, der in Verbindung mit der industriell-wirtschaftlichen Umsetzung von Verfahren in großvolumigen Rührkesseln und Strömungsrohren steht. Die Wahrnehmung von Größe der Studierenden ist in vielerlei Hinsicht durch dieses Bild geprägt. Die MRT befindet sich an der Untergrenze dieser relativen Größenskala. Als eine Zielsetzung bei der Vermittlung der mikroreaktionstechnischen Inhalte gilt es somit Studierende der Chemie in Theorie und Praxis für ein verändertes Spektrum von Größe zu sensibilisieren, so dass die Wahrnehmung der Studierenden in dieser Hinsicht erweitert wird. Für die Studierenden soll als Effekt auf Planungsebene chemischer Verfahren erzielt werden, dass ein mikroreaktionstechnisches Verfahren zukünftig als ein potentiell nutzbares Verfahren aus einer Palette von diversen Verfahrensmöglichkeiten Eingang in planerische Überlegungen findet. Auf der Ebene der Energie und Ressourcenschonung bedeutet dies einen Schritt in Richtung der Sensibilisierung der Studierenden für die Wichtigkeit einer „grünen“, nachhaltigen Prozessführung.

Zusammenfassend lässt sich zur thematischen Beurteilung festhalten, dass MRT für die Studierenden vor allem ein neuartiges und weitestgehend unbekanntes Fachgebiet darstellt (siehe dazu auch 6.5.2 Erfahrung und Vorwissen im Bereich MRT). Die Vorstellungen und Erwartungen der Studierenden für MRT werden erheblich durch den Innovationscharakter dieser Technologie sowie der Neugierde auf die theoretische und praktische Umsetzung geprägt. Der innovative Charakter dieser Technologie erwächst aus der Miniaturisierung der Reaktorgeometrien und den damit verbundenen aktorischen und sensorischen Herausforderungen einer präzisen Führung von Stoffströmen, der Mikrofluidik und den Strömungsphänomenen und *online*-analytischer Methoden.

Direkt nach Absolvierung des Versuchs (*post*-Phase) wurde zur Ermittlung der persönlichen Akzeptanz erfragt, ob die Versuchseffekte anschaulich sind und inhaltliche Sachverhalte veranschaulichen können und welche Versuchseffekte die Studierenden besonders beeindruckt haben. Die erste Frage wurde auf einer quantitativen Skala von außerordentlich-nicht ( $N = 121$ ) mit  $M = 1,90$ ;  $SD = 0,71$  erhoben. Dieser Wert spricht für ein besonderes Gewicht und Qualität der Versuchseffekte und reflektiert auch die Akzeptanz für MRT. 94 Studierende äußerten eine Antwort auf die offene Fragestellung zur Anschaulichkeit der Versuchseffekte. Die von den Studierenden genannten anschaulichen Versuchseffekte bezogen sich auf:

- Misch- und Strömungsphänomene (41)
- Optische Auswertungsmethode (19)
- Andere (17)
- Miniaturisierung (12)
- Luftblasenanfälligkeit (5)

Insgesamt kann festgehalten werden, dass durch das Experiment die praktische Umsetzung der Versuchstheorie in hohem Maße erfüllt wird. Besonders die experimentelle Untersuchung und praktische Übereinstimmung der Strömungsphänomene wird von den Studierenden als

anschaulich bewertet und verdeutlicht somit die Akzeptanz für diese Versuchspänomene. Ein weiterer wichtiger Aspekt betrifft die Akzeptanz für die *online*-analytische Auswertung der Versuchsergebnisse (Mischgüte) mittels videogekoppelter Mikroskopie.

Zur Untersuchung der Ausprägung von Interessensstrukturen für MRT unter den Studierenden wurde in der *post*-Phase erfragt, welche Aspekte des MRT-Bereichs die Studierenden besonders interessiert haben (N = 100).

- Industrielle Anwendungen (35)
- Mikro-Effekte (19)
  - Allgemein (7)
  - Strömungsarten, Strömungsverhalten (7)
  - Vermischung, Stofftransport (5)
- Miniaturisierung im Allgemeinen (11)
- Skalierung der Produktionskapazität und Parallelisierung von Reaktoren (8)
- Durchführung, praktische Umsetzung (6)
- Andere (6)
- Reaktortypen, Reaktorstrukturen (5)
- Analytik (4)
- Fertigung von Reaktoren (3)
- Prozessintensivierung (3)

Hier zeigte sich wiederum, dass auch die Interessenbereiche der Studierenden an MRT von dem Phänomen der Miniaturisierung und den sich hieraus ergebenden Effekten auf Mikroebene (Vermischung, Strömungsverhalten etc.) geprägt waren. Der größte Teil der Studierenden (N = 38) interessiert sich aber insbesondere auch für die Anwendung und Umsetzung mikroreaktionstechnischer Verfahren in der Industrie. Die praktische Relevanz und Umsetzbarkeit dieser Technologie spielt also in der Interessensformulierung der Studierenden eine große Rolle. Des Weiteren steht die Frage nach der Steigerung der Produktionskapazität in MRT-Verfahren im Fokus des Interesses. Die Untersuchung der MRT-Interessensbereiche unter den Studierenden ermöglicht zukünftig die inhaltliche Berücksichtigung dieser Bereiche im Sinne einer Optimierung bzw. thematischen Anpassung der Versuchsanleitung und der experimentellen Umsetzung. Unter Berücksichtigung dieses Aspekts könnte somit zukünftig effektiver auf die Bedürfnisse der Studierenden im Praktikum eingegangen werden. Dies verspricht wiederum einen positiven Effekt auf die Interessensentwicklung der Studierenden.

## 6.6 Interpretation und Schlussfolgerung

121 Studierende absolvierten den Praktikumsversuch „Bildung von  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  in T-förmigen Mikromischern“. Die Erfahrung und das Vorwissen der Studierenden im Bereich MRT waren vor Versuchsbeginn relativ gering ausgeprägt (rund 45 % haben Erfahrung im Bereich MRT). Diese Erfahrung ist zum größten Teil theoretischer Natur aus Lehrveranstaltungen mit einem durchschnittlichen Ausmaß an 3 Stunden, wobei dieser Wert eine erhebliche Streuung ( $\text{SD} = 2,13$ ) aufweist und zudem mit 31 % recht gering ausfällt. Weitere theoretische Erfahrung setzte sich zu 6 % aus Literatur-Erfahrung und 4 % aus Internet-Erfahrung bzw. eine Kombination dieser Erfahrungen zusammen. Praktische Erfahrung mit MRT war unter den Studierenden verständlicherweise zu diesem Zeitpunkt so gut wie nicht ausgeprägt. 2 % der Studierenden gaben an praktische Erfahrung im Bereich MRT zu besitzen.

55 % der Studierenden ( $N = 65$ ) kennen den Begriff der MRT und sind in der Lage eine korrekte Definition der Begrifflichkeit zu formulieren, die MRT über die inneren Abmaße der Reaktionsräume definiert. 21 Studierende beziehen in ihre Definition zusätzlich Formulierungen über Eigenschaften der MRT. Hieraus konnte abgeleitet werden, dass zumindest diesen Studierenden die inhärenten Eigenschaften der MRT bewusst waren.

Hieraus lassen sich zwei zentrale Feststellungen ableiten:

1. Aufgrund der geringen theoretischen und praktischen Vorerfahrung der Studierenden im Bereich MRT kann es sich bei dem bestehenden Interesse zu Beginn des Versuchs (siehe unten) vornehmlich um situationales Interesse am Gebiet der MRT handeln, welches aus situativen Anreizen oder einem motivierenden Kontext (z.B. der Miniaturisierung der Reaktoren) resultiert.
2. Bei den Studierenden ohne Erfahrung im Bereich MRT ist das bekundete Interesse definitionsgemäß ebenfalls nur situational ausgeprägt.

Hieraus kann weiterhin geschlussfolgert werden, dass die frühzeitige Kontaktierung der Studierenden mit der MRT-Thematik vor der Versuchsabsolvierung, beispielsweise durch die Integration der Thematik in die Grundvorlesung Technische Chemie (z.B. mittels des Foliensatzes MRT der DECHEMA) dazu führen könnte, dass einer größerer Teil der Studierenden zu Versuchsbeginn über theoretische Erfahrung im Bereich MRT verfügt. Hierdurch würden das Vorwissen und das situationale Interesse unter den Studierenden auf eine fundierte Basis gestellt und die Entwicklung von individuellem Interesse unter den Studierenden nach Absolvierung des Versuchs an der MRT wäre mit einer höheren Wahrscheinlichkeit erreichbar.

Die Studierenden beurteilen die Bedeutung der MRT für die chemische Verfahrenstechnik zukünftig signifikant ( $z = -6,86$ ;  $p < ,05$ ) und bedeutsam größer als heute (mittelstarker Effekt  $r = -0,44$ ). Hier scheint sich eine latente Ansicht auszudrücken, dass MRT Potential für die chemische Verfahrenstechnik in der Zukunft besitzt. Wodurch diese Ansicht begründet wird, kann letztendlich nicht abschließend beantwortet werden. Es ist anzunehmen, dass ein Teil der Studierenden diese Meinung aufgrund der vorhandenen theoretischen Erfahrung mit MRT

äußerte. Denkbar ist auch, dass das positive Bild der MRT als Zukunftstechnologie in der Erfahrungswelt der Studierenden in gewissem Ausmaß diese Beurteilung bedingte.

Die Lernumgebung im Praktikumsversuch wurde durch Studierenden im Durchschnitt ziemlich positiv ( $M = 1,84$ ;  $SD = 0,30$ ) bewertet. Insgesamt wurde gefunden, dass die Auswertung der Ergebnisse und die Protokollanfertigung in einem vertretbaren Zeitrahmen absolviert werden können. Der Zeitaufwand für die Durchführung des Versuchs lag im Durchschnitt etwas unterhalb der Zeitbeanspruchung anderer Praktikumsversuche in der Technischen Chemie. Die Zeitdauer der Versuchsauswertung lag in einer ähnlichen Größenordnung wie bei anderen Praktikumsversuchen des Gesamtpraktikums. Des Weiteren kann gesagt werden, dass aufgrund der positiven Bewertung der Lernumgebung kein akuter Handlungsbedarf für die Überarbeitung der Versuchselemente bestand. Zudem war im Mittel kein negativer Einfluss auf die Entwicklung der intrinsischen Motivation und das Interesse der Studierenden zu erwarten. Zum anderen sollte die positive Bewertung der Lernumgebung auch die Kompetenzentwicklung und das Kompetenzerleben unter den Studierenden fördern, d.h., zumindest aber keine negativen Einflüsse im Sinne von Lernhürden darstellen.

Die Untersuchung der entwickelten Kompetenzen in der *follow-up*-Phase zeigte, dass die Studierenden gemäß Eigenauskunft der Meinung waren, relevante Ausprägungen in den Kompetenzbereichen Sach-, Methoden- und Handlungskompetenz entwickelt zu haben. Durch die inhaltliche und strukturelle Gestaltung des Experiments war es folglich möglich, diese Kompetenzen bei den Studierenden zu entwickeln. Lediglich die Sachkompetenz wurde in der *follow-up*-Phase ca. acht Wochen nach Versuchsbeendigung signifikant schlechter bewertet als in der *post*-Phase ( $t(105) = -6,78$ ,  $p < ,001$ ). Die Effektstärke des gefundenen Ergebnisses lag bei  $r = 0,55$  für einen starken Effekt. Dieses Ergebnis könnte möglicherweise aus einer, mit der Anfertigung des Versuchsprotokolls zusammenhängenden, korrigierten realistischeren Einschätzung der entwickelten Sachkompetenz, durch die intensive Beschäftigung mit der Versuchsthematik zustande gekommen sein. Trotz des Abfalls in der beurteilten Sachkompetenz lag der Wert für die Dimension der Kompetenzbeurteilung (Lernerfolg) in der *follow-up*-Phase (KD2) mit  $M = 2,50$  ( $SD = 0,49$ ) in einer zufriedenstellenden Höhe. Auch die beurteilte Lernnachhaltigkeit unter den Studierenden zeigte ca. acht Wochen nach Versuchsbeendigung im Mittel einen, aus Sicht des Versuchsassistenten akzeptablen Wert ( $M = 2,52$ ;  $SD = 0,65$ ). Die Studierenden waren folglich der Meinung, dass ihre Kompetenzen nach Absolvierung des Versuchs eine ziemlich bis mittelmäßige Ausprägung erreicht hatten. Dieselbe Einschätzung galt auch für die berichtete Lernnachhaltigkeit.

Der Vergleich der Protokollnote ( $M = 2,24$ ;  $SD = 0,49$ ) mit der erhobenen Selbstbeurteilung der Sachkompetenz ( $M = 2,78$ ;  $SD = 0,61$ ) in der *follow-up*-Phase zeigte, dass die unter den Studierenden berichtete Sachkompetenz im Durchschnitt etwas schlechter ausfällt als die durchschnittliche durch den Versuchsassistenten vergebene Protokollnote. Die Studierenden schätzten ihre erreichte Sachkompetenz also im Mittel etwas schlechter ein, als das durch den Versuchsassistenten geschah. Der Mittelwert der Protokollnoten lag bei einem Wert von 2,24 ( $SD = 0,49$ ). Dieser Wert zeigte nach Ansicht des Versuchsassistenten eine zufriedenstellende

Höhe und reflektierte ein gutes Maß an erreichter Sachkompetenz im MRT-Fachbereich und den Maßnahmenenerfolg auf dieser Ebene.

Über den Versuchszeitraum hinweg ist die Entwicklung der affektiven Merkmale unter folgenden Hintergrund zu sehen. Zu Beginn des Versuchs war die Motivation der Studierenden ( $M = 2,31$ ;  $SD = 0,66$ ) höher ausgeprägt als das geäußerte Interesse (als Indikator für intrinsische Motivation an der MRT-Thematik,  $M = 2,95$ ;  $SD = 0,68$ ). Im Mittel konnte das Interesse die Art der vorliegenden Motivation unter den Studierenden nicht vollständig aufklären. Dies spricht für einen Anteil, durch äußere Anreize bedingter extrinsische Motivation in den Motivationsstrukturen der Studierenden. Nach Beendigung des Versuchs lag die Ausprägung der geäußerten Motivation bei nahezu dem gleichen Wert wie vor dem Versuch ( $M = 2,49$ ;  $SD = 0,65$ ). Das Interesse dagegen stieg signifikant an (siehe Post-Hoc-Analyse der Varianzanalyse,  $M = 2,50$ ;  $SD = 0,70$ ). Der Argumentationslogik folgend, kann festgestellt werden, dass es durch die experimentelle Manipulation gelang Interesse für MRT unter den Studierenden zu wecken und die zu Versuchsbeginn mit bestehende extrinsische in intrinsische Motivation zu wandeln. Acht Wochen nach Versuchsbeendigung und der Anfertigung des Versuchsprotokolls war ein signifikanter Abfall des geäußerten Interesses im Vergleich zur *post*-Phase unter den Studierenden festzustellen. Die relativ lange Zeitspanne zwischen den beiden Phasen bewirkte eine Reduzierung des Interesses für MRT ( $\bar{d} = -0,33$ ). Dennoch lag der durchschnittliche Wert für das Interesse acht Wochen nach Versuchsbeendigung unter den Studierenden immer noch auf einem insgesamt befriedigenden Niveau ( $M = 2,83$ ;  $SD = 0,79$ ). Auch auf der Ebene der affektiven Merkmale Interesse und Motivation kann deshalb von einem Erfolg der Maßnahme gesprochen werden.

Die Ausprägung der des Merkmals Perspektive dagegen veränderte sich auch acht Wochen nach dem Versuch im Vergleich zu Versuchsbeginn nur geringfügig. Der Wert lag mit  $M = 3,04$  ( $SD = 0,97$ ;  $\bar{d} = 0,07$ ) bei mittelmäßig vorstellbar und reflektiert zumindest keine ablehnende bzw. im Verlauf der Versuchsabsolvierung stagnierende Haltung der Studierenden gegenüber einer vertiefenden Beschäftigung mit der MRT-Thematik. Allerdings kann hieraus geschlussfolgert werden, dass die einmalige Beschäftigung mit der MRT-Thematik in Form eines Praktikumsversuchs im Mittel nicht ausreicht, um verstärkt individuelles Interesse an der MRT-Thematik zu fördern.

Zur oben festgestellten Ausprägung des initial vorliegenden Interesses der Studierenden stellt sich die Aufgabe das situationale Interesse unter den Studierenden an MRT langfristig in individuelles Interesse durch wiederholende Auseinandersetzung mit der Thematik umzuwandeln und somit die Perspektive der Studierenden für eine tiefergehende Beschäftigung mit der MRT-Thematik zu stärken.

Dies könnte durch folgenden gegliederten Ansatz gelingen:

1. Integration der MRT in die Grundvorlesung Technische Chemie:
  - Schaffung von situationalem Interesse unter den Studierenden auf einer breiten Basis durch motivierende Kontexte und Anreize.
2. Absolvierung von Experiment 1 im Grundstudium:

→ Stärkung des Interesses und der intrinsischen Motivation für MRT unter den Studierenden.

3. Absolvierung Experiment 2 im Hauptstudium/Vertiefungsfach:

→ Wecken von individuellem Interesse durch die wiederholende, vertiefende Beschäftigung mit der MRT-Thematik → Stärkung der Perspektive unter den Studierenden für eine weiterführende Beschäftigung mit MRT.

In der explorativen Inhaltsanalyse wurde gefunden, dass in den Vorstellungen und Erwartungen unter den Studierenden bezüglich der MRT vor allem der Aspekt der Vermischung in Mikrostrukturen und die Miniaturisierung allgemein eine Rolle spielte. Zudem wurde die Neugier der Studierenden durch die Frage begründet, wie ein MRT-Verfahren in der Praxis umgesetzt wird. Im Allgemeinen stellt die MRT für die Studierenden ein relativ unbekanntes Gebiet dar (aufgrund der geringen Erfahrung im Bereich MRT). Die Vorstellungen und Erwartungen werden erheblich durch den Innovationscharakter der MRT geprägt.

Des Weiteren stellte sich heraus, dass die Erwartungen und Vorstellungen der Studierenden nach Absolvierung des Praktikumsversuch insgesamt ziemlich erfüllt werden ( $M = 2,10$ ;  $SD = 0,53$ ). Im Allgemeinen betraf dies die Vorstellungen über die Miniaturisierung und den Versuchsablauf in Form der Umsetzung und der Anschaulichkeit. Allerdings äußerte sich auch ein Teil der Studierenden unzufrieden bezüglich der Versuchsanschaulichkeit.

Die Untersuchung der Wahrnehmung des Größenbegriffs unter den Studierenden zeigte, dass sich die Studierenden erstaunt über die Kleinskaligkeit der eingesetzten Reaktoren äußerten und besonders an der Frage nach der Umsetzung von MRT-Verfahren und der Skalierung der Produktionskapazität in der Industrie interessiert waren. Hieraus wurde abgeleitet, dass es besonders wichtig ist Studierende mit diesem veränderten Größenbegriff vertraut zu machen und die Ebene der Produktionsskalierung noch stärker in die Inhalte des Praktikumsversuchs zu verflechten. Es besteht die Hoffnung, dass es gelingt, dieses Bewusstsein für Größe bei den Studierenden nachhaltig zu entwickeln und das Erkennen des Potentials der MRT für zukünftige planerische Prozesse zu festigen.

Die Studierenden waren der Meinung, dass die beobachteten Versuchseffekte ziemlich anschaulich waren und mikroreaktionstechnische Sachverhalte veranschaulichen konnten ( $M = 1,90$ ;  $SD = 0,71$ ). Hierin äußerten sich die Qualität der Versuchseffekte und die persönliche Akzeptanz der Studierenden für mikroreaktionstechnische Versuchsinhalte zur Verdeutlichung mikroreaktionstechnischer Phänomene. Vor allem zeigten aus Sicht der Studierenden die beobachteten Misch- und Strömungsphänomene eine sehr gute Übereinstimmung mit dem versuchstheoretischen Hintergrund.

Bezüglich der Interessensäußerungen zeigte sich, dass vor allem der Bereich der industriellen Umsetzung und Anwendung mikroreaktionstechnischer Verfahren das Interesse der Studierenden begründet. Dieser Aspekt soll in Zukunft noch stärker in der Umsetzung des Praktikumsversuchs Berücksichtigung finden.

## 6 Literaturverzeichnis

- 1 DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Mikroverfahrenstechnik - Begriffe* (ISO/DIS 10991:2008), Deutsche Fassung prEN ISO 10991:2008, 06.2008.
- 2 E. Klemm, M. Rudek, G. Markowz, R. Schüte: *Mikroverfahrenstechnik* in Winnacker/Küchler, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, Band 2, Neue Technologien, Ed. R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**, Kapitel 8, 761-766.
- 3 W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe: *Microreactors - New Technology for Modern Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2000**, chapter 1, 1-13.
- 4 V. Hessel, C. Knobloch, H. Löwe: Review on Patents in Microreactor and Micro Process Engineering. *Rec. Pat. Chem. Eng.*, **2008**, 1, 1-16.
- 5 N.-T. Nguyen, Z. Wu: Micromixers-a review. *J. Micromech. Microeng.*, **2005**, 15, R1-R16.
- 6 P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, B. H. Warrington, P. Watts, S. Y. F. Wong, X. Zhang: Micro reactors: principals and applications in organic synthesis. *Tetrahedron*, **2002**, 58, 4735-4757.
- 7 V. Hessel, S. Hardt, H. Löwe: *Chemical Micro Process Engineering - Fundamentals, Modelling and Reactions*, Band 2. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**, chapter 1, 1-106.
- 8 D. M. Roberge, L. Ducry, N. Bieler, P. Creton, B. Zimmermann: Microreactor Technology: A Revolution for the Fine Chemical and Pharmaceutical Industries? *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, 28, 3, 318-323.
- 9 N. Kockmann, M. Gottsponer, B. Zimmermann, D. M. Roberge: Enabling Continuous-Flow Chemistry in Microstructured Devices for Pharmaceutical and Fine-Chemical Production. *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 7470-7477.
- 10 D. M. Roberge, B. Zimmermann, F. Rainone, M. Gottsponer, M. Eyholzer, N. Kockmann: Microreactor Technology and Continuous Processes in the Fine Chemical and Pharmaceutical Industry: Is the Revolution Underway? *Org. Process Res. Dev.*, **2008**, 12, 905-910.
- 11 M. Hempel: Novel Process Windows - A Contribution to More Sustainable Chemistry? *Chem. Eng. Technol.*, **2009**, 32, No. 11, 1651-1654.
- 12 J. Yoshida, A. Nagaki, T. Iwasaki, S. Suga: Enhancement of Chemical Selectivity by Microreactors. *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, 28, 3, 259-266.
- 13 A. Hüther, A. Geißelmann, H. Hahn: Prozessintensivierung - Eine strategische Option für die chemische Industrie. *Chem. Ing. Tech.*, **2005**, 77, 11, 1829-1837.
- 14 J.-M. Commenge, L. Falk, J.-P. Corriou, M. Matlosz: Analysis of Microstructured Reactor Characteristics for Process Miniaturization and Intensification. *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, 28, 4, 446-458.
- 15 J. C. Schouten, A. I. Stankiewicz: Chemical Plant in a Shoe Box: Utopia or a Way to Sustainability? *Chem. Ing. Tech.*, **2007**, 79, 9, 1284.
- 16 T. Illg, P. Löb, V. Hessel: Flow chemistry using milli- and microstructured reactors - From conventional to novel process windows. *Bioorg. Med. Chem.*, **2010**, 18, 3707-3719.
- 17 V. Hessel: Novel Process Windows – Gate to Maximizing Process Intensification via Flow Chemistry. *Chem. Eng. Technol.*, **2009**, 32, 11, 1655-1681.
- 18 N. Kockmann, D. M. Roberge: Harsh Reaction Conditions in Continuous-Flow Microreactors for Pharmaceutical Production. *Chem. Eng. Technol.*, **2009**, 32, 11, 1682-1694.
- 19 K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns: Chemie in Mikrostruktureaktoren. *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 410-451.

- 20 C. M. Knösche: Wärmeabfuhr und Rückvermischung in mikrostrukturierten Apparaten. *Chem. Ing. Tech.*, **2005**, 77, 11, 1715-1722.
- 21 O. Wörz: Wozu Mikroreaktoren? *ChiuZ*, **2000**, 34, 1, 24-29.
- 22 X. Zhang, S. Stefanick, F. J. Villani: Application of Microreactor Technology in Process Development. *Org. Process Res. Dev.*, **2004**, 8, 455-460.
- 23 G. Panke, T. Schwalbe, W. Stirner, S. Taghavi-Moghadam, G. Wille: A Practical Approach of Continuous Processing to High Energetic Nitration Reactions in Microreactors. *Synthesis*, **2003**, 18, 2827-2830.
- 24 M. Struempel, B. Ondruschka, R. Daute, A. Stark: Making diazomethane accessible for R&D and industry: generation and direct conversion in a continuous micro-reactor set-up. *Green Chem.*, **2008**, 10, 41-43.
- 25 P. T. Anastas, J. C. Warner: *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: New York, **2000**, 30.
- 26 D. Kralisch, G. Kreisel: Bewertung der ökologischen Potentiale der Mikroverfahrenstechnik. *Chem. Ing. Tech.*, **2005**, 77, 6, 784-791.
- 27 V. Hessel, H. Löwe: Mikroverfahrenstechnik: Komponenten - Anlagenkonzeption - Anwenderakzeptanz - Teil 3. *Chem. Ing. Tech.*, **2002**, 74, 4, 381-400.
- 28 D. Kirschneck, G. Tekautz: Integration of a Microreactor in an Existing Production Plant. *Chem. Eng. Technol.* **2007**, 30, 3, 305-308.
- 29 T. Bayer, J. Jenck, M. Matlosz: IMPULSE - Ein neuartiger Ansatz für die Prozessentwicklung. *Chem. Ing. Tech.*, **2004**, 76, 5, 528-532.
- 30 H. Krummradt, U. Koop, J. Stoldt: *Experiences with the Use of Microreactors in Organic Synthesis* in *Microreaction Technology: Industrial Prospects; Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology* (Ed. W. Ehrfeld), Springer-Verlag, Heidelberg, **2000**, 181.
- 31 M. Wochner, *Clartext* (Mitarbeitermagazin für Clariant in Deutschland), **2002**, 3, 8.
- 32 M. O'Connell, G. Kolb, P. Löb, V. Hessel: Micro Process Engineering for Fine Chemistry and Fuel Processing - From Lab to Pilot Production towards Sustainability. 14th NiChE Conference on Micro-reactor technologies, Gaithersburg, USA, **2009**.
- 33 V. Hessel, P. Löb, H. Löwe: *Industrial Microreactor Process Development up to Production*. In: *Microreactors for Organic Synthesis and Catalysis*, (Ed. T. Wirth). Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 211-272.
- 34 J. Yoshida, A. Nagaki, T. Yamada: Flash Chemistry: Fast Chemical Synthesis by Using Microreactors. *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 7450-7459.
- 35 P. Hugo, F. Lopez: Umwandlung diskontinuierlicher chemischer Prozesse in eine kontinuierliche Prozessführung unter Verwendung mikrostrukturierter Reaktoren - Reaktionstechnik und Sicherheit. *Chem. Ing. Tech.*, **2009**, 81, 1-2, 145-152.
- 36 D. M. Roberge, M. Gottsponer, M. Eyholzer, N. Kockmann: Industrial design, scale-up, and use of Microreactors. *Chim. Oggi*, **2009**, 27, 4, 8-11.
- 37 Pieters, G. Andrieux, J.-Ch. Eloy: The Impact of Microtechnologies on Chemical and Pharmaceutical Production Processes. *Chem. Eng. Technol.*, **2007**, 30, 3, 407-409
- 38 B. Pieters: *MicroReaction Technologies: Microtechnologies for Chemical Process Intensification*. Farmington, CT, USA, Yole Development, **2007**.  
<http://www.i-micronews.com/upload/Rapports/mrt%20sample%20report.pdf>, 20.06.2011.

- 39 S. Löbbbecke, W. Ferstl, A. Lohf, A. Steckenborn, J. Hassel, M. Häberl, D. Schmalz, H. Muntermann, T. Bayer, M. Kinzl, I. Leipprand: Automatisierung in der Mikroreaktionstechnik: Das AuM $\mu$ Res-System. *Chem. Ing. Tech.*, **2004**, 76, 5, 637-640.
- 40 S. Löbbbecke: Baukastenkonzepte für die Mikroverfahrenstechnik: Das FAMOS-System. *Chem. Ing. Tech.*, **2004**, 76, 5, 581-583.
- 41 B. Werner, V. Hessel: Mikroreaktionstechnik auf der Achema 2009. *Chem. Ing. Tech.*, **2009**, 81, 12, 1899-1902.
- 42 T. Dietrich, M. A. Liauw: Mikroverfahrenstechnik in der Lehre und Ausbildung an Hochschulen. *Chem. Ing. Tech.*, **2004**, 76, 5, 517-519.
- 43 A. Bazzanella: Die Industriepattform Mikroverfahrenstechnik - Eine deutsche Initiative zur Förderung der Mikrotechnik in Chemie, Pharma und Life Sciences. *Chem. Ing. Tech.*, **2004**, 76, 5, 511-513.
- 44 T. Stief, O.-U. Langer: DECHEMA-Weiterbildungskurs „Mikroverfahrenstechnik“. *Chem. Ing. Tech.*, **2004**, 76, 5, 516-517.
- 45 <http://www.microchemtec.de/>, 19.03.2011.
- 46 U. Ackermann: Mikroverfahrenstechnik - Ein Förderschwerpunkt des BMBF im Rahmen des Programms Mikrosysteme. *Chem. Ing. Tech.*, **2004**, 76, 5, 508-511.
- 47 <http://www.bmbf.bund.de/foerderungen/6169.php>, 19.03.2011.
- 48 <http://www.microchemtec.de/content.php?pageId=3358&lang=de>, 19.03.2011.
- 49 [http://www.dbu.de/708ibook58065\\_28631\\_705.html](http://www.dbu.de/708ibook58065_28631_705.html), 19.03.2011.
- 50 S. Körsten: Entwicklung von mikroreaktionstechnischen Modulen für die Anwendung im chemischen Labor. Dissertation, Friedrich-Schiller Universität Jena, Jena **2009**, 3ff.
- 51 K. Dubnack, S. Körsten, T. Frank, G. Kreisel: Mikroreaktoren aus Glas für die Anwendung im Labor. *Chem. Ing. Tech.*, **2010**, 82, 10, 1807-1812.
- 52 <http://www.oc-praktikum.de/>, 19.03.2011.
- 53 B. Ondruschka et al.: Mikrowärmeübertrager im chemisch-technischen Praktikum. *Chem. Ing. Tech.*, **2002**, 11, 1577-1582.
- 54 R. Gorges, W. Klemm, G. Kreisel, B. Ondruschka, P. Scholz, T. Taubert: Mikroreaktionstechnik im Curriculum der Technischen Chemie an der FSU Jena - Stand und Perspektive. *Chem. Ing. Tech.*, **2004**, 76, 5, 519-522.
- 55 W. Klemm, B. Ondruschka, M. Köhler, M. Günther: *Laboratory Applications of Microstructured Devices in Student Education* in Advanced Micro & Nanosystems, Vol 5., Micro Process Engineering, (Ed. N. Kockmann), Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**, 463-495.
- 56 R. Gorges, T. Taubert, W. Klemm, P. Scholz, G. Kreisel, B. Ondruschka: Integration of Microreaction Technology into the Curriculum. *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, 28, 376-379.
- 57 B. Ondruschka, W. Klemm, P. Scholz, A. Stark, J. Zimmermann, M. Strümpel, M. Hegner: Der Einsatz von Mikroreaktoren im chemisch-technischen Praktikum. *Chem. Ing. Tech.*, **2008**, 80, 10, 1529-1537.
- 58 S. Maikowske, R. Lange, J. J. Brandner: Mikrostrukturapparate im verfahrens- und anlagentechnischen Praktikum. *Chem. Ing. Tech.*, **2010**, 82, 5, 607-614.
- 59 <http://www.mstonline.de/mikrosystemtechnik/achema2009/praesentationen>, 19.03.2011.
- 60 <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb10/618966951.pdf>, 19.03.2011.
- 61 D. Bothe, C. Stemich, H.-J. Warnecke: Theoretische und experimentelle Untersuchung der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren - Teil 1: Numerische Simulation und Beurteilung des Strömungsmischens. *Chem. Ing. Tech.*, **2004**, 76, 10, 1480-1484.

- 62 M. Schlüter, M. Hoffmann, N. Rübiger: Theoretische und experimentelle Untersuchung der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren - Teil 2: Experimentelle Untersuchung des Strömungsmischens. *Chem. Ing. Tech.*, **2004**, 76, 11, 1682-1688.
- 63 N. Kockmann, M. Engler, P. Woias: Theoretische und experimentelle Untersuchung der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren - Teil 3: Konvektives Mischen und chemische Reaktionen. *Chem. Ing. Tech.*, **2004**, 76, 12, 1777-1783.
- 64 S. Panic, S. Loebbecke, T. Tuercke, J. Antes, D. Boskovic: Experimental approaches to a better understanding of mixing performance in microfluidic devices. *Chem. Eng. J.*, **2004**, 101, 409-419.
- 65 C. Stemich: Theoretische und numerische Untersuchung des Strömungsmischens in einem T-förmigen Mikromischer. Dissertation, Universität Paderborn, Paderborn **2006**.
- 66 G. Deerberg, J. Grän-Hedfeld, T. Hennig, E. Weidner: Mikrofluidisches Mischen als Bestandteil mikroreaktionstechnischer Modellierung. *Chem. Ing. Tech.*, **2005**, 77, 10, 1501-1511.
- 67 P. Wesseling: *Principles of Computational Fluid Dynamics*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2001**, chapter 13, 531-566.
- 68 P. V. Danckwerts: The Effect of Incomplete Mixing on Homogeneous Reactions. *Chem. Eng. Sci.*, **1958**, 8, 93-102.
- 69 N. Kockmann: *Micro Process Engineering, Fundamentals, Devices, Fabrication, and Applications*, Advanced Micro and Nanosystems, Band 5. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**, chapter 3, 77f.
- 70 M. Raffel, C. Willert, S. Wereley, J. Kompenhans: *Particle Image Velocimetry: A Practical Guide*. Springer-Verlag, **2007**, chapter 8, 241-258.
- 71 J. Aubin, M. Ferrando, V. Jiricny: Current methods for characterising mixing and flow in microchannels. *Chem. Eng. Sci.*, **2010**, 65, 2065-2093.
- 72 N. Kockmann, T. Kiefer, M. Engler, P. Woias: Convective mixing and chemical reactions in microchannels with high flow rates. *Sens. Actuators*, **2006**, B 117, 495-508.
- 73 a. M. C. Fournier, L. Falk, J. Villiermaux: A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency - Experimental approach. *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, 51, 22, 5053-5063.  
b. M. C. Fournier, L. Falk, J. Villiermaux: A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency - Determination of micromixing time by a simple mixing model. *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, 51, 23, 5187-5192.
- 74 X. F. Peng, G. P. Peterson: The effect of thermofluid and geometrical parameters on convection of liquids through rectangular microchannels. *Exp. Heat Transfer*, **1994**, 7, 249-264.
- 75 X. F. Peng, G. P. Peterson: Convective heat transfer and flow friction for water flow in microchannel structures. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **1996**, 39, 2599-2608.
- 76 P. Wu, W. A. Little: Measurements of friction factor for the flow of gases in very fine channels used for micro miniature Joule-Thompson refrigerators. *Cryogenics*, **1983**, 23, 273-277.
- 77 B. Xu, K. T. Ooi, N. T. Wong, W. K. Choi: Experimental investigation of flow friction for liquid flow in microchannels. *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, **2000**, 27, 1165-1176.
- 78 K. V. Sharp, R. T. Adrian: Transition from laminar to turbulent flow in liquid filled microtubes. *Exp. Fluids*, **2004**, 36, 741-747.
- 79 S. Choi, R. Barron, R. Warrington: Fluid flow and heat transfer in microtubes. *ASME Micromechan. Sens., Actuators, Syst.*, **1991**, 32, 123-134.

- 80 W. Wibel, P. Ehrhard: Experiments on the Laminar/Turbulent Transition of Liquid Flows in Rectangular microchannels. Presented at ASME, The Fifth International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels, **2007**.
- 81 Z. Y. Guo, Z. X. Li: Size effect on microscale single-phase flow and heat transfer. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **2003**, 46, 149-159.
- 82 I. Papautsky, T. Ameer, A. B. Frazier: A review of laminar singlephase flow in microchannels. Proceeding of 2001 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, New York, NY, November 11-16, **2001**.
- 83 A. Pohar, I. Plazl: Laminar to Turbulent Transition and Heat Transfer in a Microreactor: Mathematical Modeling and Experiments. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 7447-7455.
- 84 W. Bohl, W. Elmendorf: *Technische Strömungslehre*. Vogel Industrie Medien GmbH & Co. KG, Würzburg, **2005**, Kapitel 4, 145.
- 85 N. Kockmann, M. Engler, P. Woias: Convective Mixing and Chemical Reactions in T-shaped Micro Reactors. AIChE Annual Meeting, Austin, TX, November 7-12, **2004**.  
<http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/aiche-2004/pdf/papers/330c.pdf>, 20.07.2011
- 86 C. Stemich: Dissertation, Universität Paderborn, Paderborn **2006**, 61.
- 87 L. Böswirth: *Technische Strömungslehre*. Vieweg, Wiesbaden, **2007**, 7. Auflage, Kapitel 2, 43.
- 88 H. Schade, E. Kunz: *Strömungslehre*. de Gruyter, **2007**, 3. Auflage, Kapitel 5, 98.
- 89 L. Böswirth: Kapitel 8, 178.
- 90 L. Böswirth: Kapitel 8, 176.
- 91 C. Stemich: Dissertation, Universität Paderborn, Paderborn **2006**, 62.
- 92 E. Klemm, M. Rudek, G. Markowz, R. Schüte: Kapitel 8, 768.
- 93 C. Stemich: Dissertation, Universität Paderborn, Paderborn **2006**, 11.
- 94 C. Stemich: Dissertation, Universität Paderborn, Paderborn **2006**, 85.
- 95 P. Wasserscheid, W. Keim: Ionische Flüssigkeiten - neue „Lösungen“ für die Übergangsmetallkatalyse. *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 3926-3945.
- 96 A. G. Böwing, A. Jess, P. Wasserscheid: Kinetik und Reaktionstechnik der Synthese Ionischer Flüssigkeiten. *Chem. Ing. Tech.*, **2005**, 77, 9, 1430-1439.
- 97 P. Wasserscheid: Ionische Flüssigkeiten: Innovative Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse. *ChiuZ*, **2003**, 1, 52-63.
- 98 Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. H. Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. J. Dyson: A Supercooled Imidazolium Iodide Ionic Liquid as a Low-Viscosity Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10407-10409.
- 99 T. Devarajan, S. Higashiya, C. Dangler, M. Rane-Fondacaro, J. Snyder, P. Haldar: Novel ionic liquid electrolyte for electrochemical double layer capacitors. *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11, 680-683.
- 100 P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel: Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168-1178.
- 101 C. Hilgers, M. Uerdingen, M. Wagner, P. Wasserscheid, E. Schlücker: Prozess- bzw. Arbeitsmaschine mit ionischer Flüssigkeit als Betriebsflüssigkeit. Patent WO 2006087333 A1 20060824, **2006**.
- 102 Air Products, Patent US 20040206241, **2005**.
- 103 P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.): *Ionic Liquids in Synthesis*. Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**, chapter 2, 7-56.
- 104 E. V. Anslyn, D. A. Dougherty: *Modern Physical and Organic Chemistry*. Palgrave Macmillan, **2005**, 637.

- 105 A. J. Carmichael, M. Deetlefs, M. J. Earle, U. Fröhlich, K. R. Seddon: *Ionic Liquids: Improved synthesis and new products* in *Ionic Liquids as Green Solvents - Progress and Prospects*, R. D. Rogers, K. R. Seddon (Eds.), American Chemical Society, Washington DC, **2003**, ACS Symposium Series 856, chapter 2, 14-31.
- 106 K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres: Influence of chloride, water and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 12, 2275-2287.
- 107 D. Kralisch, A. Stark, S. Körsten, G. Kreisel, B. Ondruschka: Energetic, environmental and economic balances: Spice up your ionic liquid research efficiency. *Green Chem.*, **2005**, 7, 301-309.
- 108 D. Kralisch, D. Reinhardt, G. Kreisel: Implementing objectives of sustainability into ionic liquids research and development. *Green Chem.*, **2007**, 9, 1308-1318.
- 109 [www.sigmaaldrich.com/germany](http://www.sigmaaldrich.com/germany), 20.03.2011.
- 110 B. Radziszewski: Über die Constitution des Lophins und verwandter Verbindungen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1882**, 15, 2, 1493-1496.
- 111 Z. Wang: *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. John Wiley & Sons, Inc., **2009**, chapter 518, 2294.
- 112 D. R. J. Acke, R. V. A. Orru, C. V. Stevens: Continuous synthesis of tri- and tetrasubstituted Imidazoles via multicomponent reaction und microreactor conditions. *QSAR Comb. Sci.*, **2006**, 5-6, 474-483.
- 113 A. J. Arduengo III: *Preparation of 1,3-disubstituted imidazolium salts*. Patent WO91/14678.
- 114 A. J. Arduengo III: Looking for Stable Carbenes: The Difficulty in Starting Anew. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 11, 913-921.
- 115 A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler: Imidazolylidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 14523-14534.
- 116 R. F. de Souza, V. Rech, J. Dupont: Alternative Synthesis of a Dialkylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid Mixture and its use in Poly(acrylonitrile-butadiene) Hydrogenation. *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 344, 2, 153-155.
- 117 X. Ren: *One-step process for the preparation of halide-free hydrophobic salts*. WO/2002/094883
- 118 J. Zimmermann, B. Ondruschka, A. Stark: Efficient Synthesis of 1,3-Dialkylimidazolium-Based Ionic Liquids: The Modified Continuous Radziszewski Reaction in a Microreactor Setup. *Org. Process Res. Dev.*, **2010**, 14, 1102-1109.
- 119 O. Kühl, G. Palm: Imidazolium salts from amino acids - a new route to chiral zwitterionic carbene precursors? *Tetrahedron: Asymmetry*, **2010**, 21, 4, 393-397.
- 120 A. Stark, R. Bierbaum, B. Ondruschka: *Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten*. Friedrich-Schiller University Jena, DE 102004 040 016 A1, **2004**.
- 121 M. Siemer, G. Degen, P. Groll: *Method for the production of disubstituted imidazolium salts*. WO 2009/074535 A2.
- 122 M. A. Gonzalez, J. T. Ciszewski: High Conversion, Solvent Free, Continuous Synthesis of Imidazolium Ionic Liquids In Spinning Tube-in-Tube Reactors. *Org. Process Res. Dev.*, **2009**, 13, 1, 64-66.
- 123 D. A. Waterkamp, J. Thöming, M. Heiland, J. C. Sauvageau, M. Schlüter, T. Beyersdorff: Prozessintensivierung bei stark exothermen Alkylierungsreaktionen durch Mikroreaktionstechnik am Beispiel der Synthese ionischer Flüssigkeiten. *Chem. Ing. Tech.*, **2007**, 79, 9, 1482.
- 124 D. A. Waterkamp, M. Heiland, M. Schlüter, J. C. Sauvageau, T. Beyersdorff, J. Thöming: Synthesis of ionic liquids in micro-reactors - a process intensification study. *Green Chem.*, **2007**, 9, 1084-1090.

- 125 D. A. Waterkamp, M. Engelbert, J. Thöming: On the Effect of Enhanced Mass Transfer on Side Reactions in Capillary Microreactors during High-Temperature Synthesis of an Ionic Liquid. *Chem. Eng. Technol.*, **2009**, 32, 11, 1717-1723.
- 126 A. Renken, V. Hessel, P. Löb, R. Mischczuk, M. Uerdinen, L. Kiwi-Minsker: Ionic liquid synthesis in a microstructured reactor for process intensification. *Chem. Eng. Proc.*, **2007**, 46, 840-845.
- 127 S. Willmes, A. Jess: Kontinuierliche Synthese der ionischen Flüssigkeit Ethylmethylimidazoliumethylsulfat in einem adiabaten Rohrreaktor mit Kreislaufführung. *Chem. Ing. Tech.*, **2007**, 79, 9, 1301-1302.
- 128 A. Cukalovic, J.-C. M. R. Monbaliu, C. V. Stevens: Microreactor Technology as an Efficient Tool for Multicomponent Reactions. *Top Heterocycl. Chem.*, **2010**, 23, 161-198.
- 129 T. S. A. Heugebaert, B. I. Roman, A. De Blieck, C. V. Stevens: A safe production method for acetone cyanohydrin. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 4189-4191.
- 130 J. R. Bourne: Mixing and the selectivity of chemical reactions. *Org. Process Res. Dev.*, **2003**, 7, 471-508.
- 131 V. Hessel, S. Hardt, H. Löwe, and F. Schönfeld: Laminar Mixing in Different Interdigital Micromixers: I. Experimental Characterization. *AIChE Journal*, **2003**, 49, 3, 566-577.
- 132 L. Böswirth: Kapitel 8, 175.
- 133 H. Schade, E. Kunz: Kapitel 5, 104.
- 134 C. Stemich: Dissertation, Universität Paderborn, Paderborn **2006**, 42.
- 135 E. L. Cussler: *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge/New York, **1997**, chapter 5, 126f.
- 136 M. Baerns, A. Behr, A. Brehm: *Technische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim **2006**, 220.
- 137 G. Emig, E. Klemm: *Technische Chemie. Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. Springer-Verlag, 5. Auflage, **2005**, Kapitel 16, 448.
- 138 C. Stemich: Dissertation, Universität Paderborn, Paderborn **2006**, 65.
- 139 R. Pischinger, M. Klell, T. Sams: *Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine*. Springer-Verlag, 3. Auflage, **2009**, Kapitel 1, 53.
- 140 [www.ltf-gmbh.de](http://www.ltf-gmbh.de), Zugriff: 20.03.2011
- 141 EN ISO 14184-1: *Determination of formaldehyde - Part 1: Free and hydrolyzed formaldehyde (water extraction method)*; International Organization for Standardization, **1998**.
- 142 A Stark, P. Behrend, O. Braun, A. Müller, J. Ranke, B. Ondruschka, B. Jastorff: Purity specification methods for ionic liquids. *Green Chem.*, **2008**, 10, 11, 1152-1161.
- 143 F. Malz: Quantitative NMR-Spektroskopie als Referenzverfahren in der analytischen Chemie. Dissertation, **2004**, Berlin, 16.
- 144 L. Böswirth: Kapitel 1, 3.
- 145 C. Stemich: Dissertation, Universität Paderborn, Paderborn **2006**, 61.
- 146 G. Jander, K. F. Jahr, G. Schulze (Hrsg.): *Maßanalyse*. 16. Auflage, Walter de Gruyter, **2002**, 81
- 147 <http://chemiekurs.at/pdf/sreliste.pdf>, 20.06.2011.
- 148 [http://research.chem.psu.edu/brpgrp/pKa\\_compilation.pdf](http://research.chem.psu.edu/brpgrp/pKa_compilation.pdf), 04.05.2011.
- 149 P. Wasserscheid: DBU-Abschlussbericht, AZ 24212, **2009**. <http://www.dbu.de/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-24212.pdf>, 20.06.2011.
- 150 V. Hessel, H. Löwe: Organische Synthesen mit mikrostrukturierten Reaktoren. *Chem. Ing. Tech.*, **2004**, 76, 5, 535-554.

- 151 A. Pohar, I. Plazl: Process intensification through microreactor application. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **2009**, 23, 537-544.
- 152 J. Reischmann: *Weiterbildungsevaluation. Lernerfolge messbar machen*. Ziel, Aufl. 2, **2006**, 35.
- 153 M. Gollwitzer, R.S. Jäger: *Evaluation - Workbook*. Beltz PVU, **2007**, 124.
- 154 J. Baumert: Lernstrategien, motivationale Orientierung und Selbstwirksamkeitsüberzeugungen im Kontext schulischen Lernens. *Unterrichtswissenschaft*, **1993**, 21, 327-354.
- 155 R. F. Mager; *Lernziele und Unterricht*. Beltz, **1977**, 6.
- 156 <http://www.nibis.de/~sts-ler/erdmann/u-intentionen-v4.pdf>, 20.06.2011.
- 157 D.L. Kirkpatrick, J.D. Kirkpatrick: *Evaluating Training Programs: The Four Levels*. 3. Auflage, McGraw-Hill Professional, **2006**, 42.
- 158 F. Weinert; *Leistungsmessung in Schulen*. Beltz Verlag, **2001**, 27f.
- 159 F. Weinert: *Concept of competence: a conceptual clarification*. In: D. S. Rychen & L. H. Salganik (Hrsg.) *Defining and selecting key competencies*. Seattle: Hogrefe & Huber, **2001**, 45.
- 160 R. Dieterich, J. Rietz: *Psychologisches Grundwissen für Schule und Beruf*. Donauwörth, **1996**, 229.
- 161 R. Arnold: *Kompetenz*. In R. Arnold, S. Nolda, E. Nuisl (Hrsg.): *Wörterbuch Erwachsenenpädagogik*. Bad Heilbrunn, **2001**, 176.
- 162 D. Gnahs: *Kompetenzen - Erwerb, Erfassung, Instrumente: Studentexte für Erwachsenenbildung*. Bertelsmann, 2. Auflage, **2010**, 45f.
- 163 M. Brodbeck: *Kompetenz - Gedanken zu einem Begriff*. In: U.Gödde/ I.Steinhauer (Hg.): *Was ist neu am Thüringer Lehrplan*, Bad Berka, **1999**, 32.
- 164 K. Hurrelmann: *Einführung in die Sozialisationstheorie*. 7. Auflage, Beltz Verlag, Weinheim, **2001**, 160.
- 165 G. Drosdowski: *Duden. Die deutsche Rechtschreibung*. Das Standardwerk zu allen Fragen der Rechtschreibung. In Wissenschaftler Rat der Dudenredaktion (Hrsg.), Motivation. Mannheim: Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus AG, **1996**, 505.
- 166 H. Petzold: *Handbuch pädagogischer und sozialpädagogischer Praxisbegriffe*. In H. Petzold & H. Speichert (Hrsg.), Motivation. Reinbek bei Hamburg: Rowohlt, **1981**, 306.
- 167 J. Heckhausen, H. Heckhausen: *Motivation und Handeln*. Springer-Verlag, 3. Auflage, **2005**, 4.
- 168 J. Heckhausen, H. Heckhausen: **2005**, 236.
- 169 <http://www.stangl-taller.at/ARBEITSBLAETTER/MOTIVATION/Lernmotivation.shtml>, 07.05.2011.
- 170 E. Deci, R. Ryan: Die Selbstbestimmungstheorie der Motivation und ihre Bedeutung für die Pädagogik. *ZfPäd*, **1993**, 39, 223-238
- 171 A. Krapp: *Konzepte und Forschungsansätze zur Analyse des Zusammenhangs von Interesse, Lernen und Leistung*. In A. Krapp, M. Prenzel (Hrsg.): *Neuere Ansätze der pädagogisch-psychologischen Interessenforschung*. Münster, Aschendorff, **1992**, 9-52.
- 172 J. Heckhausen, H. Heckhausen: **2005**, 334.
- 173 E. Wild, J. Möller: *Pädagogische Psychologie*. Heidelberg: Springer Verlag, **2009**, 163f.
- 174 A. Krapp: **1992**, 12.
- 175 J. Heckhausen, H. Heckhausen: *Motivation und Handeln*. Springer-Verlag, 3. Auflage, **2010**, 369.
- 176 A. Hartinger: Interessenförderung durch Öffnung von Unterricht - wodurch? *Unterrichtswissenschaft*, **2006**, 34, 272-288.
- 177 D. R. Spitzer: Motivation: The Neglected Factor in Instructional Design. *Educational Technology*, **1996**, 5, 45-49.

- 178 R. Ryan, E. Deci: From ego-depletion to vitality: Theory and findings concerning the facilitation of energy available to the self. *Soc. Pers. Psy. Comp.*, **2008**, 2, 702-717.
- 179 P. Mayring: *Einführung in die qualitative Sozialforschung*, Weinheim: Psychologie Verlags Union, **1990**, 115f.
- 180 P. Mayring: *Qualitative Inhaltsanalyse*. Forum Qualitative Sozialforschung / Forum: Qualitative Social Research [On-line Journal], **2000**, 1(2). Abrufbar über: <http://qualitative-research.net/fqs/fqs-d/2-00inhalt-d.htm> , 30.05.2011.
- 181 B. Rasch, M. Friese, W. Hofmann, E. Naumann: *Quantitative Methoden*. Einführung in die Statistik. Springer-Verlag, Band 1, 2. Auflage, **2006**, 89.
- 182 B. Rasch, M. Friese, W. Hofmann, E. Naumann: *Quantitative Methoden*. Einführung in die Statistik. Springer-Verlag, Band 2, 2. Auflage, **2006**, 100.
- 183 B. Rasch, M. Friese, W. Hofmann, E. Naumann: **2006**, Band 1, 68.
- 184 C. Nachtigall, M. Wirtz: *Wahrscheinlichkeitsrechnung und Inferenzstatistik*. Statistische Methoden für Psychologen, Teil 2. Juventa, **2006**, 128.
- 185 B. Rasch, M. Friese, W. Hofmann, E. Naumann: **2006**, Band 2, 113.
- 186 [http://www.uni-konstanz.de/ag-moral/pdf/Lind-2010\\_Effektstaerke-Vortrag.pdf](http://www.uni-konstanz.de/ag-moral/pdf/Lind-2010_Effektstaerke-Vortrag.pdf) , 01.06.2011.

## 7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Überblick über die Themengebiete der Dissertation. ....	1
Abbildung 3.1:	Aufgabenverteilung im MiMiLe-Cluster.....	11
Abbildung 3.2:	MiMiLe-Versuchsperipherie mit Glas-Mikroreaktor (A: Spritzenpumpe; B: online-UV-Vis-Spektrometer; C: UV-Vis-Messzellen; D: Drucksensoren; E: Glas-Mikroreaktor). ....	12
Abbildung 3.3:	MiMiLe-Anlagenschema (zur Verfügung gestellt von Dr. A. Groß, TU Ilmenau). ....	13
Abbildung 3.4:	T-förmiger Mikromischer (schematisch).....	17
Abbildung 3.5:	Strömungslinien im Mischkanal (Mitte) bei reiner Laminarströmung. ....	18
Abbildung 3.6:	Strömungslinien im Mischkanal (Mitte) im Bereich der Vortex-Strömung. ....	18
Abbildung 3.7:	Strömungslinien im Mischkanal (Mitte) im Bereich der Engulfment-Strömung. ....	19
Abbildung 3.8:	Typische Ionenkombinationen ionischer Flüssigkeiten.....	25
Abbildung 4.1:	A Versuchstand; B Ausschnitt des Mikromischers mit Einhausung, Fluidzuführung und -abführung sowie Drucksensoren. ....	34
Abbildung 4.2:	Verfahrensschema der Versuchsanlage. ....	35
Abbildung 4.3:	T-Mischer (markiert: Druckmesskanäle).....	35
Abbildung 4.4:	Links: angelernte Pixel (Kanalhintergrund) im Bezugselement (grün); Rechts: gefärbte Pixel (rot) bei anteiliger Farbveränderung im Bezugselement. ....	37
Abbildung 4.5:	Standardnormalverteilung (N (0, 1)). ....	38
Abbildung 4.6:	Verfahrensschema der MiMiLe-Versuchsanlage.....	43
Abbildung 4.7:	Aufbau der Glasmikroreaktoren Links: X-Mischer; Rechts: S-Mischer. ....	44
Abbildung 5.1:	Oben: Bilder des Mischkanals (experimentell) für $Re = 5$ ; Unten: Geschwindigkeitsverteilung und Strömungscharakteristik aus Simulation für $Re = 5$ . ....	54
Abbildung 5.2:	Oben: Bilder des Mischkanals (experimentell) für $Re = 51$ ; Unten: Geschwindigkeitsverteilung und Strömungscharakteristik aus Simulation für $Re = 50$ . ....	54
Abbildung 5.3:	Oben: Bilder des Mischkanals (experimentell) für $Re = 99$ ; Unten: Geschwindigkeitsverteilung und Strömungscharakteristik aus Simulation für $Re = 100$ . ....	55
Abbildung 5.4:	Oben: Bilder des Mischkanals (experimentell) für $Re = 251$ ; Unten: Geschwindigkeitsverteilung und Strömungscharakteristik aus Simulation für $Re = 250$ . ....	56
Abbildung 5.5:	Oben: Bilder des Mischkanals (experimentell) für $Re = 350$ ; Unten: Geschwindigkeitsverteilung und Strömungscharakteristik aus Simulation für $Re = 350$ (schwarz: <i>stagnation area</i> ; rot: <i>large vortex</i> ; weiß: <i>small vortex</i> ). ....	57

---

Abbildung 5.6:	Oben: Bilder des Mischkanals (experimentell) für $Re = 458$ ; Unten: Geschwindigkeitsverteilung und Strömungscharakteristik aus Simulation für $Re = 450$ . .....	58
Abbildung 5.7:	Grafische Veranschaulichung der Vermischung (Mischer-Typ 1000x500x300, $Re = 458$ ); WZ: Wirbelzone; MZ: Mischzone; RZ: Reaktionszone.....	66
Abbildung 5.8:	Grafische Veranschaulichung der Vermischung (Mischer-Typ 1600x400x300, $Re = 356$ ); WZ: Wirbelzone; MZ: Mischzone; RZ: Reaktionszone.....	67
Abbildung 6.1:	Bedingungen für Kompetenzentwicklung (Lernerfolg) im MRT-Experiment (HK = Handlungskompetenz; SK = Sachkompetenz; MK = Methodenkompetenz). .....	98
Abbildung 6.2:	Ablaufschema induktiver Kategorienbildung nach Mayring.....	112

## 8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Ausbildungs-Cluster im Rahmenprogramm „Mikrosysteme 2004-2009 - Mikroverfahrenstechnik ( $\mu$ VT), Innovationsunterstützende Maßnahmen Aus- und Weiterbildung“.....	9
Tabelle 3.2:	Einfluss von Kanalabmessungen und des Zulaufwinkel auf die kritische Re-Zahl in Mikromischern.....	17
Tabelle 3.3:	Charakteristische Diffusionszeiten für Gase und Flüssigkeiten in Milli- und Mikrokanälen.....	22
Tabelle 3.4:	Kosten Ionischer Flüssigkeiten.....	27
Tabelle 3.5:	Reaktortypen, Produktionsleistungen, Reaktionstemperaturen und Raum-Zeit-Ausbeuten für die kontinuierliche IL-Synthese.....	31
Tabelle 4.1:	Abmessungen und Aspektverhältnisse der untersuchten T-Mischer.....	36
Tabelle 5.1:	Kanalmaße der verwendeten T-Mikromischer und Breitenverhältnis Eingangs- zu Mischkanal.....	49
Tabelle 5.2:	Aspektverhältnis und hydraulischer Durchmesser der untersuchten T-Mikromischer.....	50
Tabelle 5.3:	Soll-Flussraten bei vorgegebene Re-Zahlen; T-Mischer: 1000x500x300; Flussratenverhältnis 1:1.....	51
Tabelle 5.4:	Flussgeschwindigkeit, Volumen- und Massenstrom für untersuchte (reale) Re-Zahlen; T-Mischer: 1000x500x300.....	52
Tabelle 5.5:	Prozentuale Mischgüte an verschiedenen Positionen des Mischkanals in Abhängigkeit von der Re-Zahl; T-Mischer: 1000x500x300.....	53
Tabelle 5.6:	Kritische Re-Zahl Bereiche der experimentell untersuchten T-Mischer-Typen in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses und des Breitenverhältnisses Einlasskanal-Mischkanal.....	58
Tabelle 5.7:	Fo-Zahlen im laminaren Strömungsbereich für untersuchte T-Mischer ( $D_M = 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).....	59
Tabelle 5.8:	Energiedissipation im gesamten Mischkanal in Abhängigkeit der Re-Zahl bei drei untersuchten T-Mischer-Typen.....	63
Tabelle 5.9:	Wirbelzonenlänge und spezifischer Leistungseintrag in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit/Re-Zahl bei drei untersuchten T-Mischer-Typen.....	64
Tabelle 5.10:	Konvektiv-diffusive Zeitskala für Mikrovermischung in Abhängigkeit der Re-Zahl bei drei untersuchten T-Mischer-Typen.....	64
Tabelle 5.11:	Effektive Mischzone $l_M$ in Abhängigkeit der Re-Zahl im Mischkanal für unterschiedliche T-Mischer-Typen.....	65
Tabelle 5.12:	Ergebnisdarstellung Experiment 1.....	70
Tabelle 5.13:	Einfluss der Reaktionszeiten (Zugabesequenz I; <i>n</i> -Butylamin / Glyoxal / Formaldehyd / Tetrafluoroborsäure = 2:1:1:1; $T_1 = T_2 < 10 \text{ }^\circ\text{C}$ , $T_3 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) auf die Ausbeute von $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{BF}_4]$ in der <i>batch</i> -Synthese.....	73

Tabelle 5.14:	Einfluss des Reaktionstemperatur (Zugabesequenz I; <i>n</i> -Butylamin / Glyoxal / Formaldehyd / Tetrafluoroborsäure = 2:1:1:1; $t_1 = t_2 = 30$ min, $t_3 = 6$ h) auf die Ausbeute von $[C_4C_4IM][BF_4]$ in der <i>batch</i> -Synthese. ....	74
Tabelle 5.15:	Einfluss des Reaktantenverhältnis (Zugabesequenz I; $t_1 = t_2 = 30$ min, $t_3 = 6$ h; $T_1 = T_2 < 10$ °C, $T_3 = 20$ °C) auf die Ausbeute von $[C_4C_4IM][BF_4]$ in der <i>batch</i> -Synthese. ....	75
Tabelle 5.16:	Einfluss der Zugabesequenz ( $t_1 = t_2 = 30$ min, $t_3 = 6$ h; <i>n</i> -Butylamin / Glyoxal / Formaldehyd / Tetrafluoroborsäure = 2:1:1:1,2; $T_1 = T_2 < 10$ °C, $T_3 = 20$ °C) auf die Ausbeute von $[C_4C_4IM][BF_4]$ in der <i>batch</i> -Synthese. ....	76
Tabelle 5.17:	Einfluss der Zugabesequenz ( $t_1 = t_2 = 30$ min, $t_3 = 6$ h; <i>n</i> -Butylamin / Glyoxal / Formaldehyd / Säure = 2:1:1:1,2; $T_1 = T_2 < 10$ °C, $T_3 = 20$ °C) auf die Ausbeute von $[C_4C_4IM][OAc]$ und $[C_4C_4IM]Cl$ in der <i>batch</i> -Synthese. ....	77
Tabelle 5.18:	Ausbeute der batch-Synthese von $[C_4C_4IM][HCO_2]$ mit Zugabesequenz IV ( $t_1 = t_2 = 30$ min, $t_3 = 6$ h; <i>n</i> -Butylamin / Glyoxal / Formaldehyd / Ameisensäure = 2:1:1:1,2; $T_1 = T_2 < 10$ °C, $T_3 = 20$ °C). ....	77
Tabelle 5.19:	Variation der Ausgangskomponenten in der optimierten Radziszewski-Reaktion (diskontinuierlich). ....	79
Tabelle 5.20:	Ausbeute und Reinheit von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen in Großansätzen (Laborkolben) bis 400 g. ....	80
Tabelle 5.21:	Reaktionsparameter <sup>a</sup> für die kontinuierliche Synthese von $[C_4C_4IM]Cl$ (Nr. 1-6) und $[C_4C_4IM][OAc]$ (Nr. 7-9). ....	83
Tabelle 5.22:	Vergleich der Direktsynthese von 1,3-Dibutylimidazolium-basierten ILs in kontinuierlicher und diskontinuierlicher Verfahrensweise. ....	84
Tabelle 5.23:	Stoffmenge, Volumen und Konzentration der Ausgangsstoffe sowie des Reaktionsprodukts. ....	88
Tabelle 5.24:	Ergebnisdarstellung Experiment 2. ....	88
Tabelle 5.25:	Vergleich der Ausbeute und RZA in der kontinuierlichen und der diskontinuierlichen Synthese von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat. ....	89
Tabelle 6.1:	Zuordnung der Kompetenzelemente zu Lernzielen und Kompetenzdefinition. ....	96
Tabelle 6.2:	Erhebungsinstrumente und Evaluierungszeitpunkte während der Versuchsbearbeitung. ....	101
Tabelle 6.3:	Evaluierungszeitpunkte für Konstrukte „affektive Merkmale“ und „Kompetenzen“ in Fragebögen. ....	103
Tabelle 6.4:	Anzahl der Items in Fragebögen für die Konstrukte „Kompetenz“ und „Lernnachhaltigkeit“. ....	104
Tabelle 6.5:	Anzahl der Items in Fragebögen für das Konstrukt „affektive Merkmale“. ....	105
Tabelle 6.6:	Skalen und Anzahl der Items in Fragebögen zur Beurteilung der Lernumgebung. ...	106
Tabelle 6.7:	Anzahl der Items in Fragebögen für das Konstrukt „Erfahrung und Vorwissen in MRT“. ....	107
Tabelle 6.8:	Anzahl der Items in Fragebögen für das Konstrukt „Bedeutung der MRT“. ....	107
Tabelle 6.9:	Aufforderungen und Aussagen zum Bereich der explorativen Inhaltsanalyse. ....	108
Tabelle 6.10:	Konvention für Effektstärke $d$ für unabhängige Stichproben nach Cohen. ....	110

---

Tabelle 6.11: Durchschnittliche Ausprägung affektiver Merkmale in <i>pre-</i> , <i>post-</i> und <i>follow-up</i> -Phase der Pilotierung (N = 16 bzw. 14).....	113
Tabelle 6.12: Selbstbeurteilung der Kompetenzelemente in <i>post-</i> und <i>follow-up</i> -Phase der Pilotierung (N = 14). .....	114
Tabelle 6.13: Selbstbeurteilung der Kompetenzelemente in <i>post-</i> und <i>follow-up</i> -Phase (N = 106). .....	120
Tabelle 6.14: Durchschnittliche Ausprägung affektiver Merkmale in <i>pre-</i> , <i>post-</i> und <i>follow-up</i> -Phase (N = 106). .....	123

## 9 Diagramm- und Schemaverzeichnis

Diagramm 5.1:	Mischgüte im Mischkanal vs. Re-Zahl für drei unterschiedliche Mischkanalpositionen (Mischer-Typ: 1000x500x300). ....	52
Diagramm 5.2:	Mischgüte am Ende des Mischkanals in Abhängigkeit von $\tau_H$ (Position 12 mm im Mischkanal). ....	60
Diagramm 5.3:	Experimenteller Druckverlust in T-förmigen Mikromischern.....	61
Diagramm 5.4:	Druckverlust aus Simulation in T-förmigen Mikromischern. ....	62
Diagramm 5.5:	Mikromischzeit und dissipierte Leistung in der Wirbelzone vs. Re-Zahl für T-Mischer-Typen.....	65
Diagramm 5.6:	Mischer-Effizienz der untersuchten T-Mischer bei Re-Zahlen im Engulfment- und instationären Bereich. ....	68
Diagramm 5.7:	Reaktionsausbeute der kontinuierlichen Direktsynthese von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat im Mikroreaktor. ....	89
Diagramm 6.1:	Altersverteilung der Studierenden nach Geschlecht.....	109
Diagramm 6.2:	Erfahrung der Studierenden im Bereich MRT ( <i>pre</i> -Phase, N = 120).....	115
Diagramm 6.3:	Beurteilung der Bedeutung der MRT heute und in der Zukunft (N = 119, <i>pre</i> -Phase). ....	117
Diagramm 6.4:	Beurteilung der Versuchskomponenten und ermittelte durchschnittliche globale Versuchsbewertung ( <i>post</i> - und <i>follow-up</i> -Phase, N = 121). ....	118
Diagramm 6.5:	Zeitaufwand für Versuchsauswertung und Protokollerstellung ( <i>follow-up</i> -Phase, N = 103). ....	119
Diagramm 6.6:	Notenverteilung für erstellte Versuchsprotokolle.....	121
Diagramm 6.7:	Mittelwertverteilung für KD2 ( <i>follow-up</i> -Phase, N = 106). ....	122
Diagramm 6.8:	Beurteilung der Lernnachhaltigkeit im Selbstbericht ( <i>follow-up</i> -Phase, N = 106). ....	122
Schema 3.1:	Kompetitive Parallel- und Folgereaktion ( $k_1 \gg k_2$ ). <sup>[12]</sup> .....	23
Schema 3.2:	Konventionelle Synthese Ionischer Flüssigkeiten.....	26
Schema 3.3:	Modifizierte Radziszewski-Reaktion. ....	28
Schema 5.1:	Durchführungsschritte und Parametervariation der Synthese von $[C_4C_4IM][BF_4]$ . ....	72
Schema 5.2:	Variation der Zugabereihenfolge in der <i>batch</i> -Synthese von $[C_4C_4IM][BF_4]$ ( <i>n</i> -Butylamin / Glyoxal / Formaldehyd / Tetrafluoroborsäure = 2:1:1:1,2; $t_1 = t_2 = 30$ min, $t_3 = 20$ °C; $T_1 = T_2 < 10$ °C, $T_3 = 20$ °C).....	76
Schema 5.3:	Zugabesequenz für die diskontinuierliche Synthese von $[C_4C_4IM][OAc]$ ( $t_1 = 30$ min, $t_2 = 6$ h; <i>n</i> -Butylamin / Glyoxal / Formaldehyd / Essigsäure = 2:1:1:1,2; $T_1 < 10$ °C, $T_2 = 25$ °C).....	86

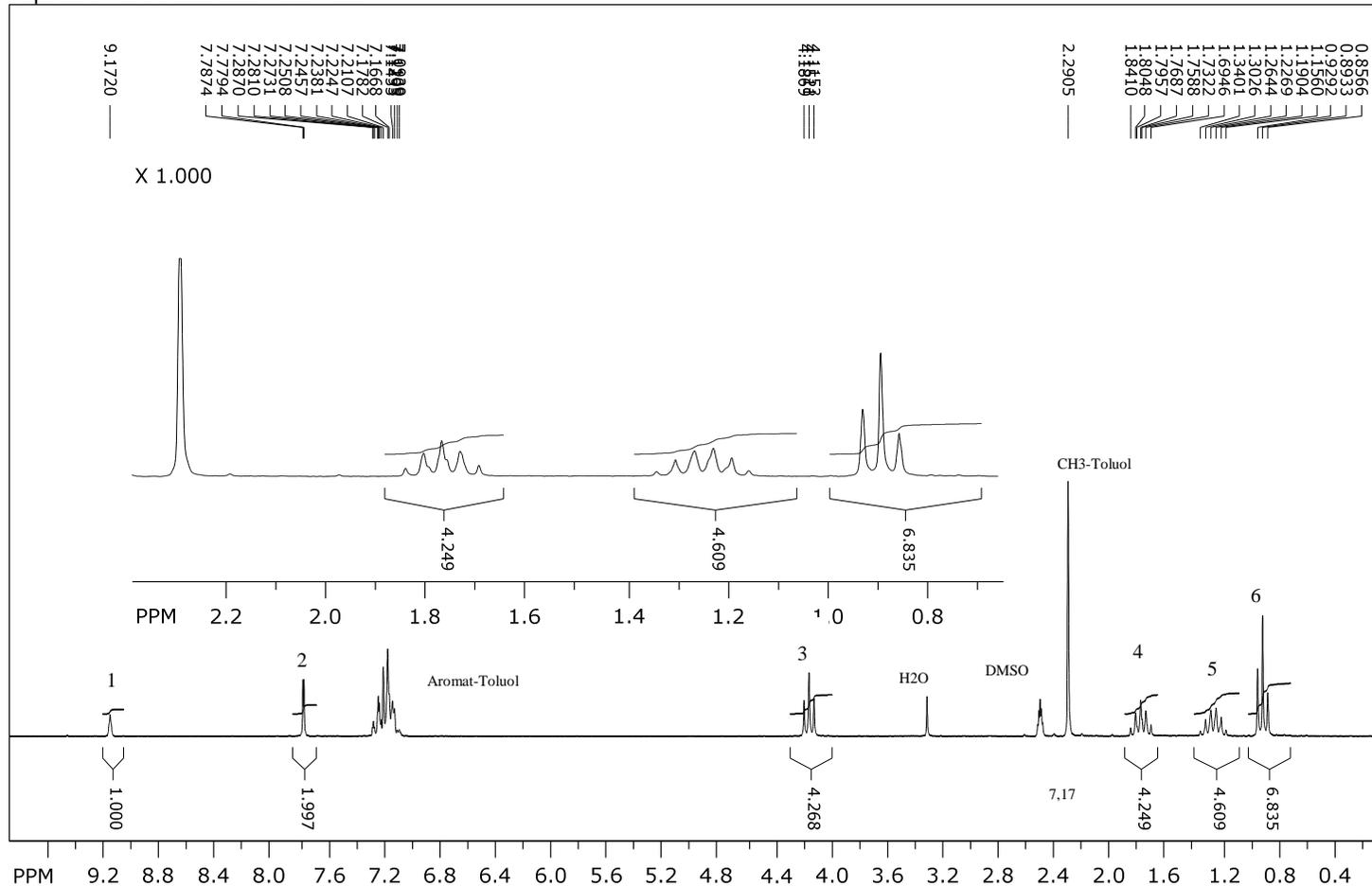
# 10 Anhang

## HPLC-Daten:

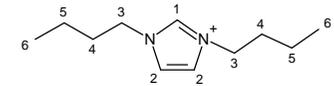
<b>System</b>	
Säule	NC-04 (250 x 4 mm); Prontosil 120-5-C18H 5µm (Bischoff Chromatography)
Degaser	Jasco DG-2080-53 3-Line Degasser
2 Pumpen	Jasco PU-2080Plus intelligent HPLC-Pump
Autosampler	Jasco AS-2055Plus intelligent Sampler
Säulenofen	Jasco CO-2060Plus intelligent Column Thermostat
UV-Dioden-Array-Detektor (UV-DAD)	Jasco MD-2010Plus Multiwavelength Detector
Instrument Interface und Datenakquisitionseinheit	Jasco LC-Net II/ADC
Software	Jasco Chrompass Chromatography Data System, Vers. 1.8.6.1
<b>Methode</b>	
Flussrate (gesamt)	1 ml/ min
Säulentemperatur	30°C
Injektionsvolumen	5 µl
Messwellenlänge	208 nm
Messdauer	10 min
Eluentenmischung	isokratisch
Eluentenmischung A:B	50:50
Elutionsmittel A	0,065 M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> Puffer
Elutionsmittel B	Methanol
<b>Retentionszeiten</b>	
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM]	4,8 min
<b>Kalibration</b>	Extern gegen [C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM][Br] als Standard
<b>Kalibrationsbereich</b>	[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM]-Kation von 200 mg/l – 5000 mg/l

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:**

SpinWorks 3: Zimmermann 2.3



**[C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][BF<sub>4</sub>]**  
**batch-Synthese, Sequenz IV:**

**Signal-Intensität:**

1-2-3-4-5-6 → 1:2:4:4:4:6

**Peaks:**

split: shift; multiplicity; J; integral

1s: δ=9,17;1H

2d: δ=7,78;s;1,53 Hz; 1H (2H)

3t: δ=4,15;d;7,14 Hz; 2H (4H)

4qt: δ=1,76;q;7,28 Hz; 2H (4H)

5st: δ=1,25;qt;7,50 Hz; 2H (4H)

6t: δ=0,89;d;7,36 Hz; 3H (6H)

**Einwaage:**m<sub>Anl</sub>= 8,9 mg; m<sub>Std</sub>= 7,1 mgFormel 4.18 → Reinheit <sup>1</sup>H-

NMR = 96 %

Reinheit HPLC = 95 %

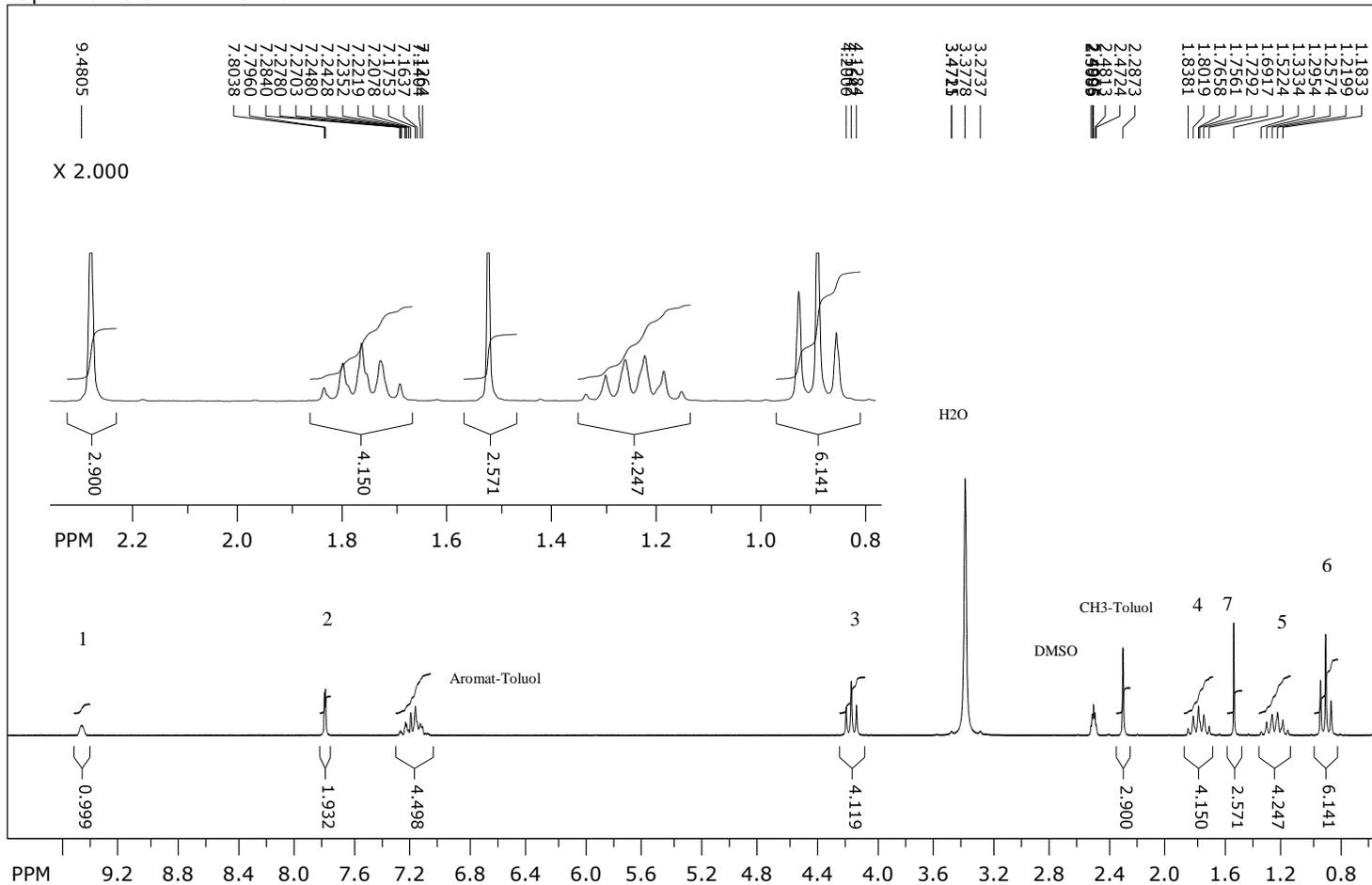
s: singulet; d: dublett; t: triplett;

q: quartett; qt: quintett; st: sextett

file: ...08\23\_Juli\_08\200\_23\_07\_08\_2.3\fid exp: <zg30>  
 transmitter freq.: 200.130901 MHz  
 time domain size: 32768 points  
 width: 5995.20 Hz = 29.9564 ppm = 0.182959 Hz/pt  
 number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 200.130005 MHz  
 processed size: 32768 complex points  
 LB: 0.300 GF: 0.0000  
 Hz/cm: 79.102 ppm/cm: 0.39525

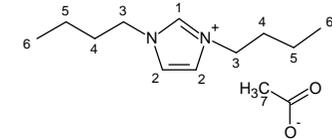
SpinWorks 3: Zimmermann 2.7R2 1H



file: ...cO\August\_08\10\_04\_08\_08\_2.7R2\fid exp: <zg30>  
 transmitter freq.: 200.130901 MHz  
 time domain size: 32768 points  
 width: 5995.20 Hz = 29.9564 ppm = 0.182959 Hz/pt  
 number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 200.130005 MHz  
 processed size: 32768 complex points  
 LB: 0.300 GF: 0.0000  
 Hz/cm: 75.877 ppm/cm: 0.37914

**[C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][OAc]**  
 batch-Synthese, Sequenz  
 IV:



**Signal-Intensität:**

1-2-3-4-5-6-7→  
 1:2:4:4:4:6:3

**Peaks:**

split: shift; multiplicity; J; integral

1s:  $\delta=9,48$ ; 1H  
 2d:  $\delta=7,79$ ; s; 1,47 Hz; 1H (2H)  
 3t:  $\delta=4,16$ ; d; 7,17 Hz; 2H (4H)  
 4qt:  $\delta=1,76$ ; q; 7,28 Hz; 2H (4H)  
 5st:  $\delta=1,23$ ; qt; 7,53 Hz; 2H (4H)  
 6t:  $\delta=0,88$ ; d; 7,17 Hz; 3H (6H)  
 7s:  $\delta=1,52$ ; 3H

**Einwaage:**

$m_{\text{AmI}} = 9,5$  mg;  $m_{\text{Std}} = 2,9$  mg  
 Formel 4.18 → Reinheit <sup>1</sup>H-  
 NMR = 90 %  
 Reinheit HPLC = 95 %

s: singulet; d: dublett; t: triplett;  
 q: quartett; qt: quintett; st: sextett





**Elementaranalyse [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][BF<sub>4</sub>]**

Institut für Organische und  
Makromolekulare Chemie  
Jena

Tel: 949455

Analysen – Auftrag

Name des Auftraggebers: Zimmermann / ITUC, AG Ondruschka

Analysen-Nr.: 46 Fp. / Kp. (760 Torr): ?

ungef. proz. Zusammensetzung:

C: 50% 49.35%

H: 8% 8.20%

N: 10.5% 10.44%

S: /

Hal: F 28%

sonst. Elemente: B 4%

29. 9. 10

**Gerätespezifikationen:****Versuchsstand Experiment 1:**

- 2 drehzahleregelte ventillose Taumelkolbenpumpen vom Typ REGLO-CPF Analog der Fa. Ismatec, bestehend aus zwei Teilen, dem Pumpenantrieb ISM 1014 und dem Pumpenkopf FMI 009 (2-25µl/Hub).
- 2 Massendurchflussmesser: Flomega 5892 (Brooks Instrument)
- 4-Kanal Flowcomputer: WMR 4000 (Westphal Mess- und Regeltechnik)
- 2 Drucksensoren (kompensiert, kalibriert): RPO-Series, Typ RPOB005 (Sensor Technics) 0-5 bar Absolutdruck (12 bar)
- Datenverarbeitung und –transfer: Nudam 5020 (Meilhaus Electronic)
- RS232 – RS485 Converter
- Datenverarbeitung und –transfer: Nudam 6018 (Meilhaus Electronic)
- Mikroskop: Stereo-Mikroskop Stemi 2000C (Carl Zeiss)
- Kaltlichtquelle: KL 1500 LCD (Carl Zeiss)
- Digitalkamera: GZ-MC 200E (JVC) 2 MPixel, 10x optischer Zoom

**MiMiLe-Anlage Experiment 2:**

Kurzbezeichnung	Beschreibung	Komponente (Lieferant)
SPP	4-Kanal-Spritzenpumpe	neMESYS (cetoni GmbH, Korbussen)
SP 1-4	Glasspritzen	5 ml, kunststoffummantelt (ILS Innovative Labor Systeme GmbH)
SP-5	Kunststoffspritze	1 mL, braun, Einwegspritze
PS	Drucksensor mit frontbündiger Membran	G1/2'', PU-02M.2.1.1.2.P, (Profimess GmbH, Bremerhaven)
P 1-2	Drucksensor-Aufnahme mit PTFE-Trennmembran	Eigenbau (TU-Ilmenau)
TS 1-2	Temperatursensor	PT-1000 (UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda)
T 1-2	Temp.- Sensor-Aufnahme	Am Mikroreaktor vorzusehen
ST 1-3	Stecker	Lemo Stecker / Buchsen
Gas	Gasflasche	-
DM-1	Druckminderer	Druckminderer Wasserstoff (Frieder Held, Oelsnitz)
3V	3-Wege-Hahn	F731-06, PTFE-Hahn (Bohlender GmbH )
Vol 1	Laborflasche für Tracerüberschuss	10 ml Laborglasflasche
Vol 2,3	Laborflasche für Reaktionsprodukte	50 ml Laborglasflasche
OM 1-2	Photometer-Module	Eigenbau (TU-Ilmenau)
Rheodyne	Injektionsventil, 1 µl Probenschleife	Rheodyne 7140 (Jasco, Gros-Umstadt)

Split-Lichtleiter	1.5 m, 600 µm, Split Lichtleiter 200-800 nm	Avantes AVA FCB-UV600-1,5-M E-SR (Optoprim GmbH, Landsberg)
Lichtleiter A, B	1.5 m, 600 µm, Lichtleiter	Avantes AVA FCB-UV600-1,5-M E-SR (Optoprim GmbH, Landsberg)
Spektrometer	200-800 nm 2-Kanal UV-Vis Spektrometer	Avantes AvaSpec-2048-USB2-2
UV-Vis Lampe	Halogen-Deuterium-Lampe, 215 – 2000 nm, Shutter	Avantes AvaLight-DH-S, (Optoprim GmbH, Landsberg)
Kryostat	Umwälzthermostat	Julabo, F12-MC, (Ingenieurbüro für Labortechnik IBL, Leipzig)
Gasabscheider	Phasenseparator	Eigenbau, TU-Chemnitz
RDR	Ruckdruckregler	Swagelock KCB1H0D2C5P20000 (B.E.S.T. Fluidsysteme GmbH, Leipzig)
NV	Nadelventil	Jasco, Gros-Umstadt
GFS	Digitaler Massendurchflussregler	F-201CV-050-AAD-11-V, (Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH, Offenbach)
Laptop	Steuerungsrechner	-
DEM	Datenerfassungsmodul	NI-USB-6009 (National Instruments, Munchen)
MWW	Messwertwandler	2 KANAL MESSVERSTARKER LC-MV-2 x PT1000, (RINCK ELECTRONIC GMBH, Rotenburg)
USB-Hub	7-Kanal USB-Hub	-
PWM	PWM-Spannungsregler	PWM-Modul TRV-20V.1,5A-N, In 0...5V, Out PWM 24V (RINCK ELECTRONIC GMBH, Rotenburg)
5V	Spannungswandler 24 V auf 5 V	Eigenbau (TU-Ilmenau)
10V	Spannungswandler	24 V auf 10 V Eigenbau (TU-Ilmenau)
	Digitaler Massendurchflussregler	F-201CV-050-AAD-11-V, (Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH, Offenbach)

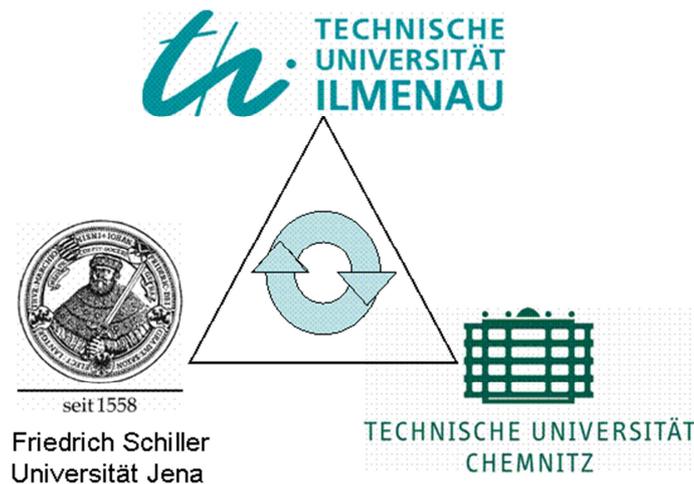


seit 1558



### Versuchsanleitung:

Ionische Flüssigkeiten -  
Kontinuierliche Bildung von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat  
([C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][OAc]) mittels Direktsynthese im Mikroreaktor

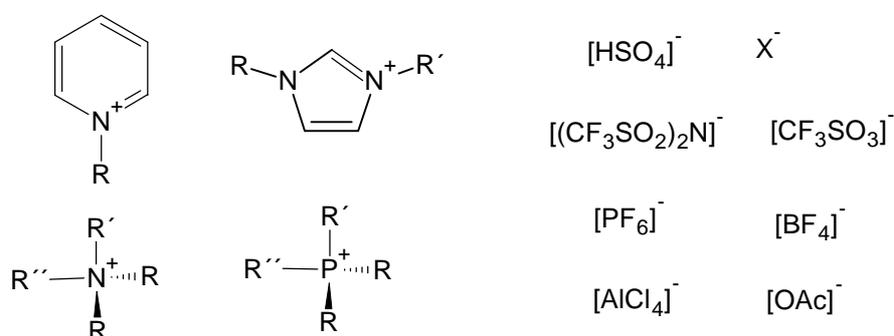


gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sowie  
der Stiftung für Technologie, Innovation und Forschung Thüringen (STIFT)



## 1 Einleitung

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind Substanzen, die vollständig aus Ionen aufgebaut sind und im Gegensatz zu hochviskosen und korrosiven Schmelzen konventioneller Salze (z.B. Alkalisalzschnmelzen) häufig schon bei Raumtemperatur (RTILs, **R**oom **T**emperature **I**onic **L**iquids) in flüssiger Phase mit moderaten Viskositäten vorliegen bzw. nach Definition einen Schmelzpunkt  $< 100\text{ °C}$  aufweisen. Für die niedrigen Schmelzpunkte ionischer Flüssigkeiten sind auf molekularer Ebene hauptsächlich drei strukturelle Eigenschaften des Kations von Bedeutung: nämlich eine geringe Symmetrie, eine gute Ladungsverteilung sowie geringe intermolekulare Wechselwirkungen (z.B. durch die Verhinderung von Wasserstoff-Brückenbindungen).<sup>[1]</sup> Bei den Kationen handelt es sich in der Regel um große organische heteroatomare Strukturen des Typs Imidazolium, Pyridinium oder Phosphonium, während die Anionen sowohl organisch als auch anorganisch aufgebaut sein können (siehe Abb.1).



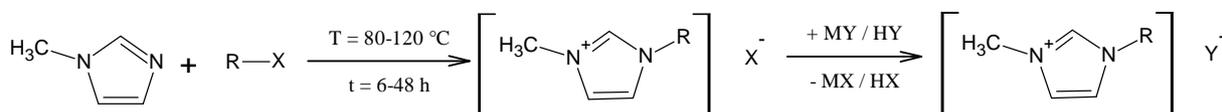
**Abb. 1: Typische Ionenkombinationen ionischer Flüssigkeiten**

Durch die große Vielzahl von Kation-Anion-Kombinationsmöglichkeiten lassen sich die stofflichen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit gezielt auf die Anforderungen einer bestimmten Anwendung einstellen. Ionische Flüssigkeiten werden deshalb häufig als „*designer solvents*“ bezeichnet. Durch die Variation und Modifikation der Kation- und Anionstrukturen können beispielsweise Eigenschaften wie Löslichkeit, Dichte, Viskosität, Schmelzpunkt und die thermische Stabilität der Ionischen Flüssigkeit über einen weiten Bereich gezielt variiert werden. Eine weitere interessante Eigenschaft ionischer Flüssigkeiten besteht darin, dass sie unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur keinen messbaren Dampfdruck besitzen, thermisch stabil sind und über einen weiten Temperaturbereich in flüssiger Phase vorliegen (Flüssigkeitsbereich von bis zu  $400\text{ °C}$ ). Aus diesem Grund stellen sie eine interessante Alternative für den Ersatz konventioneller, flüchtiger organischer Lösungsmittel in der chemischen Synthese dar und können somit zur ökologischen und ökonomischen Verbesserung chemischer Prozesse beitragen („*green solvents*“).<sup>[2]</sup> Zudem lassen sich, bedingt durch ihre Nicht-Flüchtigkeit die Reaktionsprodukte in vielen Fällen leicht durch Destillation abtrennen. Auch im Bereich der homogenen Zweiphasenkatalyse haben Ionische Flüssigkeiten als Liganden und Lösungsvermittler für Übergangsmetallkatalysatoren inzwischen eine gewisse Bedeutung erlangt. Der Katalysator wird hierbei in der Ionischen Flüssigkeit gelöst und die Edukte und Produkte bilden eine zweite Phase. Dies ermöglicht eine einfache Produktabtrennung nach der Reaktion und die Rezyklierung des Katalysators und des Lösungsmittels.<sup>[3]</sup> Ionische Flüssigkeiten sind zudem für eine Vielzahl weiterer Anwendungen interessant. Die derzeitigen Forschungen untersuchen Ionische Flüssigkeiten beispielsweise für den Einsatz im elektrochemischen Bereich (Farbstoffsolarzellen, Kondensatoren, Elektrolytbäder),<sup>[4;5;6]</sup> im Bereich von Prozess- und Arbeitsmaschinen<sup>[7]</sup> oder für die effiziente Speicherung von gasförmigen Medien ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ).<sup>[8]</sup>

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Synthese Ionischer Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten des Imidazolium-Typs werden häufig durch Quarternisierung von 1-Alkylimidazol mit Alkylierungsmitteln (z.B. Halogenalkanen) diskontinuierlich hergestellt (Menschutkin-Reaktion, siehe Abb. 2).



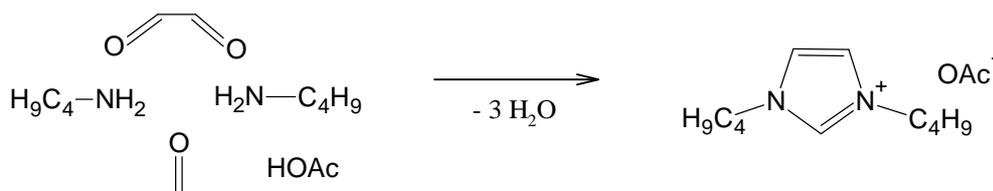
**Abb. 2: Konventionelle Synthese einer Imidazolium-basierten IL**

Diese Reaktion erfolgt nach dem Mechanismus einer bimolekularen nukleophilen Substitution ( $S_N2$ ). Falls durch die Quarternisierung das gewünschte Anion nicht direkt gebildet werden konnte, kann in einem Folgeschritt durch Umsetzung mit einer starken Säure (HY: z.B.  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ ) oder einem Metallsalz (MY: z.B.  $\text{Na}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{Li}[\text{BTA}]$ ) unter Freisetzung von HX bzw. MX, das Anion ausgetauscht werden. Die Alkylierungsreaktion benötigt lange Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen von 80-120 °C (siehe Abb. 2). Zudem wird von relativ teuren Ausgangskomponenten, den 1-Alkylimidazolen, ausgegangen. Zur Isolierung der Zwischenstufe und des Reaktionsprodukts müssen außerdem zwei Extraktionsschritte durchgeführt werden, was zu einem hohen Lösungsmittelverbrauch während der Reaktion führt. Weitere Nachteile sind, dass bei der Alkylierung mit z.B. Chlorbutan und nachfolgendem Anionenaustausch oftmals Reste von Chloridionen im Reaktionsprodukt verbleiben, welche sich dann nachteilig in Reaktionen auswirken können, in denen die Ionische Flüssigkeit als Lösungsmittel verwendet wird.<sup>[9]</sup> Auch ist z.B. die wasserlösliche Ionische Flüssigkeit  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]$ , welche gute Lösungseigenschaft für Cellulose besitzt, mit dieser Methode nicht zugänglich. (*Warum nicht?*)

Ein eleganter Weg zur Darstellung gleichsubstituierter Ionischer Flüssigkeiten ist die modifizierte Radziszewski-Reaktion, die um 1890 von Radziszewski zur Darstellung 2,4,5-trisubstituierter Imidazole entwickelt wurde.<sup>[10]</sup>

In der Direktsynthese von  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]$  wird von den relativ preiswerten Basischemikalien Butylamin, Formaldehyd, Glyoxal und Essigsäure ausgegangen, wobei bei vollständiger Umsetzung der Ausgangsstoffe als einziges Nebenprodukt Wasser gebildet wird (siehe Abb. 3). Auch ist nach der direkten Umsetzung nur ein Extraktionsschritt durchzuführen um das Zielprodukt zu isolieren. Durch gezielte Variation der Ausgangsstoffe kann zudem eine hohe Strukturvariabilität des Kations erreicht werden.

(Überlegen Sie sich Beispiele!)

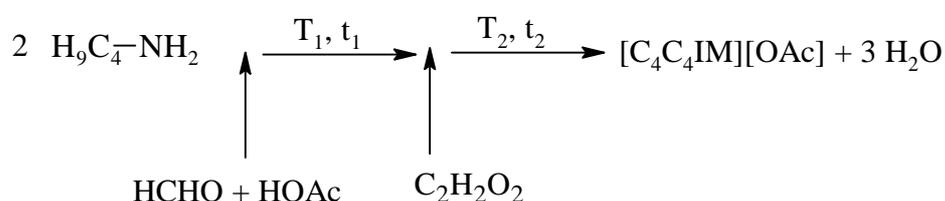


**Abb. 3: Modifizierte Radziszewski-Reaktion zur Bildung von  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]$**

Versuche zur Ausbeutemaximierung von  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]$  im Laborkolben (Batch-Betrieb) auf einer Mol-Skala von 0,05 und bei einer auf quantitative Ausbeute bezogenen Endkonzentration von 2 mol/L Produkt im

Reaktionsgemisch haben gezeigt, dass bei dieser Reaktion nach einer Gesamtreaktionszeit ( $t_1 + t_2$ ) von ca. 7 h bei Raumtemperatur ( $T_2 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) Ausbeuten von über 80 % erreicht werden konnten.<sup>[11]</sup> Es wurde mit einer Zugabesequenz (siehe Abb. 4), wie sie auch in der kontinuierlichen Synthese im Praktikum angewendet wird, gearbeitet. Allerdings muss im *batch*-Betrieb der erste, stark exotherme Reaktionsschritt (Reaktion von Butylamin mit Formaldehyd-Essigsäure-Mischung) zur Vermeidung von Temperaturspitzen (*hot-spots*) und unerwünschten Nebenreaktionen unter Kühlung (Eisbad,  $T_1 < 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und tropfenweise Zugabe der Reaktanten durchgeführt werden, weil die entstehende Wärmeenergie im gerührten Kolben nur unzureichend abgeführt werden kann.

Bei der Reaktion erwies sich ein Überschuss der Säurekomponente von 20 mol% als ausbeutesteigernd. Verglichen mit der konventionellen IL-Synthese können somit durch diese Reaktionsführung Chemikalien- und Energiekosten eingespart werden.



**Abb. 4:** Zugabesequenz für die diskontinuierliche Synthese von  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]$

( $t$  = Reaktionszeit;  $t_1 = 30 \text{ min}$ ,  $t_2 = 6 \text{ h}$ ;  $T$  = Reaktionstemperatur;  $T_1 < 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

## 2.2 Mikroreaktionstechnik

Die Mikroreaktionstechnik (MRT) ist ein relativ junges Gebiet der chemischen Verfahrenstechnik, das sich mit der kontinuierlichen Umsetzung chemischer Reaktionen in mikrostrukturierten Bauteilen befasst, welche innere Abmessungen zwischen 100 nm und  $< 1 \text{ mm}$  aufweisen. Die geringen Abmessungen der dreidimensionalen Reaktionsräume eröffnen Eigenschaftsverbesserungen in der Reaktionsführung bezüglich Produktausbeute, Selektivität und Produktqualität (Prozessintensivierung) vieler chemischer Prozesse wie Flüssigphasen-, Gasphasen- und Gas-Flüssigphasen-Reaktionen<sup>[12]</sup> und die Erschließung neuer Reaktionswege. Das schnelle und effiziente Mischen (kurze Mischzeiten) der zugeführten Reaktanten im mikroskopischen Skalenbereich (Mikrovermischung) in Verbindung mit einer exakt auf die jeweilige Reaktion abgestimmten Verweilzeit sind die Voraussetzungen für den quantitativen Ablauf chemischer Reaktionen bzw. Teilreaktionen, die durch Stoffübergänge determiniert sind. In einem Mikrokanal lassen sich die Stoffströme sehr präzise führen und Verweilzeiten können exakt eingestellt werden. Die Mischzeiten in Mikrokanälen können aufgrund der geringen Kanalabmessungen im Sekunden- bis Millisekunden-Bereich liegen. Die verbesserten Eigenschaften mikrostrukturierter Apparaturen werden durch folgende Parameter bestimmt, die beim Übergang von der Makro- zur Mikroskala an Relevanz gewinnen (Skalierungseffekte).

Dazu zählen:

- das günstige Oberfläche-Volumen-Verhältnis (surface-volume-ratio)<sup>[12;13]</sup> (Mikroreaktor:  $10000\text{-}50000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ; herkömmlicher Reaktor:  $100\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ )  $\rightarrow$  Erhöhung der Phasengrenzfläche bei mehrphasigen Reaktionen und einphasigen flüssig-flüssig-Reaktionen.

- der gesteigerte Wärmetransport (hohe Wärmeübergangskoeffizienten, Möglichkeiten der isothermen Reaktionsführung bei stark exothermen Reaktionen, Vermeidung der Bildung von hot-spots, Quenchen von Radikalkettenreaktionen).<sup>[12;13]</sup>
- die engere Verweilzeitverteilung der Laminarströmung (Übergang der (breiten) parabolischen Geschwindigkeitsverteilung zur engen Verteilung einer Pfropfenströmung in Mikroreaktoren aufgrund der radialen Diffusion/Quervermischung).<sup>[14]</sup>

*(Überlegen Sie aufgrund von Makrokinetik, Mikrokinetik und Thermodynamik, wie die Verbesserungen bezüglich Produktausbeute und –selektivität zustande kommen!)*

Ein weiterer Vorteil der Reaktionsführung in Mikroreaktoren besteht darin, dass nur geringe Substanzmengen kontrolliert werden müssen (geringes *hold-up*), wodurch es möglich ist, toxische und hochreaktive Substanzen zu handhaben.<sup>[15;16]</sup> In der Literatur wurden kürzlich Ergebnisse publiziert, die sich mit der Umsetzung der konventionellen Synthese imidazoliumbasierter ILs (siehe oben) in Mikroreaktoren befassen.<sup>[17;18;19]</sup> Hier konnten aufgrund der günstigen Eigenschaften von Mikroreaktoren bezüglich Mischeffizienz und Wärmetransport Verbesserungen hinsichtlich Reaktionsausbeuten und Temperaturführung erzielt werden.

### 3 Aufgabenstellung

- Durchführung und Steuerung einer Mehrkomponentensynthese imidazoliumbasierter Ionischer Flüssigkeiten in Mikrostrukturen und Berechnung relevanter Syntheseparameter in einem kontinuierlichen Verfahren
- Beschreibung von Vor- und Nachteilen der kontinuierlichen Synthese Ionischer Flüssigkeiten in Mikrostrukturen gegenüber der diskontinuierlichen Verfahrensweise

Im Praktikumsversuch wird die imidazoliumbasierte Ionische Flüssigkeit [C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>IM][OAc] kontinuierlich mittels oben beschriebener Direktsynthese im Mikroreaktor dargestellt. Bei vier verschiedenen Gesamtflussraten (wird durch den Assistenten vorgegeben) wird die Ausbeute an Reaktionsprodukt in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit ( $\tau_{\text{Total}}$ ) in der mikrostrukturierten Anlage mittels HPLC (Parameter siehe Anhang) bestimmt und anhand der Kalibrationsgeraden einer Ionischen Flüssigkeit mit bekannter Reinheit ausgewertet. Das an den Pumpen einzustellende Flussratenverhältnis für die Einzelkomponenten ist anhand der vorgelegten Volumina der Ausgangsstoffe und der Reaktionsstöchiometrie vor Versuchsbeginn zu berechnen (siehe Tab. 1). Die reaktionstechnischen Syntheseparameter K (Kapazität in kg d<sup>-1</sup>) und RZA (Raum-Zeit-Ausbeute in kg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) sind für die jeweiligen Flussraten zu bestimmen und zu diskutieren. Die erhaltenen Werte für die Ausbeute in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit sind grafisch darzustellen und mit den Reaktionsparametern (Ausbeute, Reaktionszeit, Temperaturführung) der Batch-Synthese (siehe Abschnitt 2.1) zu vergleichen und mögliche Vor- und Nachteile der Synthese im Mikroreaktor zu diskutieren.

## 4 Versuchsdurchführung

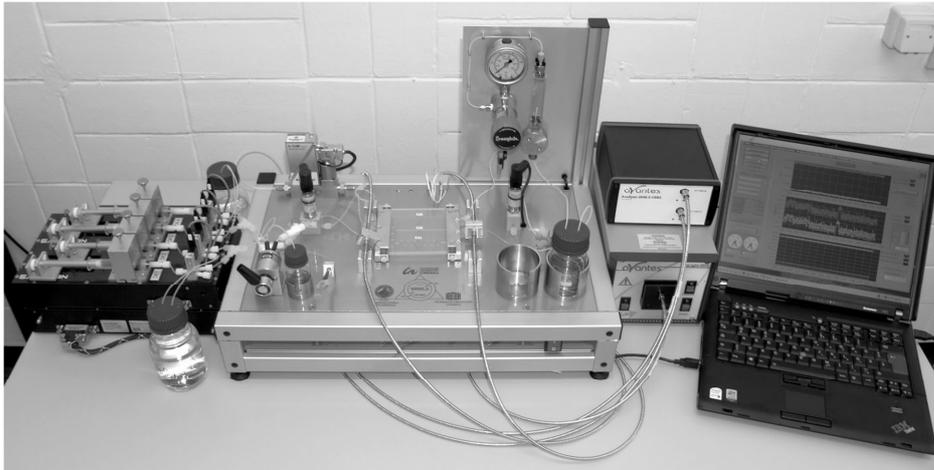


Abb. 5: Bild der MiMiLe-Versuchsanlage

Der Versuchsanlage liegt folgendes Fließschema zugrunde:

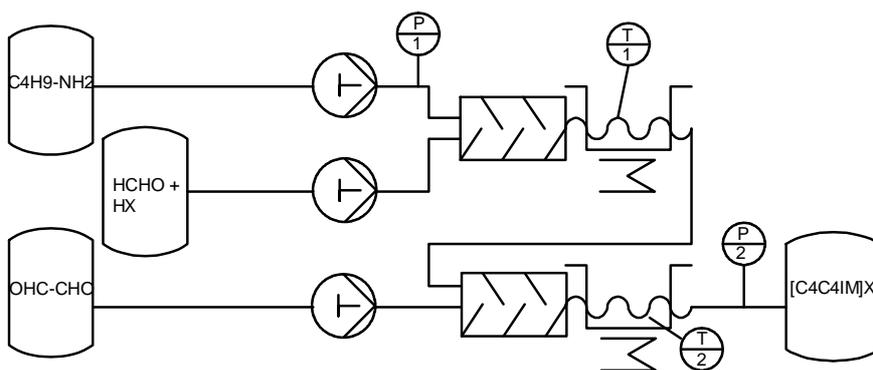


Abb. 6: Fließschema zur Versuchsanlage

Über drei unabhängige Doppelspritzenmodule werden die Ausgangsstoffe im stöchiometrischen Stoffmengenverhältnis mit einem Säureüberschuss von 20 mol% kontinuierlich bei vier unterschiedlichen Gesamtflussraten, welche sich additiv aus den Einzelflussraten der Ausgangskomponenten zusammensetzen, durch die Reaktionsanlage gepumpt und zur Reaktion gebracht.

Die Ausgangsstoffe Formaldehyd und Essigsäure (HCHO + HX in Abb. 6) liegen dabei vorgemischt zusammen in einem Vorratsbehälter vor. In Abbildung 6 ist ersichtlich, dass zuerst Butylamin und die Formaldehyd-Essigsäure-Mischung in einem ersten Mikromischer (T-Stück) mit angeschlossener Verweilzeitstrecke (VZS)  $L_1 = 7$  m bei einer bestimmten mittleren Verweilzeit ( $\tau_1$ ) zur Reaktion gebracht werden. In der nächsten Mischstruktur (T-Stück) und einer zweiten Verweilzeitstrecke  $L_2 = 30$  m erfolgt die Reaktion mit Glyoxal bei einer für die Flussrate charakteristischen Verweilzeit ( $\tau_2$ ). Die Summe aus den beiden Verweilzeiten ergibt die Gesamtverweilzeit ( $\tau_1 + \tau_2 = \tau_{\text{Total}}$ ). Der Druck im System wird über zwei Drucksensoren vor und hinter den Mischeinheiten bestimmt und während der Reaktion überwacht, um auf eventuell auftretende Verstopfungen reagieren zu können. Der Gesamtdruck in der Anlage darf 3 bar nicht überschreiten, da es hierdurch zu Beschädigungen der Pumpenventile kommen kann. Im Fall eines Überdrucks (Druckanzeige in der MiMiLe-Software) sind die Pumpen unmittelbar durch Betätigung des „Stopp“-Feldes in der Pumpensoftware zu stoppen. Um Druckspitzen durch Verstopfung bzw. Ausfällung zu vermeiden, ist die Reaktion zu Beginn für eine

festgelegte Zeit (durch Assistenten vorgegeben) ausschließlich mit den Komponenten Butylamin + (Formaldehyd + Essigsäure) zu fahren. Die Bildung eines Feststoffes beim Anfahren der Anlage tritt im zweiten T-Mischer an der Stelle auf, wo Glyoxal mit den anderen Reaktionskomponenten in Kontakt kommt. Zu diesem Zeitpunkt kann es durch unvollständige Abreaktion des Butylamins mit der Aldehydkomponente zur Bildung eines weißen Feststoffes bei der Reaktion von Glyoxal und Überschüssen von Butylamin kommen.

In Tabelle 1 sind die Stoffdaten zur Direktsynthese dargestellt.

**Tab. 1: Stoffmenge, Volumen und Konzentration der Ausgangsstoffe sowie des Reaktionsprodukts**

Edukt	n [mol]	V [mL]	c [mol/L]
Butylamin	1,0	100,0	10,0
Glyoxal	0,5	57,5	8,7
<b>Mischung:</b>		71,8	
Formaldehyd	0,5		7,0
CH <sub>3</sub> COOH	0,6		8,4
[C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> IM][OAc] <sup>a</sup>	0,5	256,3	2,0

\*: Volumen in der Gesamtmischung verhält sich additiv; bei der Reaktion entstehen zusätzlich 1,5 mol (= 27 mL) H<sub>2</sub>O; a: 100 % Ausbeute

## 5 Versuchsauswertung

Die Ergebnisse und Berechnungen sind tabellarisch in folgender Form darzustellen; eine Beispielrechnung der Ergebnisse ist dem Protokoll beizufügen:

**Tab. 2: Ergebnisdarstellung**

Nr.	VZS		Flussrate				VZ		p <sub>1</sub> -p <sub>2</sub> [bar]	A <sup>d</sup> [%]	RZA [kg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	K [kg d <sup>-1</sup> ]
	[m]		[mL/min]				[min]					
	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	1 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>	3 <sup>c</sup>	Total	τ <sub>1</sub>	τ <sub>Total</sub> *				
1						0,4						
2						0,8						
3						1,0						
4						2,0						

a: Formaldehyd + Essigsäure; b: Butylamin; c: Glyoxal; d: bestimmt mittels HPLC; \*: τ<sub>Total</sub> = τ<sub>1</sub> + τ<sub>2</sub>

Die hydrodynamische Verweilzeit (τ<sub>hydr</sub>) ist nach folgender Formel zu berechnen:

$$\tau_{\text{hydr}} = \frac{V}{\dot{V}}$$

Darin ist:  $\dot{V}$  die Flussrate der Reaktanten [m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>]; V ist das innere Volumen der Schläuche der Länge L mit dem Durchmesser = 1.016 x 10<sup>-3</sup> m [m<sup>3</sup>]; weiterhin wird benötigt: A = π · r<sup>2</sup> mit: A: Schlauchquerschnitt [m<sup>2</sup>]; r: Schlauchradius [m]

Die Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der mittleren Verweilzeit ist grafisch darzustellen und zu diskutieren. Die Raum-Zeit-Ausbeute als reaktionstechnische Größe beschreibt das Verhältnis von Massenstrom an Schlüsselkomponente zu Reaktorvolumen. Zur Berechnung der Raum-Zeit-Ausbeute dient folgende Formel:

$$\text{RZA}[\text{kg L}^{-1}\text{h}^{-1}] = \frac{\text{Masse}}{\text{Reaktorvolumen} \cdot \text{Zeit}} = \frac{m}{V \cdot t} = \frac{\dot{m}}{V}$$

Darin sind: m: die Masse [kg] der gebildeten IL bezogen auf die ermittelte Ausbeute bei gegebener Flussrate; V: Reaktorvolumen [L]; t: Zeit [h]. Weiterhin werden benötigt: molare Masse  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]$ :  $M = 240,15 \text{ g mol}^{-1}$ ; Konzentration  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]$  bei 100 % Ausbeute:  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$

Die Kapazität wird nach folgender Formel berechnet:

$$K[\text{kgd}^{-1}] = \frac{\text{Masse}}{\text{Zeit}} = \frac{m}{t} = \dot{m}$$

Darin sind: m: die Masse in [kg] der gebildeten IL bezogen auf die ermittelte Ausbeute bei gegebener Flussrate; t: Zeit [d]

Die erhaltenen Werte für RZA und K in Abhängigkeit von der Verweilzeit  $\tau_{\text{Total}}$  und der Reaktionsausbeute sind zu diskutieren. Zur Berechnung der Ausbeute an Reaktionsprodukt in der Reaktionsmischung bei gegebener Flussrate erhalten Sie nach dem Praktikumsversuch Werte für die Peakflächen im HPLC-Chromatogramm, aus denen die Ausbeuten mittels der Geradengleichung aus Abbildung 7 bestimmt werden.

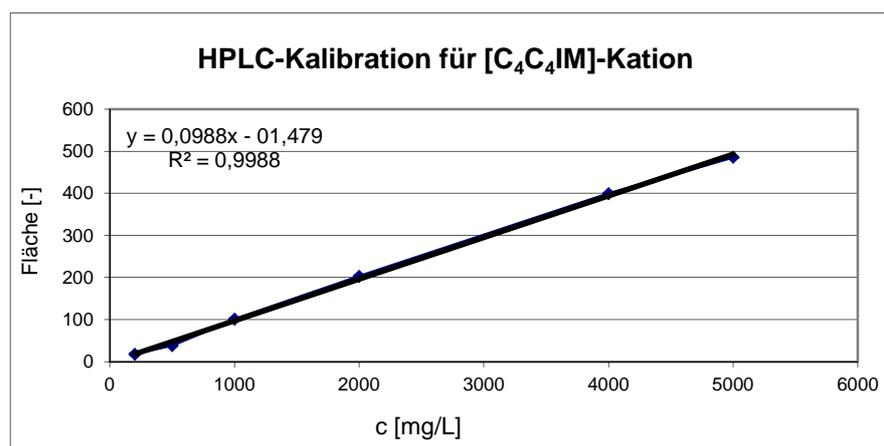


Abb. 7: Kalibrationsgerade des  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}]\text{Br}$ -Standard ( $5000\text{-}200 \text{ mg L}^{-1} [\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}]^+$ )

Tab. 3: Peakflächen und Massenkonzentration aus Kalibration

Nr.	$c ([\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}]^+) [\text{mg L}^{-1}]$	$c ([\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}]^+) [\text{mol L}^{-1}]$	Fläche Chromatogramm
1	200	0,0011	18,25
2	500	0,0027	38,65
3	1000	0,0055	101,00
4	2000	0,0110	203,30
5	4000	0,0220	399,50
6 (SL)	5000	0,0275	485,30

SL = Stammlösung

## 6 Literatur

- 1 P. Wasserscheid, W. Keim, *Angewandte Chemie*, 200, 112, 3930.
- 2 A. G. Böwing, A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemie Ingenieur Technik*, 2005, 77, 1430.
- 3 P. Wasserscheid, *Chemie in unserer Zeit*, 2003, 1, 56.
- 4 Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. H. Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. J. Dyson, *Inorganic Chemistry*, 2006, 45, 10407.
- 5 T. Devarajan, S. Higashiya, C. Dangler, M. Rane-Fondacaro, J. Snyder, P. Haldar, *Electrochemical Communications*, 2009, 11, 680.
- 6 P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorganic Chemistry*, 1996, 35, 1168.
- 7 C. Hilgers, M. Uerdingen, M. Wagner, P. Wasserscheid, E. Schlücker: Prozess- bzw. Arbeitsmaschine mit ionischer Flüssigkeit als Betriebsflüssigkeit. Patent WO 2006087333 A1 20060824, **2006**.
- 8 Air Products, Patent US 20040206241, **2005**.
- 9 A. Stark, M. Ajam, M. Green, H. G. Raubenheimer, A. Ranwell, B. Ondruschka, *Advanced Synthesis Catalysis*, 2006, 348, 1934.
- 10 B. Radziszewski, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1882, 15, 1493.
- 11 J. Zimmermann, B. Ondruschka, A. Stark, *Organic Process Research & Development*, 2010, 14, 1102.
- 12 O. Wörz, *Chemie in unserer Zeit*, 2000, 34, Nr. 1, 24.
- 13 K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, *Angewandte Chemie*, 2004, 116, 410.
- 14 E. Klemm, M. Rudek, G. Markowz, R. Schütte, R., Mikroverfahrenstechnik, in Winnacker-Küchler, *Chemische Technik, Prozesse und Produkte*, Bd. 2, Wiley-VCH, Weinheim 2004, 767.
- 15 M. Struempel, B. Ondruschka, R. Daute, A. Stark, *Green Chemistry*, 2008, 10, 41.
- 16 V. Hessel, P. Löb, H. Löwe, *Chimica Oggi – Chemistry Today*, 2004, 5, 10.
- 17 M. A. Gonzalez, J. T. Ciszewski, *Organic Process Research Development*, 2009, 13, 64.
- 18 D. A. Waterkamp, J. Thöming, M. Heiland, J. C. Sauvageau, M. Schlüter, T. Beyersdorff, *Chemie Ingenieur Technik*, 2007, 79, 1482.
- 19 D. A. Waterkamp, M. Heiland, M. Schlüter, J. C. Sauvageau, T. Beyersdorff, J. Thöming, *Green Chemistry*, 2007, 9, 1084.

## A Bemerkungen für den Assistenten

Tab. 4: Ergebnisdarstellung

VZS		Flussrate				VZ		$\Delta p$	A	RZA	K
[m]		[mL min <sup>-1</sup> ]				[min]		[bar]	[%] <sup>d</sup>	[kg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ]
L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	1 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>	3 <sup>c</sup>	Gesamt	$\tau_1$	$\tau_{\text{Gesamt}}^e$				
7	30	0,13	0,18	0,10	<b>0,40</b>	18,31	73,16	0,39	91	0,35	0,25
7	30	0,25	0,35	0,20	<b>0,80</b>	9,46	37,50	0,45	74	0,56	0,40
7	30	0,31	0,44	0,25	<b>1,00</b>	7,57	31,89	0,60	50	0,58	0,33
7	30	0,60	0,90	0,50	<b>2,00</b>	3,78	15,94	1,50	20	0,46	0,27

a: Formaldehyd + Essigsäure; b: Butylamin; c: Glyoxal; d: bestimmt mittels HPLC; \*:  $\tau_{\text{Total}} = \tau_1 + \tau_2$

Nach dem die Reaktion für eine Zeit x (ca. 20 min) nach Ablauf der Gesamtverweilzeit stationär betrieben wurde, wird eine Probe der gesammelten Reaktionsmischung gezogen. Der Probe werden 250  $\mu\text{L}$  entnommen und in 25 mL Eluentgemisch (siehe Daten HPLC) gelöst und in die HPLC injiziert. Bei quantitativer Ausbeute an Produkt (entspricht 2 mol L<sup>-1</sup>) kann die Probe maximal:

$$n_{\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}} = c_{\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}} \cdot V_{\text{Probe}} = 2 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,00025 \text{ L} = 0,0005 \text{ mol}$$

enthalten. In 25 ml Eluentmischung entspricht das einer Konzentration an Kation  $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}]^+$  von:

$$\frac{n_{\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}}}{V_{\text{Eluent}}} = c_{\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}} = \frac{0,0005 \text{ mol}}{0,025 \text{ L}} = 0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ bzw.}$$

$$c_{\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}} = \frac{n_{\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}} \cdot M_{\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}}}{V_{\text{Eluent}}} = \frac{0,0005 \text{ mol} \cdot 181,3 \text{ g mol}^{-1} \cdot 10^3}{0,025 \text{ L}} = 3626 \text{ mg L}^{-1}$$

entsprechend einer Peakfläche im HPLC-Chromatogram von ca. 350 (siehe Abb. 7 und Tab. 3).

Untere Tabelle zeigt die resultierenden Flächen im HPLC-Chromatogramm sowie die berechnete Ausbeute für die jeweils eingestellte Gesamtflussrate, die mittels der Geradengleichung aus Abbildung 7 errechnet wurden.

**Tab. 5: HPLC-Auswertung**

Nr.	Flussrate Gesamt [mL min <sup>-1</sup> ]	Ausbeute [%]	Fläche HPLC
1	0,4	84	300
2	0,8	69	240
3	1,0	52	180
4	2,0	29	100

#### Berechnung Ausbeute [%] (Beispielrechnung):

Peakfläche = 300

$$y = 0,0988085x - 1,4779948$$

$$x = \frac{300}{0,0988085} - 1,4779948 = 3034,6 \text{ mgL}^{-1}$$

Ausbeute [%]:

$$\frac{3034,6 \text{ mgL}^{-1}}{3626,0 \text{ mgL}^{-1}} \cdot 100 \approx 84\%$$

#### Berechnung der RZA (Beispielrechnung):

Flussrate:  $0,4 \text{ ml min}^{-1} = 0,024 \text{ L h}^{-1}$ ; Ausbeute: 84 %;  $M_{[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]} = 240,35 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $c_{[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]} = 2 \text{ mol L}^{-1}$

#### Massefluss [Kg h<sup>-1</sup>]:

$$\dot{m} = c_{\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}} \cdot M_{\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}} \cdot \dot{V}_{\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}} = 2 \text{ mol L}^{-1} \cdot 240,35 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,024 \text{ L h}^{-1} \cdot 10^{-3} = 0,0115 \text{ kg h}^{-1}$$

Bezogen auf die Ausbeute ergibt sich:

$$\dot{m}_{\text{real}} = 0,0115 \text{ kg h}^{-1} \cdot \frac{84}{100} = 0,0099 \text{ kg h}^{-1}$$

Das Anlagevolumen in [L] berechnet sich zu:

$$V_{[L]} = A \cdot L = \pi \cdot r^2 \cdot L = 3,141 \cdot (0,508 \cdot 10^{-3})^2 \text{ m} \cdot 30 \text{ m} \cdot 10^3 = 0,0243 \text{ L}$$

mit: innerer Schlauchdurchmesser  $d = 1,016 \times 10^{-3} \text{ m} \rightarrow r = 0,508 \times 10^{-3} \text{ m}$ ; Länge Schlauch = 30 m

Daraus ergibt sich die Raum-Zeit-Ausbeute RZA zu:

$$\text{RZA} = \frac{\dot{m}}{V} = \frac{0,0099 \text{ kgh}^{-1}}{0,0243 \text{ L}} = 0,40 \text{ kgL}^{-1}\text{h}^{-1}$$

**Berechnung K (Beispielrechnung):**

$$K = \frac{\dot{m}}{t} = 0,0099 \text{ kgh}^{-1} \cdot 24 = 0,24 \text{ kgd}^{-1}$$



seit 1558



### Versuchsanleitung:

## Bildung von Eisenthiocyanat in T-förmigen Mikromischern/Mikroreaktoren

gefördert vom Fonds der Chemischen Industrie (FCI) sowie der Stiftung für  
Technologie, Innovation und Forschung Thüringen (STIFT)



## 1 Einleitung (chemisch-technischer Bezug)

Definition: *“Unter Mikroreaktoren werden dreidimensionale Strukturen verstanden, in denen chemische Umsetzungen durchgeführt werden können und die durch geeignete Verfahren der Mikrotechnik in fester Matrix erzeugt werden“* (DECHEMA, 1995).“

Mikrostrukturierte Reaktoren haben in den letzten Jahren in der kontinuierlichen chemischen Verfahrenstechnik stark an Bedeutung gewonnen.<sup>[1]</sup> Die kleinen Skalen der dreidimensionalen Reaktionsräume im Submillimeter- bis Mikrometerbereich eröffnen Eigenschaftsverbesserungen in der Reaktionsführung bezüglich Produktausbeute, Selektivität und Produktqualität (Prozessintensivierung) vieler chemischer Prozesse wie Flüssigphasen-, Gasphasen- und Gas-Flüssigphasen-Reaktionen. Verschiedene Firmen (Merck KGaA, Clariant AG, Degussa AG etc.) betreiben seit einiger Zeit mikroverfahrenstechnische Pilotanlagen, die mit Kapazitäten von einer Jahrestonne gefahren werden (z.B. metallorganische Reaktionen, Herstellung von Azo-Pigmenten, heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen etc.). Das schnelle und effiziente Mischen (kurze Mischzeiten) der zugeführten Reaktanten im mikroskopischen Skalenbereich (Mikrovermischung) in Verbindung mit einer exakt auf die jeweilige Reaktion abgestimmten Verweilzeit ist die Voraussetzung für den quantitativen Ablauf chemischer Reaktionen bzw. Teilreaktionen, die durch Stoffübergänge determiniert sind. In einem Mikrokanal lassen sich die Stoffströme sehr präzise führen und Verweilzeiten können exakt eingestellt werden. Die Mischzeiten in Mikrokanälen liegen aufgrund der geringen Kanal-Abmessungen im Sekunden- bis Millisekunden-Bereich.<sup>[1]</sup>

Effiziente Reaktionsführung hinsichtlich Produktausbeute und Selektivität wird dann erreicht, wenn die Zeitskala der Reaktion ( $\tau_R$ ) gleich oder größer der Zeitskala der Vermischung (Diffusionszeit,  $\tau_D$ ) ist. In diesen Fällen kommt es nicht zu einer Maskierung der Reaktion durch Transportprozesse (Mischungsmaskierung)<sup>[2]</sup>, weil die Reaktanten genug Zeit haben sich auf molekularer Ebene zu vermischen bevor die chemische Reaktion abgeschlossen ist. In diesem Zusammenhang ist es unabdingbar die Kinetik (Mikro-, Makrokinetik) der betrachteten Reaktion und möglicher Teilreaktionen zu kennen. Neben der Kenntnis zur Mischcharakteristik ist es aber ebenso wichtig möglichst hohe Durchsätze und Masseflüsse bei tolerierbaren Druckverlusten zu realisieren.<sup>[3]</sup> Die verbesserten Eigenschaften mikrostrukturierter Apparaturen werden durch folgende Parameter bestimmt, die beim Übergang von der Makro- zur Mikroskala an Relevanz gewinnen (Skalierungseffekte).

Dazu zählen:

- das günstige Oberfläche-Volumen-Verhältnis (surface-volume-ratio)<sup>[1;4]</sup> (Mikroreaktor: 10000-50000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>; herkömmlicher Reaktor: 100-1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) → Erhöhung der Phasengrenzfläche bei mehrphasigen Reaktionen und einphasigen flüssig-flüssig-Reaktionen.
- der gesteigerte Wärmetransport (hohe Wärmeübergangskoeffizienten, Möglichkeiten der isothermen Reaktionsführung bei stark exothermen Reaktionen, Vermeidung der Bildung von hot-spots, Quenchen von Radikalkettenreaktionen etc.).<sup>[1;4]</sup>
- die engere Verweilzeitverteilung der Laminarströmung (Übergang der (breiten) parabolischen Geschwindigkeits-Verteilung zur engen Verteilung einer Pfropfenströmung in Mikroreaktoren aufgrund der radialen Diffusion/Quervermischung).<sup>[5,S.767]</sup>

Wie oben erwähnt ist, die Laminarströmung (aufgrund der gegenüber den Reibungskräften (Haftreibung an Reaktorwänden) geringen Trägheitskräfte) die vorherrschende Strömungsform in Mikroreaktoren.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen passiven und aktiven Mikromischern: Bei ersteren beruht der Mischeffekt bei niedrigen Reynolds-Zahlen ( $Re < 100$ ) einzig auf dem durch eine Druckdifferenz hervorgerufenen Energieeintrag (Diffusionsmischen der laminar fließenden Spezies in Querrichtung des Mischkanals). Bei höheren Re-Zahlen (ca.  $Re > 100$ ) gewinnt ab einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit ein konvektiver Strömungsanteil an Gewicht. Dieser wird durch Sekundärströmungen (Wirbel) erzeugt, die sich an geometrischen Umlenkungen bilden können (siehe Abschnitt 3). Zu den passiven Mixern gehören sowohl die hier verwendeten T-Mischer, als auch Y-Mischer sowie die so genannten Multilaminationsmischer (z.B. Interdigitalmischer). Bei aktiven Mikromischen wird der Energieeintrag (konvektiv-diffusiver Mischeffekt) zusätzlich durch spezielle Kanalführungen (z.B. zick-zack-Führung), spezielle Einbauten (z.B. Wandriefen), split-recombine-Mechanismen oder andere überlagerte Effekte (z.B. Ultraschall-Wellen, zusätzliche Rührorgane, schwingende Membranen etc.) verstärkt. Detaillierte Darstellung der verschiedenen Mischertypen in <sup>[2,5.S. 777f]</sup>

**Stichwörter:** Mikroreaktor, Mikrofluidik, Prozessintensivierung, Strömungsregime, Kontinuumsannahme, Druckverlust, Einlaufeffekte.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Mikrofluidik

Da mikroverfahrenstechnische Komponenten fast ausschließlich kontinuierlich betrieben werden, besitzt die Mikrofluidik hier eine grundlegende Bedeutung. Allerdings wird die Diskussion über die Generalisierbarkeit der gemessenen mikrofluidischen Phänomene kontrovers geführt.<sup>[6]</sup> Das liegt zum Teil daran, dass die zu untersuchenden Größen schwer zugänglich sind.

Der Prozess der Makro- und Mikrovermischung als Voraussetzung für den vollständigen Ablauf einer durch den Stoffübergang determinierten homogenen chemischen Reaktion bewirkt den Ausgleich von Gradienten (z.B. Temperatur, Konzentration etc.) zweier oder mehrerer Edukte und die Transferierung der Eigenschaftsunterschiede auf kleinste molekulare Skalen. Die Vorgänge, die zum Abbau der Gradienten führen sind auf makroskopischer Ebene die Konvektion und auf mikroskopischer Ebene die temperaturabhängige Brownsche Molekularbewegung – Diffusion.

Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren werden bei kleinen Re-Zahlen allein durch Diffusionsvorgänge an den Grenzschichten (idealerweise monomolekulare Grenzschichten) der laminar fließenden Mischspezies limitiert (1. Ficksches Diffusionsgesetz).

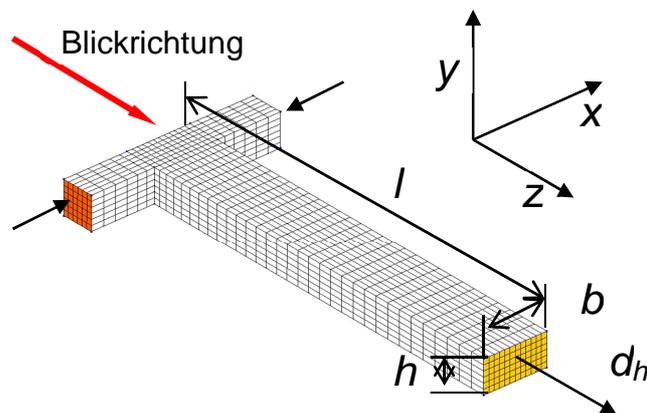
Die molekularen Diffusionskoeffizienten betragen:

- $D_M = 10^{-4}$ - $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  für Gase
- $D_M = 10^{-8}$ - $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  für Flüssigkeiten
- $D_M = 10^{-9}$ - $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  für kleine Partikel in Flüssigkeiten und
- $D_M = 10^{-14}$ - $10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  für Feststoffe

In den Mischkanälen mikrostrukturierter Apparaturen mit Verweilzeiten im Sekunden- bzw. Millisekunden-Bereich und geringer Viskosität der Reaktanten spielt bei der Betrachtung der Diffusion nur der radiale Anteil eine Rolle, weil unter diesen Bedingungen praktisch keine (axiale) Rückvermischung auftritt.

Untersuchungen an T-förmigen Mikromischern (Abmessungen: 100 bis 1600  $\mu\text{m}$  Breite und 50 bis 300  $\mu\text{m}$  Tiefe) zeigen aber je nach Strömungsgeschwindigkeit ein unterschiedliches Verhalten der Laminarströmung beim Zusammentreffen der beiden Einlassströme. Die Erkenntnisse zur Mikrofluidik in Mikrostrukturreaktoren basieren neben den Techniken der  $\mu\text{-PIV}$  (*particle image velocimetry*) und  $\mu\text{-LIF}$  (*light induced fluorescence*) auf numerischen Verfahren, den so genannten *CFD-Simulationen* (*computational fluid dynamics*).

Die untere Abbildung zeigt eine schematische Darstellung eines T-Mischers.



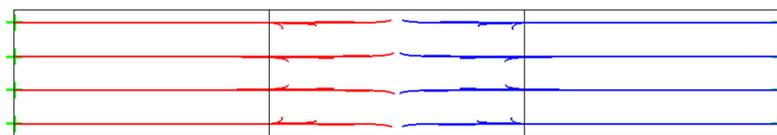
**Abb.1: Schema eines T-Mischers**

Zur Charakterisierung und zum Vergleich unterschiedlicher Mikromischer dienen folgende Kriterien:

- Strömungsverhalten, gekennzeichnet durch die Reynoldszahl,
- Energie-Dissipation, gekennzeichnet durch den Druckverlust und
- Effektivität der Mischung, gekennzeichnet durch Mischzeit und Mischqualität (Mischgüte bzw. Segregation).

So konnten in Abhängigkeit von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit bei T-Mischern drei charakteristische Strömungsbereiche unterschieden werden. <sup>[6,7,8]</sup>

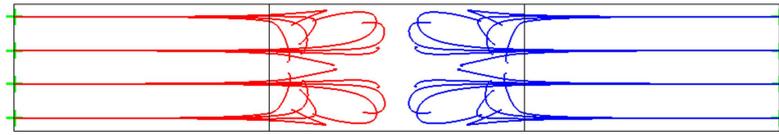
Im ersten Bereich mit Re-Zahlen von  $0 < \text{Re} < 10$  gibt es eine reine gerade und gerichtete Laminarströmung. Beide Ströme fließen nebeneinander durch den Mischkanal, sind segregiert und eine Vermischung findet nicht statt. Der Stofftransport erfolgt ausschließlich durch Diffusion. Damit ein Stofftransport stattfinden soll, müssten beide Ströme im Idealfall als monomolekulare Schichten vorhanden sein. Siehe dazu Abb.2.



**Abb.2: Strömungslinien im Mischkanal (Mitte) bei reiner Laminarströmung  $\text{Re} < 10$**

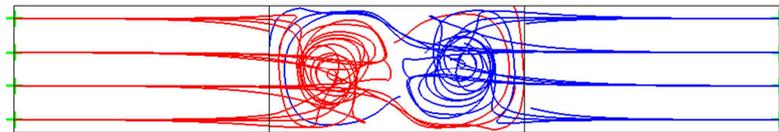
Im zweiten Bereich mit Re-Zahlen von  $10 < \text{Re} < 120$  (150), dem sog. *Vortex-Bereich* bildet sich aufgrund durch Fliehkräfte ausgelösten Instabilitäten eine Sekundärströmung in Form eines Doppelwirbels aus. Auch in diesem Bereich dominiert der Diffusionsprozess. Allerdings ist der Mischprozess intensiviert, da die Kontaktfläche im Bereich der Wirbel durch die Verwirbelung wesentlich größer geworden ist. Im weiteren Verlauf bildet sich im

Kanal infolge der Dämpfung der Wirbel durch die Viskositätskräfte wieder die bekannte Schichtenströmung aus. Siehe dazu Abb. 3.



**Abb.3: Strömungslinien im Mischkanal (Mitte) im Bereich der Vortex-Strömung  $Re > 10$  (bis 120/150)**

Im dritten Bereich mit  $Re$ -Zahlen von  $120$  ( $150$ )  $< Re < 300$ , dem sog. *Engulfment-Bereich* löst sich die Symmetrie der Wirbel wieder auf, es gelangen Fluidelemente in die jeweils gegenüberliegende Hälfte des Mischkanals. Anstelle der Diffusion überwiegt jetzt die Konvektion. Das führt zu einer Intensivierung des Mischprozesses, der Grad der Segregation nimmt ab, die Mischgüte nimmt zu. Beides sind Voraussetzungen für die Intensivierung einer homogenen Flüssig-Flüssig-Reaktion, die durch den Stofftransport gekennzeichnet ist. Siehe dazu Abb.4.



**Abb.4: Strömungslinien im Mischkanal (Mitte) im Bereich der Engulfment-Strömung  $120 < Re < 300$**

Oberhalb des Bereiches  $Re > 300$ , zum Teil schon ab  $200 - 240$ , kommt es zu Instabilitäten, dem sog. „Flackern“ der Strömung. Optisch tritt eine völlig homogene Vermischung auf. Der Einfluss dieser Strömungsform auf chemische Reaktion muss fallweise untersucht werden. Die genannten Strömungsbereiche treten auch bei anderen Formen von mikrostrukturierten Apparaten auf.

Die Grenzen für die  $Re$ -Zahlen können jedoch variieren bzw. können Instationaritäten teilweise schon vor dem eigentlichen Engulfment-Bereich auftreten. Ebenso kann je nach Geometrie der verwendeten T-Mischer sich das Engulfment-Regime erst bei höheren  $Re$ -Zahlen, als hier dargestellt, ausbilden. Insbesondere gilt das für die Gestaltung des Mischeinlasskanals: T-Form, winklig etc., da an dieser Stelle bewusst eine Störung (Wirbel) der Strömung erzeugt wird, um die Diffusionswege der Fluide zu verringern.

Das für eine laminare Strömung charakteristische parabolische Strömungsprofil bildet sich in der Regel bereits nach einer Einlaufzone von:

(1)

Die dimensionslose Reynolds-Zahl  $Re$  ist bekanntlich wie folgt definiert:

$$\text{---} \quad (2)$$

mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit

$$\text{---} \quad (3)$$

und dem hydrodynamischen Durchmesser  $d_h$ , der für einen rechteckigen Kanal

$$d_h = \frac{4A}{U} = \frac{4(b \cdot h)}{2(b+h)} \quad (4)$$

beträgt. Neben der Strömungsform ist die dissipierte Energie  $\varepsilon$  eine weitere charakteristische Größe

für den Mischprozess. Sie ist definiert als: <sup>[9]</sup>

$$\varepsilon = \frac{\Delta p \cdot \dot{V}}{m_K} = \frac{\Delta p \cdot w}{\rho \cdot l_K} \quad (5)$$

Je größer der Energieeintrag ist, umso besser ist der Mischeffekt. Begrenzt wird dieser Wert allerdings vom maximal zulässigen Druck für das Mischsystem. Ist die effektive Mischlänge nicht bestimmbar, können für die Abschätzung des Energieeintrages auch die Kanallänge und die Masse des Fluidinhaltes im Kanal in die Gleichung (5) eingesetzt werden. Während gut gerührte Kessel einen Energieeintrag von typischerweise 10 W kg<sup>-1</sup> aufweisen, kann dieser in Mikroreaktoren mehrere 1000 W kg<sup>-1</sup> betragen. <sup>[10]</sup>

Über den Druckverlust  $\Delta p$  wird die Mischerleistung in Analogie zur Rührerleistung berechnet zu:

$$P = \Delta p \cdot \dot{V} \quad (6)$$

Zur Berechnung des theoretischen Druckverlustes kann für die in einem Mischkanal herrschende Laminarströmung auf der Grundlage des Hagen-Poiseuill'schen Gesetzes die folgende auch für die Rohrströmung geltende Gleichung angewendet werden: <sup>[11]</sup>

$$\Delta p = \frac{\rho \cdot w^2}{2} = \left( \lambda_R \frac{l_K}{d_h} + \zeta \right) \text{ mit } \lambda_R = \frac{56}{\text{Re}} \quad (7)$$

Da aber der Einzelwiderstand  $\zeta$  nicht bekannt ist und der theoretische Rohrreibungsfaktor  $\lambda_R$  in der Praxis nicht dem realen Rohrreibungsfaktor entspricht, wird von Chen <sup>[12]</sup> auf der Grundlage experimenteller Untersuchungen folgende Druckverlustgleichung empfohlen:

$$\Delta p = K \frac{\rho \cdot w_K^2}{2} \quad (8)$$

mit dem Druckverlustkoeffizienten  $K = 1,5$  als Summe für Eintritts- und Austrittsdruckverlustkoeffizienten (1,0 + 0,5).

## 2.2 Verweilzeit-, Mischzeitverhalten

Die Mischeffizienz respektive die Leistung eines (mikrostrukturierten) Bauteils (Mikromischer) werden vorwiegend durch das Mischzeitverhalten und die Verweilzeitverteilung des Bauteils bestimmt. Das mikrostrukturierte Mischelement bzw. der Reaktor enthält zwei Abschnitte. Der erste, die T- bzw. Y-förmige Verbindung, ist die Kontakteinheit für die zu mischenden Fluide. Der zweite, der eigentliche Mischkanal, dient dem Mischvorgang bzw. der chemischen Reaktion. Den Stoffaustausch (Reaktion) im Mischkanal bestimmen wie bereits beschrieben die zwei Transportmechanismen:

- der konvektive Stofftransport entlang den Stromlinien unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit und
- der diffusive Stofftransport durch molekulare Diffusion in radialer Richtung (Querströmung).

Im Gegensatz zu den Apparaten im cm-Maßstab, bei denen die molekulare Diffusion in der Regel vernachlässigt wird, ist dieses in den mikrostrukturierten Apparaten nicht mehr generell zulässig und muss überprüft werden. Für den gekoppelten Stofftransport spielen zwei Zeiten, in der Literatur auch Zeitkonstanten genannt, eine Rolle, zum einen die mittlere Verweilzeit  $\tau_v$ , auch hydrodynamische Verweilzeit genannt, und zum anderen die diffusive Mischzeit  $\tau_D$ , auch Zeitkonstante der Diffusion genannt. Die mittlere Verweilzeit  $\tau_v$  ist der Quotient aus der Kanallänge  $l_K$  und der mittleren Geschwindigkeit  $w_m$  der Fluide im Mischkanal:

$$\tau_v = \frac{l_K}{w_m} \quad (9)$$

Mit kürzer werdenden Kanallängen und höheren Geschwindigkeiten, gekennzeichnet durch die Reynolds-Zahl, sinkt diese Zeit. Die diffusive Mischzeit  $\tau_D$  ergibt sich aus der Einsteinformel. Danach ist das mittlere Verschiebungsquadrat  $x^2$  der diffusiven Weglänge  $x$  bei laminarer geschichteter Strömung:

$$x^2 = 2 \cdot D_M \cdot \tau_D \quad (10)$$

mit dem molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_M$ . Bei einem binären Gemisch mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 muss das Molekül die Hälfte der Mischkanalbreite  $b$  überwinden. Daraus ergibt sich die diffusive Mischzeit  $\tau_D$  zu:

$$\tau_D = \frac{(b/2)^2}{2D_M} \quad (11)$$

Die nachfolgende Tabelle zeigt einige charakteristische diffusive Mischzeiten  $\tau_D$  für Flüssigkeiten und Gase in Abhängigkeit von Kanaldurchmessern.

**Tab. 1 Charakteristische Diffusionszeiten  $\tau_D$  für Flüssigkeiten und Gase in Abhängigkeit von Kanaldurchmessern** <sup>[5,S.768]</sup>

Kanaldurchmesser $d_h$ [ $\mu\text{m}$ ]	Charakteristische Diffusionszeiten [s] für Gase ( $D_M=10^{-5}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	Charakteristische Diffusionszeiten [s] für Flüssigkeiten ( $D_M=10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )
2000	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^2$
1000	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^2$
500	$3,125 \cdot 10^{-3}$	31,25
200	$5,0 \cdot 10^{-4}$	5,0
100	$1,25 \cdot 10^{-4}$	1,25
50	$3,125 \cdot 10^{-5}$	0,3125
20	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,05

Eine qualitative Aussage zu den beiden sich überlagernden Vorgängen des Stofftransports kann mittels des Dispersionsmodells von Taylor erfolgen. Es berücksichtigt insbesondere das Verweilzeitverhalten der Fluide im Mischkanal (Pfropfenströmung, Rückvermischung in axialer Richtung...). Kennzeichnende Größen sind die Fourier-Zahl  $Fo$  und die Bodenstein-Zahl  $Bo$  bzw. die Peclet-Zahl  $Pe$  als reziproke Bodensteinzahl.

Die Fourier-Zahl  $Fo$  ist der Quotient zweier Zeitkonstanten, der mittleren Verweilzeit  $\tau_v$  und der diffusiven Mischzeit  $\tau_D$  in radialer Richtung.

$$Fo = \frac{\tau_V}{\tau_D} \quad (12)$$

Sie ist ein Maß für die Intensität der radialen molekularen Diffusion und damit der Quervermischung im Mischkanal und liefert streng genommen nur bei Laminarströmung diesbezüglich eine Aussage.

Die Bodenstein-Zahl  $Bo$  berücksichtigt das Verweilzeitverhalten und damit den konvektiven Stofftransport. Sie ist definiert als das Verhältnis zwischen der mittleren Verweilzeit  $\tau_F$  und der axialen Dispersionszeit  $\tau_{ax} = \tau_D = l_m^2/D_{ax}$ . Nach Einführung der Kennzahlen  $Re$ - und  $Sc$ -Zahlen erhält man für die Bodenstein-Zahl

$$Bo = \frac{l_K \cdot w}{D_{ax}} \quad (13)$$

$D_{ax}$  ist der axiale Vermischungs- bzw. Dispersionskoeffizient (Dispersionsmodell des Verweilzeitverhaltens realer Systeme). Er hat die gleiche Dimension wie der molekulare Diffusionskoeffizient, kann aber viel größer sein als dieser. Zwischen beiden Kenngrößen besteht folgender Zusammenhang:

$$Bo = 48 \cdot \frac{\tau_V}{\tau_{ax}} \approx 50 \cdot Fo \quad (14)$$

Ist die Fourier-Zahl  $Fo < 1$ , bzw.  $Bo < 50$ , so hat der diffusive Mischvorgang im Kanal keinen großen Einfluss auf den Mischvorgang, da die molekulare Diffusion in radialer Richtung zu langsam verläuft. Es dominiert der konvektive Stofftransport mit signifikanter axialer Rückvermischung. Auf molekularer Ebene ist Diffusion in letzter Konsequenz für die Vermischung im mikroskopischen Bereich verantwortlich. Der Dispersionskoeffizient  $D_{ax}$  kann nach Gleichung (13) berechnet werden. Die technische Konsequenz wären eine Reduzierung der Kanaldurchmesser, bzw. eine Verringerung der Schichtdicken der zu mischenden Fluide (Multilaminationsmischer) oder aber die Erhöhung der Austauschflächen durch Wirbelbildung.

Ist die Fourier-Zahl  $Fo > 1$ , bzw.  $Bo > 50$ , entspricht das Strömungsprofil dem eines idealen Strömungsrohrs mit einer engen Verweilzeitverteilung, der Diffusionsvorgang dominiert. Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, dass für Gase infolge der sehr kleinen Diffusionszeiten ein enges Verweilzeitverhalten in der Regel in mikrostrukturierten Ausrüstungen immer gegeben ist. Für Flüssigkeiten müsste dieses überprüft werden!

Grundsätzlich aber gilt daher, dass für einen diffusiven Mischer ein kleinerer Querschnitt eines Kanals bei einer konstanten Mischerlänge die Voraussetzung zu einer Verbesserung der Mischqualität wegen der geringeren Diffusionslänge ist.

### 2.3 Mischqualität

Verweilzeit- und Mischzeitverhalten im Mischer ergeben vorrangig qualitativen Aussagen zur Bewertung der Mischqualität. Um auch eine quantitative Aussage und damit eine Bewertung und einen Vergleich verschiedener Mischer zu erhalten, verwendet man zur Charakterisierung des Mischzustandes eine statistische Kenngröße, die Mischqualität bzw. die Mischgüte. Sie ergibt eine quantitative Aussage des kompletten aus diffusivem und konvektivem Stoffaustausch resultierenden Mischvorgangs.

Für mikrostrukturierte Ausrüstungen wurde als gebräuchliches Maß der Mischqualität die Intensität der Segregation, der Segregationsindex nach Danckwerts, vorgeschlagen. Sie ist definiert als:

$$I = \frac{\sigma^2}{\sigma_{\max}^2} \text{ mit } \sigma^2 = \int (c_i - \bar{c}_i)^2, \sigma_{\max}^2 = \bar{c}_i (c_{i,\max} - \bar{c}_i) \quad (15)$$

Die Segregationsintensität  $I$  kann in einen Wert transformiert werden, der die Zustände zwischen 0 (vollständige Segregation, keinerlei Mischung) und 1 (komplette homogene Mischung) differiert und als Mischqualität (Mischgüte) wie folgt definiert ist:

$$\alpha = 1 - \sqrt{\frac{\sigma^2}{\sigma_{\max}^2}} \quad (16)$$

Der Zustand der kompletten Mischung wird in der Praxis nie erreicht, da es nur eine stochastische Homogenität gibt. Deswegen wird entsprechend der Definition der Mischgüte auch nie der Fall  $\alpha = 0$  erreicht.

Die Berechnung setzt allerdings voraus, dass genügend über den Querschnitt des Mischkanals verteilte Messpunkte zur Ermittlung der Konzentrationsverteilung der Mischung vorhanden sind. Das ist aber aus technischen Gründen in einem Mikrokanal nicht möglich. Die in der Literatur veröffentlichten Mischgütezahlen basieren ausschließlich auf mit Hilfe des CFD-Modells berechneten Konzentrationsverteilungen. Für den Praktikumsversuch wurde daher eine andere, aber durchaus aussagekräftige Methode zur Bestimmung der Mischgüte angewendet. Die Bestimmung der Mischgüte im oberseitig transparenten Mischkanal des T-förmigen Mikromischers erfolgt mit Hilfe eines videogekoppelten Stereomikroskops (Typ: Stemi 2000-C; Fa. Zeiss) und einer speziell entwickelten Software durch Ermittlung der Parameter *RGB-Farbwert* und *relatives Reaktionsvolumen* (Verhältnis des normierten sichtbaren Flächenanteils des gebildeten Eisenthiocyanats (gefärbte Pixel) zur normierten sichtbaren Gesamtausschnittsfläche (ungefärbte Pixel) des Mischkanals) für die gebildete wässrige, rote Eisenthiocyanat-Lösung ( $\text{FeSCN}_3$ ), in der Annahme, dass die Flächenanteile identisch mit den Volumina sind.

$$V_R = \frac{V_i}{V_B} = \frac{\text{Ist-Volumen}}{\text{Bezugsvolumen}} = \frac{A_i}{A_B} = \frac{\text{Ist-Oberfläche}}{\text{Bezugsoberfläche}} \quad (17)$$

Dazu wird die Kanalhintergrundfarbe als Referenz „angelernt“. Die Mischgüte errechnet sich somit zu:

$$M = 1 - V_R \quad (18)$$

Damit ist es möglich, die Mischqualität an jedem beliebigen Abschnitt des Mischkanals zu bestimmen, ohne die Verteilung über den Kanalquerschnitt zu kennen. Die Grenzfälle sind:

- $V_R = 0$  im Falle einer vollständigen Ausfüllung des Mischkanals mit  $\text{FeSCN}_3$ .
- $V_R = 1$  im Falle des Nicht-Vorhandenseins von  $\text{FeSCN}_3$  (vollständige Segregation) im Mischkanal.

Die Bestimmung der Mischqualität erfolgt nun auf der Basis der gemessenen Parameter Farbwert und relatives Reaktionsvolumen für die gebildete wässrige Eisenthiocyanat-Lösung ( $\text{FeSCN}_3$ ):

- Bestimmung des **Farbwerts** (Rot-, Grün-, Blauwert) der Eisenthiocyanat-Lösung in gewählten Abschnitten des Mischkanals (CCD-Ship 8 Bit/Kanal) durch Abgleich mit der zuvor „angelernten“ Kanal-Hintergrundfarbe des leeren Mischkanals
- Bestimmung des **Volumenanteils** (genauer: Flächenanteil) der farbigen Eisenthiocyanat-Lösung mittels Division durch ein zuvor festgelegtes Bezugsvolumen bzw. eine Bezugsfläche in dem gewählten Mischkanal-Abschnitt

Durch Auftragung der Werte des relativen Reaktionsvolumens über der Strömungsgeschwindigkeit respektive Reynolds-Zahl kann der Verlauf der Mischgüte entweder:

- für einen *bestimmten Kanal-Abschnitt bei unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit* oder
- für den *gesamten Mischkanal* (bzw. entsprechend der Anzahl der vermessenen Kanal-Abschnitte ein zusammenhängender oder getrennter Bereich) *bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit* dargestellt/verfolgt werden.

Im Gegensatz zur Mischgüte-Bestimmung auf der Basis des Segregationindex nach Dankwert, der die Standardabweichung einer Ist-Konzentration an örtlich verschiedenen Positionen eines Volumenelements auf die maximal mögliche Abweichung der Stoffkonzentration in diesem Volumenelement bezieht, kann mit dem hier eingesetzten Verfahren die *lokale* Mischgüte sowohl visuell als auch numerisch bestimmt werden.

### 3 Aufgabestellung

Es ist das Mischverhalten und die Mischeffizienz mikrostrukturierter Mischer am Beispiel eines T-Mikromischers mit (unterschiedlichen Abmessungen) zu untersuchen. Dafür sind für zwei Reaktoren unterschiedlicher Abmessungen für mindestens 5 Re-Zahlen zwischen 5 und 500 für die Bereiche der reinen Laminar-, der Vortex-, der Engulfment-Strömung und der instationären Strömung, die zugehörigen Flussraten, die Einlaufzonenlänge, der Druckverlust, die dissipierte Energie, die Mischerleistung, die mittlere Verweilzeit sowie die Mischgüte zu bestimmen. Die dafür am besten geeignete chemische Messmethode ist die Anwendung schneller chemischer Reaktionen. Im vorliegenden Falle dient zur Bestimmung der Effizienz der Mischung bei gleichzeitiger Visualisierung des Mischprozesses eine Farbreaktion mit Eisenthiocyanat entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



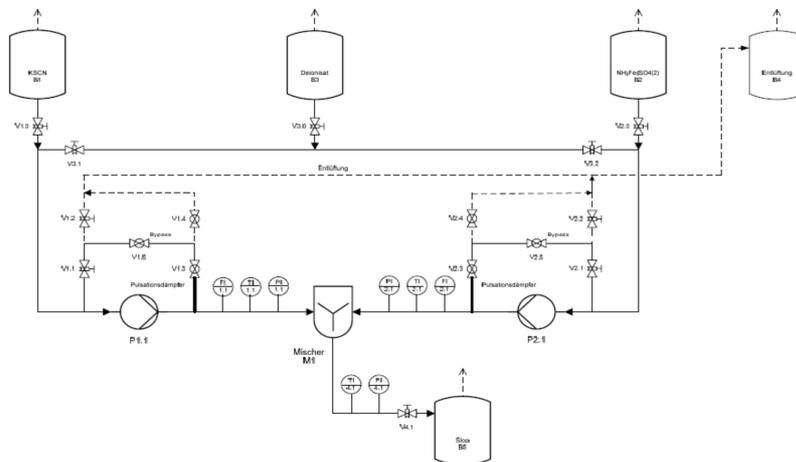
Der Konzentrationsverlauf des sich bildenden rotfarbenen Eisenthiocyanats ist über die Bestimmung des relativen Reaktionsvolumens zu verfolgen und auszuwerten. Dieser Verlauf ist für die Strömungsformen

- gerade Laminarströmung,
- Vortexströmung und
- Engulfmentströmung
- instationäre Strömung

experimentell zu bestimmen. Das Verweilzeit- und Mischzeitverhalten sowie die Mischqualität sind mittels der dimensionslosen Kennziffern Fo-Zahl und Mischgüte zu berechnen. Es ist an Hand der Ergebnisse einzuschätzen, ob bei dem verwendeten Mischer mit seiner vorgegeben Geometrie und den zu variierenden Strömungsbereichen der Laminarströmung die Länge der Mischstrecke ausreicht, um das geforderte Ziel einer vollständig homogenen Mischung zu erreichen und welche technologischen Maßnahmen gegebenenfalls zu einer Verbesserung des Mischzieles führen.

## 4 Versuchsdurchführung

Der Versuchsanlage liegt folgendes Verfahrensschema zugrunde:



**Abb. 5: Fließschema des Mikromischer-Versuchsstandes**

Die Versuche werden in einem in einer Halterung befindlichen Mikromischer, einem T-Mischer, der auf einem Mikroskopisch angeordnet ist, durchgeführt. Mit Hilfe der Methode der Auflichtmikroskopie kann der Mischprozess über eine Videokamera aufgenommen und auf dem Display des angeschlossenen PC verfolgt werden. Die zu mischenden Fluide, wässrige Kaliumthiocyanat- und Ammonium-Eisen(III)-sulfat-Dodecahydrat-Lösung (Molverhältnis 1:3), werden dem Mikromischer im Volumenstromverhältnis 1:1 durch zwei drehzahlverstellbare pulsationsarme Taumelkolbenpumpen zugeführt und in einen Sammelbehälter gepumpt. Gemessen werden die Fließraten mittels Massendurchflussmesser und der statische Druck zu Beginn und am Ende des Mischkanals mittels Drucksensoren. Diese Messungen werden über den PC verfolgt und aufgezeichnet. Die Bestimmung der Mischgüte erfolgt über ein spezielles Software-Programm (SunVideoAuswertung Mikroreaktortechnik 1.0).

## 5 Versuchsauswertung

Die Versuchsergebnisse sind tabellarisch aufzulisten. Es sind zu berechnen:

- Theoretische Einlauflänge  $l_{\text{Einlauf}}$  (1)
- Experimenteller Druckverlust Werte aus dat-Dateien
- Eingebachte Energie  $\epsilon$  (5 mit  $l_k$ )
- Mischerleistung  $P$  (6)
- Mischzeitverhalten nach Fourier, Fo-Zahl, (9, 11, 12)
- Mischgüte  $M$  (18, log-Dateien).

Der Druckverlauf und die berechnete Mischgüte sind in einem Diagramm über die Re-Zahl darzustellen. Von den verschiedenen Strömungsregimen sind Fotos anzufertigen, die dem Protokoll als elektronische Datei beigefügt werden. Die Gleichungen sind der Versuchsanleitung zu entnehmen.

Die Berechnung erfolgt am zweckmäßigsten in einer Excel-Tabelle der folgenden Form. (Zusätzliche Spalten für Nebenrechnungen sind einzufügen).

**Tab 2: Ergebnisdarstellung**

Nr.	Re	V	$l_{\text{Einlauf}}$	$\Delta p_{\text{exp}}$	Fo	$\varepsilon$	P	$t_v$	$t_D$
	[-]	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	[m]	[Pa]	[-]	[W kg <sup>-1</sup> ]	[W]	[s]	[s]
1									
2									
3									
4									
5									

Weitere Hinweise:

Zur Berechnung können für die verwendeten Flüssigkeiten die Stoffdaten von Wassers bei 25 °C verwendet werden:

$$\rho: 1000 \text{ kg m}^{-3} \quad \eta: 0,89 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s} \quad D_M: 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

## 6 Literatur

- 1 Wörz, O.: *Wozu Mikroreaktoren?*, Chemie in unserer Zeit, 34. Jahrg. 2000, Nr. 1, 24-29.
- 2 Stemich, C.: *Theoretische und numerische Untersuchung des Strömungsmischens in einem T-förmigen Mikromischer*, Dissertation 2006, Department Technische Chemie Paderborn.
- 3 Kockmann N.; Kiefer T.; Engler M.; Woias P.: *Convective mixing and chemical reactions in microchannels with high flow rates*, Sensors and Actuators B 117, 2006, 495-508.
- 4 Jähnisch, K.; Hessel, V.; Löwe, H.; Baerns, M.: *Chemie in Mikrostrukturreaktoren*, Angewandte Chemie, 2004, 116, 410-451.
- 5 Klemm, E.; Rudek, M.; Markowz, G.; Schütte, R.: *Mikroverfahrenstechnik*, in Winnacker-Küchler, *Chemische Technik, Prozesse und Produkte*, Bd. 2, Wiley-VCH, Weinheim 2004, 759-819.
- 6 Bothe, D.; Stemich, C.; Warnecke, H.-J.: *Theoretische und experimentelle Untersuchung der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren – Teil 1: Numerische Simulation und Beurteilung des Strömungsmischens*, Chemie Ingenieur Technik, 2004, 76, 1480-1484.
- 7 Schlüter, M.; Hoffmann, M.; Rübiger, N.: *Theoretische und experimentelle Untersuchung der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren – Teil 2: Experimentelle Untersuchung des Strömungsmischens*, Chemie Ingenieur Technik, 2004, 7, 1682-1688.
- 8 Kockmann, N.; Engler, M.; Woias, P.: *Theoretische und experimentelle Untersuchung der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren – Teil 3: Konvektives Mischen und chemische Reaktion*, Chemie Ingenieur Technik, 2004, 76, 1777-1783
- 9 Kockmann N.: *Micro Process Engineering*, Wiley-VCH-Verl. 2006., 87.
- 10 Kockmann N.; Roberge D.: *Harsh Reaction Conditions in Continuous-Flow Microreactors for Pharmaceutical Production*. Chemical Engineering Technology, 2009, 32, 11, 1682-1694.
- 11 Böswirth L.: *Technische Strömungslehre*, 7. Auflage, Vieweg (2007), 177f.
- 12 Chen Y.-T.; Kang S.-W.; Tuh W.-C.; Hsiao T.-H.: *Experimental Investigation of Fluid Flow and Heat Transfer in Microchannels*. Tamkang Journal of Science and Engineering, 2004, 7, 1, 11-16.

**Fragebögen:****Mikroreaktionstechnischer Praktikumsversuch „Mikromischer“**  
**1. Fragebogen (Pre-Evaluation)**

Gruppennummer: \_\_

Selbstverständlich werden die Daten **vertraulich** behandelt und nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten ausgewertet.

Die Beantwortung der Fragen hat keinen Einfluss auf die Bewertung des Praktikums.

„Bitte lassen Sie bei der Beantwortung des Fragebogens keine Frage aus! Antworten Sie auch dann, wenn die Antwortmöglichkeiten nicht ganz genau passen. Alle Ihre Antworten sind wichtig, um den Fragebogen vollständig auswerten zu können.

Beim Ausfüllen des Fragebogens kommt es nicht darauf an, dass Ihre Antworten mit denen vom letzten Mal übereinstimmen. Bitte füllen Sie den Fragebogen spontan - nach Ihrer momentanen Einschätzung aus.

Vielen Dank für Ihre Teilnahme!“

Codierung:

Beispiel:

Vorname der Mutter: **Erika**Geburtstag des Vaters: **12.03.1950**Geburtsmonat Ihrer Mutter: **Februar**Daraus ergibt sich folgender Code: **ER12FE**

Bitte geben Sie Ihren persönlichen Code an: \_\_ , \_\_ , \_\_

1. Demographische Merkmale (**DEMO**)

Alter(A): \_\_\_\_\_

Geschlecht(G):  männlich(1)  weiblich(2)Staatsangehörigkeit(SA):  deutsch(1),  andere(2), \_\_\_\_\_

Jahrgang Immatrikulation (I): \_\_\_\_\_

2. Vorwissen (**VWISS**)Kennen Sie den Begriff „Mikroreaktionstechnik“? (**BMik**)  Ja(1)  Nein(2)Wenn ja, versuchen Sie eine kurze Definition zu geben. Definition Mikroreaktionstechnik (**DefMik**):  
\_\_\_\_\_Welche Erfahrung (**ERF**) haben Sie im Bereich Mikroreaktionstechnik?

1. Theoretische Erfahrungen (**thErf**)
  - a. Literatur (1)
  - b. Lehrveranstaltungen (2) (Ausmaß: \_\_\_\_\_ Std.)
  - c. Internet (3)
2. Praktische Erfahrungen (**pErf**)
  - a. Teilnahme an Projekten/Praktika (1)
  - b. Frühere Berufsausbildung (2)
4. Sonstige Erfahrungen (**sErf**)(1)

3. Interesse (**INT1**)Mein Interesse am Thema „Mikroreaktionstechnik“ ist (**Int1**)?  außerordentlich(1)  ziemlich(2)  mittelmäßig(3)  kaum(4)  gar nicht(5)Lesen Sie privat Zeitungen/Zeitschriften (**Z**) über naturwissenschaftlich-technische Themen?  Ja (1)  Nein (2)

Wenn ja, welche: \_\_\_\_\_

Betreiben Sie Hobbys (**Hb**), welche mit naturwissenschaftlich-technischen Themen zu tun haben?  Ja(1)  Nein(2)

Wenn ja, welche? \_\_\_\_\_

Sind Sie Mitglied (**Mitgl**) in einer chemisch-(technischen) Organisation/Vereinigung?  Ja(1)  Nein(2)

Wenn ja, welcher: \_\_\_\_\_

4. Vorstellungen (**VSTELL1**)Schildern Sie bitte in wenigen Stichpunkten Ihre **Vorstellungen**, die Sie mit dem Praktikumsversuch „Mikroreaktor“ assoziieren.

- \_\_\_\_\_
- \_\_\_\_\_
- \_\_\_\_\_

5. Bedeutung (**BED**)Beurteilen Sie bitte die Bedeutung (**Bed**) bzw. den Stellenwert, den die Mikroreaktionstechnik in der chemischen Verfahrenstechnik heutzutage besitzt.  außerordentlich(1)  ziemlich(2)  mittelmäßig(3)  kaum(4)  gar nicht(5)Beurteilen Sie bitte die Bedeutung (**Bedzu**) bzw. den Stellenwert, den die Mikroreaktionstechnik in der chemischen Verfahrenstechnik in Zukunft besitzen wird.  außerordentlich(1)  ziemlich(2)  mittelmäßig(3)  kaum(4)  gar nicht(5)6. Motivation (**MOT1**)Wie hoch schätzen Sie Ihre Motivation (**MotGp**) bezüglich der Absolvierung des Gesamtpraktikums Technische Chemie? außerordentlich(1)  ziemlich(2)  mittelmäßig(3)  kaum(4)  gar nicht(5)Wie hoch schätzen Sie Ihre Motivation (**MotV**) bezüglich der Absolvierung des Praktikumsversuchs „Mikromischer“? außerordentlich(1)  ziemlich(2)  mittelmäßig(3)  kaum(4)  gar nicht(5)7. Perspektive (**PERS1**)Könnten Sie sich vorstellen im Laufe Ihres Studiums ein Vertiefungspraktikum, eine Tutorstelle oder „Hiwi-Stelle“ im Bereich Mikroreaktionstechnik zu belegen?  außerordentlich(1)  ziemlich(2)  mittelmäßig(3)  kaum(4)  gar nicht(5)

## Mikroreaktionstechnischer Praktikumsversuch „Mikromischer“ 2. Fragebogen (Post-Evaluation)

Gruppennummer: \_\_

Selbstverständlich werden die Daten **vertraulich** behandelt und nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten ausgewertet.

Die Beantwortung der Fragen hat keinen Einfluss auf die Bewertung des Praktikums.

„Bitte lassen Sie bei der Beantwortung des Fragebogens keine Frage aus! Antworten Sie auch dann, wenn die Antwortmöglichkeiten nicht ganz genau passen. Alle Ihre Antworten sind wichtig, um den Fragebogen vollständig auswerten zu können.

Beim Ausfüllen des Fragebogens kommt es nicht darauf an, dass Ihre Antworten mit denen vom letzten Mal übereinstimmen. Bitte füllen Sie den Fragebogen spontan - nach Ihrer momentanen Einschätzung aus.

Vielen Dank für Ihre Teilnahme!“

Codierung:

Beispiel:

Vorname der Mutter: Erika

Geburtstag des Vaters: 12.03.1950

Geburtsmonat Ihrer Mutter: Februar

Daraus ergibt sich folgender Code: **ER12FE**

Bitte geben Sie Ihren persönlichen Code an: \_\_ , \_\_ , \_\_

### 1. Versuchsanleitung (VA)

Die *strukturelle Gliederung* (**sg**) der Versuchsanleitung spricht mich an außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Die *didaktische Aufbereitung* (**da**) der Versuchsanleitung ist gelungen außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Der *Inhalt* (**inh**) der Versuchsanleitung ist verständlich dargestellt außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Die *Stofffülle* (**Sf**) der Versuchsanleitung ist dem Praktikum angemessen außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Die *Quantität* (Anzahl Seiten) (**Quant**) der Versuchsanleitung ist angemessen außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Die *Formulierungen* (**Form**) in der Versuchsanleitung sind verständlich außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Das *Niveau* (Schwierigkeitsgrad) (**Nv**) der Versuchsanleitung ist angemessen außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Folgende Dinge kritisiere ich an der Versuchsanleitung:

---



---



---

Folgende Dinge gefallen mir gut:

---



---



---

### 2. Versuchsstand (VS)

Der Versuchsstand ist übersichtlich (**üb**) angeordnet außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Die Geräte- (Pumpen/Kamera etc) und Software-Bedienung ist verständlich (**vers**) außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Die Bedienbarkeit der Geräte ist einfach (**bed**) außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

### 3. Durchführung (DF)

Die Durchführung ist logisch strukturiert (**strk**) außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Die Durchführung ist klar verständlich (**vers**) außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Welche Probleme bzw. Schwierigkeiten traten bei der Versuchsdurchführung (**DF**) auf?

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_
4. \_\_\_\_\_
5. \_\_\_\_\_

Welche Durchführung (**DFArt**) würden Sie favorisieren? Warum? allein gemeinsam

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_
4. \_\_\_\_\_
5. \_\_\_\_\_

### 4. Effekte (EFF)

Die Effekte im Versuch sind anschaulich und helfen inhaltliche Sachverhalte zu veranschaulichen (**Eff**)

außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Folgende Effekte haben mich besonders beeindruckt:

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

4. \_\_\_\_\_

5. \_\_\_\_\_

#### 5. Möglichkeiten der Versuchsoptimierung und –verbesserung (OPT1)

Welche Maßnahmen könnten zu einer Verbesserung des Versuches führen?

---

---

---

#### 6. Lehrperson (LP)

Die Lehrperson kann die Sachverhalte gut erklären (Sv) außerordentlich(1) ziemlich(2) mittelmäßig(3) kaum(4) gar nicht(5)

Die Lehrperson wirkt motivierend (mot) außerordentlich(1) ziemlich(2) mittelmäßig(3) kaum(4) gar nicht(5)

Die Lehrperson geht auf die Belange der Probanden ein (Bel) außerordentlich(1) ziemlich(2) mittelmäßig(3) kaum(4) gar nicht(5)

#### 7. Kompetenzentwicklung (KE1)

Erlernete Sachkompetenz (Fachwissen Mikroreaktionstechnik) (SK1) außerordentlich(1) ziemlich(2) mittelmäßig(3) kaum(4) gar nicht(5)

Erlernete Handlungskompetenz (Bedienung der Versuchselemente, Beherrschung der Auswertalgorithmen) (HK1)

außerordentlich(1) ziemlich(2) mittelmäßig(3) kaum(4) gar nicht(5)

Erlernete Methodenkompetenz (Strukturiertheit und Geradlinigkeit der Handlungsabläufe) (MK1)

außerordentlich(1) ziemlich(2) mittelmäßig(3) kaum(4) gar nicht(5)

#### 8. Interesse (INT2)

Mein Interesse (int2) am Thema „Mikroreaktionstechnik“ ist: außerordentlich(1) ziemlich(2) mittelmäßig(3) kaum(4) gar nicht(5)

Folgende Aspekte im mikroreaktionstechnischen Bereich haben mich besonders interessiert

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

4. \_\_\_\_\_

5. \_\_\_\_\_

#### 9. Motivation (MOT2)

Meine Motivation (mot2) am Thema „Mikroreaktionstechnik“ ist: außerordentlich(1) ziemlich(2) mittelmäßig(3) kaum(4) gar nicht(5)

Folgende Aspekte im mikroreaktionstechnischen Bereich haben mich besonders motiviert:

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

4. \_\_\_\_\_

#### 10. Vorstellungen (VSTELL2)

Meine Vorstellungen (vstell2) wurden erfüllt: außerordentlich(1) ziemlich(2) mittelmäßig(3) kaum(4) gar nicht(5)

Folgende Vorstellungen haben sich erfüllt.

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

4. \_\_\_\_\_

5. \_\_\_\_\_

## Mikroreaktionstechnischer Praktikumsversuch „Mikromischer“

### 3. Fragebogen (Follow-up-Evaluation)

Gruppennummer: \_\_

Selbstverständlich werden die Daten **vertraulich** behandelt und nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten ausgewertet.

Die Beantwortung der Fragen hat keinen Einfluss auf die Bewertung des Praktikums.

„Bitte lassen Sie bei der Beantwortung des Fragebogens keine Frage aus! Antworten Sie auch dann, wenn die Antwortmöglichkeiten nicht ganz genau passen. Alle Ihre Antworten sind wichtig, um den Fragebogen vollständig auswerten zu können.

Beim Ausfüllen des Fragebogens kommt es nicht darauf an, dass Ihre Antworten mit denen vom letzten Mal übereinstimmen. Bitte füllen Sie den Fragebogen spontan - nach Ihrer momentanen Einschätzung aus.

Vielen Dank für Ihre Teilnahme!“

Codierung:

Beispiel:

Vorname der Mutter: Erika

Geburtstag des Vaters: 12.03.1950

Geburtsmonat Ihrer Mutter: Februar

Daraus ergibt sich folgender Code: **ER12FE**

Bitte geben Sie Ihren persönlichen Code an: \_\_ , \_\_ , \_\_

**1. Lernerfolg (LE)**

Wie hoch würden Sie Ihren Lernerfolg im Praktikum „Mikroreaktor“ beurteilen?

außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

**2. Beurteilung der Lernnachhaltigkeit (LN)**

Sind Sie der Meinung grundlegende Kenntnisse der Mikroreaktionstechnik verinnerlicht zu haben?

außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

**3. Lernnachhaltigkeit**

Beschreiben Sie bitte (stichpunktartig) die Zielstellung(en) des durchgeführten Praktikumsversuchs. Welche Ergebnisse haben Sie erhalten? Wie sind diese zu interpretieren? (Antworten haben keinen Einfluss auf die Benotung)

**4. Kompetenzentwicklung (KE2)**

Erreichte Sachkompetenz (Fachwissen Mikroreaktionstechnik) (SK2)

außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Erreichte Handlungskompetenz (Bedienung der Versuchselemente, Beherrschung der Auswertalgorithmen) (HK2)

außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Erreichte Methodenkompetenz (Strukturiertheit und Geradlinigkeit der Handlungsabläufe) (MK2)

außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

**5. Interesse (INT3)**

Mein Interesse (Int3) am Thema „Mikroreaktionstechnik“ ist. außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

**6. Perspektive (PERS2)**

Könnten Sie sich vorstellen im Laufe Ihres Studiums ein Vertiefungspraktikum, eine Tutorstelle oder „Hiwi-Stelle“ im Bereich Mikroreaktionstechnik zu belegen (Pers2)?

außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

**7. Versuchsauswertung (VBew)**

Die Auswertung der Ergebnisse ist logisch strukturiert außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Die Auswertung der Ergebnisse ist nachvollziehbar außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Die Auswertung der Ergebnisse ist umständlich außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Die Auswertung der Ergebnisse ist unverständlich außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Die Auswertung der Ergebnisse ist kompliziert außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Die Auswertung der Ergebnisse ist aufwendig außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

**8. Möglichkeiten der Versuchsoptimierung und –verbesserung (OPT2)**

Welche Maßnahmen könnten zu einer Verbesserung des Versuches führen?

---

---

---

---

**9. Zeitaufwand (Zeit)**

Wie viel Zeit (in Stunden) haben Sie ca. für die Auswertung/das Protokoll benötigt? Zeit in Std. \_\_\_\_\_

Verglichen mit anderen Praktikumsversuchen in der Technischen Chemie ist der Zeitaufwand für diesen Versuch größer

Durchführung: außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

Protokoll: außerordentlich(1) ziemlich(2)mittelmäßig(3)kaum(4)gar nicht(5)

**10. Abschlussbewertung (AB)**

## Gesamtbeurteilung (GB)

Wenn Sie den Versuch benoten müssten, welche Schulnote würde er erhalten?

- |                  |                              |
|------------------|------------------------------|
| 1 (sehr gut)     | <input type="checkbox"/> (1) |
| 2 (gut)          | <input type="checkbox"/> (2) |
| 3 (befriedigend) | <input type="checkbox"/> (3) |
| 4 (ausreichend)  | <input type="checkbox"/> (4) |
| 5 (mangelhaft)   | <input type="checkbox"/> (5) |
| 6 (ungenügend)   | <input type="checkbox"/> (6) |

## Selbstbenotung (SB)

Wenn Sie sich selbst hinsichtlich der Absolvierung des Versuchs (Durchführung, Protokoll) benoten müssten, welche Schulnote würden Sie sich geben?

- |                  |                              |
|------------------|------------------------------|
| 1 (sehr gut)     | <input type="checkbox"/> (1) |
| 2 (gut)          | <input type="checkbox"/> (2) |
| 3 (befriedigend) | <input type="checkbox"/> (3) |
| 4 (ausreichend)  | <input type="checkbox"/> (4) |
| 5 (mangelhaft)   | <input type="checkbox"/> (5) |
| 6 (ungenügend)   | <input type="checkbox"/> (6) |

## **Kategorien der induktiven Inhaltsanalyse:**

**Interesse MRT** (Folgende Aspekte im mikroreaktionstechnischen Bereich haben mich besonders interessiert):

### **Miniaturisierung**

- Miniaturisierung, techn. Anwendung, Beispiel-Synthesen
- Miniaturisierung und Numbering-up
- Größe
- alles extrem klein
- Größenverhältnisse der Reaktoren
- Größe, Aufbau
- der sehr winzige Maßstab und die technische Umsetzung und Realisierung der Theorie; die starke Zunahme an Produktivität, evtl. Bedeutung bei enzymatischen Prozessen
- Aussehen des T-Mischers (vor allem die Größe)
- Aussehen und Abmessung des T-Mischers
- Ausmaße der Mikroreaktoren
- Reaktionsführung auf kleinstem Raum, Reaktor an sich, Menge der Edukte - Ausbeute, Umsatz, Selektivität, unterschiedliche Strömungen mit Folge für Reaktion

### **Industrielle Anwendung und Umsetzung**

- technische Umsetzung - Wirtschaftlichkeit, Anwendungsspektrum
- für welche Reaktionen wird es genutzt?
- Anwendungsmöglichkeiten
- großtechnische Anwendung, Vor- und Nachteile der Mikroreaktionstechnik
- industrielle Nutzung, Anschaulichkeit des Versuchs
- Umsetzung im großtechnischen Stil, Aufbau einer mikrotechnischen Anlage
- dass viele Firmen schon auf Pilotanlagen aufbauen, um ihre Produktion zu intensivieren
- Zukunftsaussichten
- wie man industriell mit so kleinen Apparaturen arbeiten kann
- Verwendung der Technik für die Industrie (großer Maßstab)
- technische Umsetzung
- Arten der praktischen Anwendung
- Anwendung in Industrie
- Anwendbarkeit in der Industrie
- dass diese Methode tatsächlich im großtechnischen angewendet wird
- Anwendungen, Reproduzierbarkeit in großtechnischen Anlagen, Verweilzeitverhalten an unterschiedlichen Orten
- völlig verschiedenes Verhalten gegenüber Makroreaktionstechnik, Anwendungsbereiche, Variation des Reaktors für besseres Mischverhalten
- praktische Anwendung für Wirtschaft
- so klein, interessant für Wirtschaft
- Vorteile gegenüber Makroreaktionstechnik, Anwendungsmöglichkeiten, Flexibilität
- Anwendungen
- Verschiedenartigkeit von Prozessen, Anwendungen in der Technik
- Anwendungen in der Technik/ Industrie
- Industrielle Umsetzung, direkte Steuerung gewisser Parameter sehr genau möglich, effektive Reaktionsverläufe
- Anwendbarkeit in technischen Prozessen, Optimierungsprobleme bei Mischer Aufbau --> Hinblick wirtschaftlicher Einsatz
- Stellenwert in aktueller Technik, Zukunftsprognose

- Anwendung in Technik, Reaktionsoptimierung
- großes technisches Anwendungsgebiet, exakte Einstellung der Verweilzeit --> weniger Gefahr von unvollständigem Umsatz, Strömungsverhalten und Mischverhalten im Kanal
- Steuerung von komplexen Reaktionen auf kleinstem Raum
- gut für technische Anwendung von Mikroreaktoren; Aufbau der unterschiedlichen Mikroreaktoren
- technische Anwendung; Aufbau der unterschiedlichen Mikroreaktoren
- Anwendungen im präparativen Bereich; Aufbau der Mikroreaktoren, besonders aktive Elemente
- Anwendbarkeit, Bauweise, Mischverhalten
- Aktualität, Anwendungsbezug
- Möglichkeit des flexiblen Einsatz-Anwendungsfeld, Struktur und Wirkungsweise des Reaktors, Umgang

#### **Skalierung der Produktionskapazität, Parallelisierung**

- Maßstab, verwendetes Volumen
- Masse des Durchsatzes
- Scaling-up, Numbering up
- Leistung, Koppelbarkeit (Numbering up)
- Parallelisierung der Reaktionen (Numbering-up)
- technischer Einsatz solcher kleiner Geräte für große Mengen, Strömungsverhalten der Lösungen
- Umsetzung ins Große (Numbering-up)
- Zusammenhang Kopplung für größere Produktion

#### **Mischer Typen, Reaktoraufbau**

- aktive Mischer
- Miniaturisierung der Gusstechnik, Kontrollierbarkeit ohne großen Aufwand
- Gegenüberstellung der Reaktoren, Strömungsarten, Vergleich v. Makro- u. Mikrokinetik
- geometrischer Aufbau des Reaktors
- diverse Bauformen, Anwendungsgebiete, Ausblick in die Zukunft

#### **Durchführung, praktische Umsetzung**

- Durchführung, Anwendungen
- Ablauf, Strömungsbilder bei verschiedenen Re-zahlen
- Ablauf der Mischung, was bei Änderung im System passiert
- Aufbau der Chips, Abhängigkeit der Reaktionsführung von Strömung
- wie Mischprozesse im Reaktor ablaufen, Optimierung gegenüber Makrobereich
- technische Durchführung --> winziges T-Stück

#### **Andere**

- Mikroreaktor
- Mikroreaktionstechnik allgemein
- ich habe mich noch nicht weiter damit beschäftigt
- Herstellung von Mikroreaktoren, Vorteile bei der Reaktionsführung, synthetische Anwendung und Perspektive
- kleine Geräte für Verhalten, das man sonst nur im großen Maßstab kennt. Viel Technik → Kamera + Computer.
- Die Auswertung für Reaktionen in der Zukunft, Mischgüte

#### **Analytik**

- Messarten für Mikromaßstäbe
- Einsatz der sehr viel kleineren Geräte als erwartet, Registration des Versuchsablaufs, Änderung des

Strömungsverhaltens durch Re

- Aufbau der Mikroreaktoren, Sensortechnik an den Reaktoren
- Auswertung mittelsameratechnik

### **Herstellung von Reaktoren**

- Möglichkeit solche kleinen Reaktionsräume zu schaffen, nutzen
- Herstellung solcher Bauteile, Einsatz in der Chemie allgemein
- Bauart des Mikroreaktors, auch sein Aussehen

### **Mikro-Effekte**

#### **Allgemein**

- Auswirkung der Mikroeffekte, Formvielfalt der Mikrokanäle
- Auswirkung der Mikroeffekte
- Wirbel und unterschiedliche Bereiche, verschiedene Kennzahlen
- Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit
- Vergleich zum Mikroskopischen, Erklärung der Strömungsmodelle (laminar,...)
- gute Kontrollmöglichkeit von physikalisch-chemischen Eigenschaften in sehr kleinen Systemen, Übertragung auf große Reaktoren
- erhöhte Mischgüte, Steigerung der Ausbeute

#### **Prozessintensivierung**

- Steuerung der Reaktionsführung, Selektivität, Bezüge zur Praxis
- Durchführung von Reaktionen, die sonst nur unter schlechten Ausbeuten verlaufen
- Anwendung auf spezielle Reaktion (exotherm)

#### **Strömungsarten, Strömungsverhalten**

- untersch. Bereiche zum Mischen, Unterschiede zwischen Laminar und Vortex
- Der Zusammenhang zwischen Mischgüte und Strömungsgeschwindigkeit
- Strömungsverhalten der Fluide
- verschiedene Strömungsarten
- Strömungsverhalten des farbigen Produkts in Abhängigkeit von Re
- Strömungsverhalten, Arten der Reaktoren
- Baukosten, Strömungsarten, Reaktionen in der Industrie

#### **Vermischung, Stofftransport**

- verhältnismäßig schnelle Durchmischung der Komponenten, die Größe der Reaktoren
- Mischverhalten, Anwendbarkeit
- Mischungsintensität, Anwendungen, Computer-Auswertung
- bessere Reaktordurchmischung, Sauberkeit der Durchführung, trotz Mikromaßstab - großtechnische Anwendung
- gute Umsätze in kleinem Maßstab

**SPSS-outputs:****Einfaktorielle Varianzanalyse mit Messwiederholung:****Interesse für MRT (*pre, post, follow-up*)**

GLM Int1\_Fälle Int2\_Fälle INT3 /WSFACTOR=Interesse 3 Polynomial /METHOD=SSTYPE(3) /EMMEANS=TABLES(Interesse) COMPARE ADJ(BONFERRONI) /PRINT=DESCRIPTIVE ETASQ OPOWER /CRITERIA=ALPHA(.05) /WSDESIGN=Interesse.

**Allgemeines Lineares Modell****Innersubjektfaktoren**

Maß:MASS\_1

Interesse	Abhängige Variable
1	Int1_Fälle
2	Int2_Fälle
3	INT3

## Deskriptive Statistiken

	Mittelwert	Standardabweichung	N
Mein Interesse am Thema "Mikroreaktionstechnik" ist:	2,95	,681	106
Mein Interesse am Thema Mikroreaktionstechnik ist:	2,50	,707	106
Mein Interesse am Thema Mikroreaktionstechnik ist:	2,83	,798	106

**Multivariate Tests<sup>c</sup>**

Effekt	Wert	F	Hypothese df	Fehler df	Sig.	Partielles Eta-Quadrat	Nichtzentralitäts-Parameter	Beobachtete Schärfe <sup>b</sup>
Interesse Pillai-Spur	,341	26,896 <sup>a</sup>	2,000	104,000	,000	,341	53,792	1,000
Wilks-Lambda	,659	26,896 <sup>a</sup>	2,000	104,000	,000	,341	53,792	1,000
Hotelling-Spur	,517	26,896 <sup>a</sup>	2,000	104,000	,000	,341	53,792	1,000
Größe charakteristische Wurzel nach Roy	,517	26,896 <sup>a</sup>	2,000	104,000	,000	,341	53,792	1,000

a. Exakte Statistik

b. Unter Verwendung von Alpha = ,05 berechnet

c. Design: Konstanter Term

Innersubjektdesign: Interesse

**Mauchly-Test auf Sphärizität<sup>b</sup>**

Maß:MASS\_1

Innersubjekteffekt	Mauchly-W	Approximiertes Chi-Quadrat	df	Sig.	Epsilon <sup>a</sup>		
					Greenhouse- Geisser	Huynh-Feldt	Untergrenze
Interesse	,845	17,564	2	,000	,866	,879	,500

Prüft die Nullhypothese, dass sich die Fehlerkovarianz-Matrix der orthonormalisierten transformierten abhängigen Variablen proportional zur Einheitsmatrix verhält.

a. Kann zum Korrigieren der Freiheitsgrade für die gemittelten Signifikanztests verwendet werden. In der Tabelle mit den Tests der Effekte innerhalb der Subjekte werden korrigierte Tests angezeigt.

b. Design: Konstanter Term  
Innersubjekt-design: Interesse

### Tests der Innersubjekteffekte

Maß:MASS\_1

Quelle		Quadratsumme vom Typ III	df	Mittel der Quadrate	F	Sig.	Partielles Eta- Quadrat	Nichtzentralitäts- Parameter	Beobachtete Schärfe <sup>a</sup>
Interesse	Sphärizität angenommen	11,629	2	5,814	16,567	,000	,136	33,133	1,000
	Greenhouse- Geisser	11,629	1,731	6,718	16,567	,000	,136	28,677	,999
	Huynh-Feldt	11,629	1,757	6,617	16,567	,000	,136	29,115	,999
	Untergrenze	11,629	1,000	11,629	16,567	,000	,136	16,567	,981
Fehler(Interesse)	Sphärizität angenommen	73,704	210	,351					
	Greenhouse- Geisser	73,704	181,756	,406					
	Huynh-Feldt	73,704	184,529	,399					
	Untergrenze	73,704	105,000	,702					

a. Unter Verwendung von Alpha = ,05 berechnet

### Geschätzte Randmittel

#### Interesse

Schätzer

Maß:MASS\_1

Interesse	Mittelwert	Standardfehler	95%-Konfidenzintervall	
			Untergrenze	Obergrenze
1	2,953	,066	2,822	3,084
2	2,500	,069	2,364	2,636
3	2,830	,078	2,676	2,984

#### Paarweise Vergleiche

Maß:MASS\_1

(I)Interess e	(J)Interess e	Mittlere Differenz (I- J)	Standardfehler	Sig. <sup>a</sup>	95% Konfidenzintervall für die Differenz <sup>a</sup>	
					Untergrenze	Obergrenze
1	2	,453*	,069	,000	,286	,620
	3	,123	,095	,605	-,110	,355
2	1	-,453*	,069	,000	-,620	-,286
	3	-,330*	,078	,000	-,520	-,141
3	1	-,123	,095	,605	-,355	,110
	2	,330*	,078	,000	,141	,520

Basiert auf den geschätzten Randmitteln

\*. Die mittlere Differenz ist auf dem ,05-Niveau signifikant.

a. Anpassung für Mehrfachvergleiche: Bonferroni.

**Multivariate Tests**

	Wert	F	Hypothese df	Fehler df	Sig.	Partielles Eta-Quadrat	Nichtzentralitäts- Parameter	Beobachtete Schärfe <sup>b</sup>
Pillai-Spur	,341	26,896 <sup>a</sup>	2,000	104,000	,000	,341	53,792	1,000
Wilks-Lambda	,659	26,896 <sup>a</sup>	2,000	104,000	,000	,341	53,792	1,000
Hotelling-Spur	,517	26,896 <sup>a</sup>	2,000	104,000	,000	,341	53,792	1,000
Größte charakteristische Wurzel nach Roy	,517	26,896 <sup>a</sup>	2,000	104,000	,000	,341	53,792	1,000

Jedes F prüft den multivariaten Effekt von Interesse. Diese Tests basieren auf den linear unabhängigen, paarweisen Vergleichen bei den geschätzten Randmitteln.

a. Exakte Statistik

b. Unter Verwendung von Alpha = ,05 berechnet

**t-Test für abhängige Stichproben:****Bedeutung der Mikroverfahrenstechnik Heute – Zukunft (pre-Phase)**

DATASET ACTIVATE DatenSet2. T-TEST PAIRS=BED\_heute WITH BED\_zukunft (PAIRED)  
/CRITERIA=CI(.9500) /MISSING=LISTWISE.

**Statistik bei gepaarten Stichproben**

		Mittelwert	N	Standardabweichung	Standardfehler des Mittelwertes
Paaren 1	Bedeutung von Mikroreaktionstechnik in der chemischen Verfah. heute	2,55	119	,734	,067
	Bedeutung von Mikroreaktionstechnik in der chemischen Verfah. in Zukunft	1,99	119	,644	,059

**Korrelationen bei gepaarten Stichproben**

		N	Korrelation	Signifikanz
Paaren 1	Bedeutung von Mikroreaktionstechnik in der chemischen Verfah. heute & Bedeutung von Mikroreaktionstechnik in der chemischen Verfah. in Zukunft	119	,530	,000

## Test bei gepaarten Stichproben

	Gepaarte Differenzen					T	df	Sig. (2-seitig)
	Mittelwert	Standardabweichung	Standardfehler des Mittelwertes	95% Konfidenzintervall der Differenz				
				Untere	Obere			
Paaren 1 Bedeutung von Mikroreaktionstechnik in der chemischen Verfah. heute - Bedeutung von Mikroreaktionstechnik in der chemischen Verfah. in Zukunft	,555	,673	,062	,433	,677	8,994	118	,000

**t-Test für abhängige Stichproben:****Kompetenz-Dimension (post, follow-up)**

T-TEST PAIRS=Dimension\_Komp\_1 WITH Dimension\_Komp\_2 (PAIRED)/CRITERIA=CI(.9500)  
/MISSING=ANALYSIS

## Statistik bei gepaarten Stichproben

		Mittelwert	N	Standardabweichung	Standardfehler des Mittelwertes
Paaren 1	Dimension_Komp_1	2,3035	106	,50437	,04899
	Dimension_Komp_2	2,5094	106	,49164	,04775

## Korrelationen bei gepaarten Stichproben

		N	Korrelation	Signifikanz
Paaren 1	Dimension_Komp_1 & Dimension_Komp_2	106	,348	,000

## Test bei gepaarten Stichproben

	Gepaarte Differenzen					T	df	Sig. (2-seitig)
	Mittelwert	Standardabweichung	Standardfehler des Mittelwertes	95% Konfidenzintervall der Differenz				
				Untere	Obere			
Paaren 1 Dimension_Komp_1 - Dimension_Komp_2	-,20597	,56883	,05525	-,31553	-,09642	-3,728	105	,000

**Sachkompetenz (post, follow-up)**

T-TEST PAIRS=SK\_1\_Fälle WITH SK2 (PAIRED) /CRITERIA=CI(.9500) /MISSING=LISTWISE.

**Statistik bei gepaarten Stichproben**

		Mittelwert	N	Standardabweichung	Standardfehler des Mittelwertes
Paaren 1	SK_1_Fälle	2,28	106	,613	,060
	Erreichte Sachkompetenz	2,78	106	,617	,060

**Korrelationen bei gepaarten Stichproben**

		N	Korrelation	Signifikanz
Paaren 1	SK_1_Fälle & Erreichte Sachkompetenz	106	,239	,014

**Test bei gepaarten Stichproben**

	Gepaarte Differenzen					T	df	Sig. (2-seitig)
	Mittelwert	Standardabweichung	Standardfehler des Mittelwertes	95% Konfidenzintervall der Differenz				
				Untere	Obere			
Paaren 1 SK_1_Fälle - Erreichte Sachkompetenz	-,500	,759	,074	-,646	-,354	-6,782	105	,000

**t-Test für abhängige Stichproben:**

**Interesse MRT (pre-post), Motivation MRT (pre-post), Perspektive MRT (pre-follow-up):**

DATASET ACTIVATE DatenSet1. T-TEST PAIRS=INT1\_Mik MOT1\_MotV PERS1 WITH INT2 MOT2 PERS3 (PAIRED) /CRITERIA=CI(.9500) /MISSING=LISTWISE.

Statistik bei gepaarten Stichproben

		Mittelwert	N	Standardabweichung	Standardfehler des Mittelwertes
Paaren 1	Mein Interesse am Thema	2,95	105	,685	,067
	"Mikroreaktionstechnik" ist:				
	Mein Interesse am Thema	2,50	105	,709	,069
	Mikroreaktionstechnik ist:				
Paaren 2	Wie hoch schätzen Sie Ihre Motivation	2,30	105	,667	,065
	bezüglich der Absolvierung des				
	Praktikumsversuchs Mikromischer?				
	Meine Motivation am Thema	2,50	105	,652	,064
	Mikroreaktionstechnik ist:				
	Paaren 3	Könnten Sie sich vorstellen im Laufe des	3,11	105	,964
Studiums ein Vertiefungspraktikum, eine					
	Tutorstelle oder Hiwi-Stelle im Bereich				
	Mikroreaktionstechnik zu belegen?				
	Könnten Sie sich vorstellen im Laufe des	3,05	105	,974	,095
	Studiums ein Vertiefungspraktikum, eine				
	Tutorstelle oder Hiwi-Stelle im Bereich				
	Mikroreaktionstechnik zu belegen?				

Korrelationen bei gepaarten Stichproben

		N	Korrelation	Signifikanz
Paaren 1	Mein Interesse am Thema	105	,486	,000
	"Mikroreaktionstechnik" ist: & Mein Interesse am Thema Mikroreaktionstechnik ist:			
Paaren 2	Wie hoch schätzen Sie Ihre Motivation	105	,269	,006
	bezüglich der Absolvierung des			
	Praktikumsversuchs Mikromischer? & Meine			
	Motivation am Thema Mikroreaktionstechnik			
	ist:			
	Paaren 3	Könnten Sie sich vorstellen im Laufe des	105	,567
Studiums ein Vertiefungspraktikum, eine				
	Tutorstelle oder Hiwi-Stelle im Bereich			
	Mikroreaktionstechnik zu belegen? & Könnten			
	Sie sich vorstellen im Laufe des Studiums ein			
	Vertiefungspraktikum, eine Tutorstelle oder			
	Hiwi-Stelle im Bereich Mikroreaktionstechnik			
	zu belegen?			

## Test bei gepaarten Stichproben

		Gepaarte Differenzen					T	df	Sig. (2-seitig)
					95% Konfidenzintervall der Differenz				
		Mittelwert	Standardabweichung	Standardfehler des Mittelwertes	Untere	Obere			
Paaren 1	Mein Interesse am Thema "Mikroreaktionstechnik" ist: - Mein Interesse am Thema Mikroreaktionstechnik ist:	,448	,707	,069	,311	,584	6,489	104	,000
Paaren 2	Wie hoch schätzen Sie Ihre Motivation bezüglich der Absolvierung des Praktikumsversuchs Mikromischer? - Meine Motivation am Thema Mikroreaktionstechnik ist:	-,190	,798	,078	-,345	-,036	-2,447	104	,016
Paaren 3	Könnten Sie sich vorstellen im Laufe des Studiums ein Vertiefungspraktikum, eine Tutorstelle oder Hiwi-Stelle im Bereich Mikroreaktionstechnik zu belegen? - Könnten Sie sich vorstellen im Laufe des Studiums ein Vertiefungspraktikum, eine Tutorstelle oder Hiwi-Stelle im Bereich Mikroreaktionstechnik zu belegen?	,067	,902	,088	-,108	,241	,758	104	,450

## Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

---

Ort, Datum

---

Johannes Zimmermann

## Persönliche Angaben

### Lebenslauf

Johannes Zimmermann

Name, Anschrift:	Johannes Zimmermann Langendorferstr. 106 56564 Neuwied	Ausbildungsabschlüsse: Abitur (1999) Erste Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien (2007)
Telefon privat:	02631-9231718	
Geburtsdatum:	02.07.1978	
Geburtsort:	Köln	
Nationalität:	deutsch	
Familienstand:	ledig	

### Ausbildung und Beruf:

1985-1989	Montessori-Grundschule	Köln
1989-1999	Schiller-Gymnasium	Köln
01.09.1999-31.08.2000	Grundwehrdienst	Roth/ Köln
Oktober 2000- April 2007	Studium	Jena
	Friedrich-Schiller-Universität	
Juli 2007 – Juli 2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter	Jena
	Friedrich-Schiller-Universität	
	Institut für Technische Chemie und Umweltchemie	

---

Ort, Datum

---

Johannes Zimmermann

## Veröffentlichungen

### Vorträge:

J. Zimmermann, A. Stark, B. Ondruschka:

„Development and evaluation of microreaction experiments and implementation into university teaching“

VDI/VDE-Arbeitskreis Mikrotechnik, Ilmenau, 05.03.2008.

J. Zimmermann, A. Stark, B. Ondruschka:

“Development and evaluation of microreaction experiments and implementation into university teaching”

AIChE Spring National Meeting, 06. - 10.04.2008, New Orleans, U.S.A.

J. Zimmermann, A. Philipp, V. Woest, B. Ondruschka, A. Stark:

„Entwicklung und Evaluation mikroverfahrenstechnischer Lehrexperimente“

Jahrestagung der Gesellschaft für Didaktik der Chemie und Physik, Dresden, 14. - 17.09.2009.

### Poster:

J. Zimmermann, B. Ondruschka, A. Stark:

„Mitteldeutscher Cluster für mikroverfahrenstechnische Lehrexperimente (MiMiLe) und Mikroreaktionstechnik in der Lehre - Entwicklung und Evaluation mikroreaktionstechnischer Experimente und Implementierung in die universitäre Lehre“

100 Jahre Frauenforschung in Jena; Jena, Rosensäule, 15.11.2007.

J. Zimmermann, B. Ondruschka, A. Stark, S. Koersten, G. Kreisel, D. Kralisch:

„MiMiLe - Middle-German Cluster of Microreaction Teaching Experiments: Single Phase and Biphasic Reaction Systems in Microreactors”

Workshop „Droplet-based microfluidics for high-throughput applications in life sciences” (IPHT Jena), 13.08.2008.

J. Zimmermann, B. Ondruschka, A. Stark:

„MiMiLe - Middle-German Cluster of Microreaction Teaching Experiments: Multi-Component-Reaction (MCR) to yield Imidazolium-based Ionic Liquids (ILs) with Microreaction Technology (MRT): An eco-friendly and economical access to promising media”

Institutskolloquium der Theoretischen Chemie der Universität Leipzig zu Ehren von Prof. Ohno, 27.11.2008.

J. Zimmermann, B. Ondruschka, A. Stark:

„MiMiLe - Middle-German Cluster of Microreaction Teaching Experiments: Multi-Component-Reaction (MCR) to yield Imidazolium-based Ionic Liquids (ILs) with Microreaction Technology (MRT): An eco-friendly and economical access to promising media”

Ausstellung des Forschungsschwerpunkts Innovative Materialien, Goethe-Galerie Jena, 29.01.2009.

**Publikationen:**

B. Ondruschka, W. Klemm, P. Scholz, A. Stark, J. Zimmermann, M. Strümpel, M. Hegner: Der Einsatz von Mikroreaktoren im chemisch-technischen Praktikum, *Chemie Ingenieur Technik*, **2008**, 80, 10, 1529-1537.

J. Zimmermann, M. Teuscher, V. Woest: Die Untersuchung von Olivenöl im Chemieunterricht, *CHEMKON*, **2009**, 16, 1, 31-37.

J. Zimmermann, A. Philipp, V. Woest, B. Ondruschka, A. Stark: Entwicklung und Evaluation mikroverfahrenstechnischer Lehrexperimente. In: HÖTTECKE, D. (Hrsg.): Entwicklung naturwissenschaftlichen Denkens zwischen Phänomen und Systematik, LIT-Verlag Berlin, **2010**, S. 230-232.

J. Zimmermann, B. Ondruschka, A. Stark: Efficient Synthesis of 1,3-Dialkylimidazolium-Based Ionic Liquids: The Modified Continuous Radziszewski Reaction in a Microreactor Setup, *Organic Process Research & Development*, **2010**, 14, 1102-1109.