1 Einleitung

Seit ihrer Entstehung kämpfen sowohl die chemisch-pharmazeutische Industrie als auch die lebensmittelverarbeitende Industrie mit der grundlegenden Herausforderung der fortwährenden Optimierung ihrer Prozesse. Ursächlich hierfür sind neben einem hohen Kostendruck, hauptsächlich getrieben durch stetig steigende Lohnniveaus, Energie- und Rohstoffpreise, zunehmend auch ökologische Aspekte und die damit verbundene möglichst effiziente Nutzung aller eingesetzten Rohstoffe und Energieträger [1–3].

Unter dem Schlagwort *Prozessintensivierung* hat sich an der Nahtstelle zwischen klassischer Synthese- und Verfahrensentwicklung sowie ingenieurstechnischer Umsetzung der entsprechenden Reaktionen und Prozesse im Labor- oder Produktionsmaßstab die sogenannte *Mikroverfahrenstechnik* als vergleichsweise junge Teildisziplin etabliert [4–6]. Sie verfolgt den Ansatz verfahrenstechnische Grundoperationen in Baueinheiten mit kleinen charakteristischen Dimensionen unter 1 mm zu realisieren [7]. Die so entstehenden mikrostrukturierten Apparate arbeiten in der Regel nach dem Durchflussprinzip und bestehen häufig aus einer definierten Anzahl paralleler Mikrokanäle. Die Mikrokanäle dienen dabei als Reaktions- oder Mischraum und zeichnen sich durch ein großes Verhältnis von technisch relevanter Oberfläche zu innerem Volumen aus [8].

Oberflächendominierte Prozesse, wie beispielsweise Wärmeübertragung oder katalytische Reaktionen, aber auch Prozesse die von kurzen Diffusions- oder Transportwegen profitieren, erfahren in mikrostrukturierten Apparaten eine merkliche Intensivierung. Weitere Vorteile mikrostrukturierter Apparate sind unter anderem eine enge Verweilzeitverteilung sowie eine präzise Temperaturführung [9].

Seit Beginn des 21. Jahrhundert wurden die genannten Vorteile und das daraus abgeleitete Potential der Mikroverfahrenstechnik häufig durch unterschiedliche Autoren herausgestellt [10–13]. Insbesondere in Kombination mit der prognostizierten wachsenden Bedeutung der sogenannten *Flow Chemistry* und der erwarteten Umstellung vieler Prozesse auf kontinuierliche Produktionsabläufe wurden mögliche Einsatzgebiete identifiziert sowie neue Prozessfenster definiert, um spezialisierte, energie- und ressourceneffiziente Prozesse zu realisieren [14–17].

Der vorteilhafte Einsatz mikrostrukturierter Apparate wurde in den vergangenen Jahren im akademischen Umfeld mehrfach anhand vieler verfahrenstechnischer Grundoperationen, wie beispielsweise Wärmeübertragung [18–20], Mischen [21–24] oder Stofftrennung [25] demonstriert. Zudem existiert eine Vielzahl von Publikationen, die die erfolgreiche Synthese verschiedener Stoffe in unterschiedlichen Mikroreaktoren belegen. Beispielhaft seien hier die Synthese von Cyanwasserstoff [26], Wasserstoffperoxid [27], verschiedenen Polyolen [28], synthetischen Kraftstoffen [29] sowie die Kristallisation von Nanolipidpartikeln [30] oder die photokatalytische Umwandlung von Cyclooctan [31] aufgeführt.

Kommerzielle Anwendungen mikrostrukturierter Apparate im industriellen Kontext sind deutlich seltener oder weniger öffentlich dokumentiert. Beispiele für den erfolgreichen Einsatz von Mikroreaktoren sind einerseits die Synthese von Amiden bei *DSM Fine Chemicals* [32] sowie

die Synthese von Azopigmenten bei *Clariant International* [3] und andererseits die angekündigte Herstellung von Polydextrose mittels Polykondensation durch *Cargill Inc.* [33].

Trotz der genannten Vorteile und Anwendungsbeispiele ist der Einsatz mikrostrukturierter Apparate, wie bspw. Reaktoren oder Mischer, in industriellen Produktionsanlagen eher selten. Ursächlich hierfür sind oftmals hohe Entwicklung- und Investitionskosten [3]. Obwohl insbesondere für mikrostrukturierte Verdampfer und Kondensatoren in Kühlschränken und Klimaanlagen eine zunehmende Standardisierung der Bauteile zu beobachten ist, handelt es sich bei der Mehrzahl der in chemischen Prozessen eingesetzten mikrostrukturierten Apparaten um spezialisierte Einzellösungen für die jeweiligen Prozessanforderungen [33]. Mehrere Publikationen thematisieren daher eine weitreichende Modularisierung mikrostrukturierter Reaktoren [34–39].

Zusätzlich zu den hohen Kosten begrenzen moderate Produktionskapazitäten von ca. 1 Tonne pro Stunde, potenzielle Verblockungen aufgrund mangelhafter Partikel- oder Feststofffreiheit der eingesetzten Medien sowie erhöhte Druckverluste aufgrund der engen Querschnitte die Einsatzmöglichkeiten mikrostrukturierter Apparate in industriellen Produktionsanlagen [3]. Vor allem aber stellen mögliche Ablagerungen innerhalb der Apparate eine nicht zu vernachlässigende Herausforderung während der Prozessierung foulinganfälliger Stoffsysteme dar [40]. Die zunehmende Verschmutzung der Apparate während des laufenden Betriebes führt zu einer weiteren Reduktion der freien Strömungsquerschnitte und somit folglich zu deutlich veränderten Prozessbedingungen. Das wahrscheinliche Auftreten von Fouling während des Prozesses ist daher oftmals ein Ausschlusskriterium für den potentiellen Einsatz mikrostrukturierter Apparate in industriellen Produktionsanlagen [41]. Insgesamt ist somit festzuhalten, dass trotz aller genannten Vorteile die prognostizierte Verbreitung und Akzeptanz mikrostrukturierter Reaktoren und Mischer im verfahrenstechnischen Umfeld aufgrund der bestehenden technologischen Herausforderungen bisher nicht eingetreten ist [42].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung einer Vorgehensweise zur Voraussage des initialen Ablagerungsortes auf Basis einer initialen Ablagerungstemperatur am Beispiel eines proteinbasierten Modellstoffsystems in einem optisch zugänglichen mikrostrukturierten Wärmeübertrager. Basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit können perspektivisch gezielte Untersuchungen am Ort der zu erwartenden Ablagerung durchgeführt werden, um Ablagerungsraten oder Ablagerungskinetiken zu bestimmen. Zusätzlich ist die Identifikation zunächst unbekannter Grenzparameter anderer Stoffsysteme möglich. Auf diese Weise können vorteilhafte Prozessfenster, die das Überschreiten der identifizierten Grenzparameter, wie bspw. Bulk- oder Wandtemperatur, ausschließen, definiert werden, um so das Einsetzen einer Belagbildung bei der Prozessierung foulinganfälliger Stoffe zu vermeiden.

Zum Erreichen dieser Ziele wird der eingesetzte Mikrowärmeübertrager und Versuchsaufbau im sauberen Zustand zunächst umfassend wärme- und strömungstechnisch charakterisiert. Darauf aufbauend können geeignete Nußelt-Korrelationen identifiziert und angepasst sowie empirische Beziehungen zur Beschreibung der auftretenden Wärmeverluste bei unterschiedlichen Prozessparametern und Apparatekonfigurationen formuliert werden. Anhand einer iterativen, segmentweisen Vorausberechnung werden anschließend lokale Wand- und Fluidtemperaturen des Wärmeübertragers im sauberen Zustand bestimmt und experimentell validiert.

Zudem werden Foulingexperimente bei konstanten Prozessbedingungen durchgeführt, wobei der Verschmutzungszustand des Wärmeübertragers anhand des gemessenen Druckverlustes sowie der erreichten Austrittstemperaturen fortlaufend überwacht wird. Die Experimente enden zeitgesteuert nach einer im Vorfeld definierten Versuchszeit. Verschmutzte und saubere Bereiche des Wärmeübertragers werden durch die gezielte Einfärbung der dünnen Ablagerungen nach Versuchsende bildoptisch ausgewertet.

Unter der Annahme dünner Foulingschichten, ohne messbaren Einfluss auf Druckverlust und Austrittstemperaturen während der Versuchsdurchführung, kann der Einfluss dieser Schichten auf den Wärmeübergang zunächst vernachlässigt werden. Somit gelingt die Verknüpfung des beobachteten Ortes des Foulings mit den zuvor berechneten Temperaturprofilen des sauberen Wärmeübertragers. Folglich können stoffsystemabhängige Grenzparameter für die Initiierung einer Belagbildung ermittelt werden. Bei Kenntnis dieser stoffsystemabhängigen Parameter kann der Ort der zu erwartenden Ablagerung im Wärmeübertrager für unterschiedliche Prozessbedingungen vorausgesagt und experimentell nachgewiesen werden.

2 Stand des Wissens

Im folgenden Kapitel werden die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit nötigen Grundlagen dargestellt und der relevante Stand des Wissens übersichtlich zusammengefasst. Nach einer kurzen Einordung der Begriffe *Mikromaßstab* und *Mikrokanal* wird die Gültigkeit der Kontinuumstheorie im Mikromaßstab diskutiert und ausgewählte Gesetzmäßigkeiten der Größenskalierung erläutert. Anschließend werden Zusammenhänge und Besonderheiten der fluiddynamischen und wärmetechnischen Berechnung mikrostrukturierter Wärmeübertrager unter laminaren Strömungsbedingungen dargestellt. Zuletzt folgt ein Überblick über den Themenbereich *Fouling* mit besonderem Augenmerk auf mikrostrukturierte Apparate und der thermisch induzierten Ablagerung von Proteinen, im speziellen Molkenproteinen.

2.1 Grundlagen der Miniaturisierung

In der Mikroverfahrenstechnik werden zur Umsetzung verfahrenstechnischer Grundoperationen Apparate mit geringen charakteristischen Abmessungen verwendet. Da die Begriffe *Mikromaßstab*, *Mikrostruktur oder mikrostrukturierter Apparat* keiner einheitlichen Definition unterliegen und je nach Autor, Fachdisziplin oder Kontext unterschiedliche Vorstellungen bezüglich der absoluten Dimensionen bestehen, zeigt Abbildung 1 eine erste Einordung einiger technischer oder biologischer Struktureinheiten sowie verfahrenstechnischer Apparate in Abhängigkeit ihrer charakteristischen Länge [8].

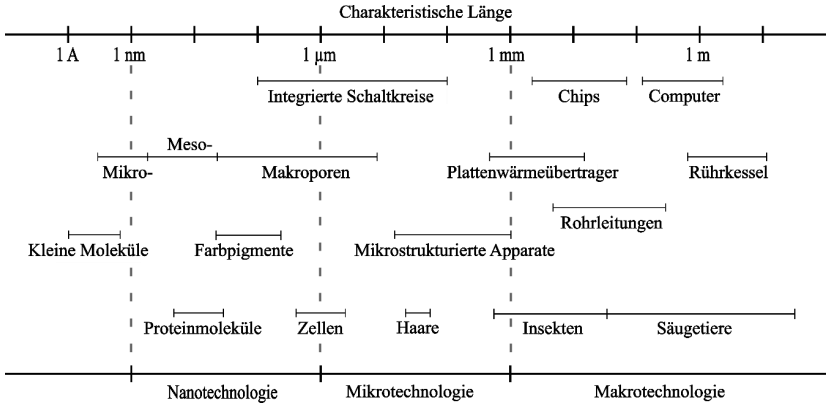

Abbildung 1: Charakteristische Längen verschiedener Struktureinheiten und Bauteile. Modifizierte Darstellung nach [8].

Nach heute gängigem Verständnis sind mikrostrukturierte Apparate Baueinheiten, in denen mindestens eine der für den betrachteten Apparat charakteristischen, funktionsnotwendigen Dimension, wie beispielsweise Länge, Breite, Höhe oder Durchmesser, kleiner als 1 mm ausgeführt ist [7–9]. Die entsprechenden verfahrenstechnischen Grundoperationen laufen dabei typischerweise innerhalb sogenannter *Mikrokanäle* ab. Tabelle 1 zeigt eine übliche Zuordnung der Präfixe *Makro*, *Mini*, *Mikro* und *Nano* am Beispiel von Strömungskanälen beliebiger Querschnittsformen [43].

Tabelle 1: Klassierung von Strömungskanälen in Anhängigkeit ihrer kleinsten Kanaldimension [43].

Bezeichnung	Kanaldimension in µm
Makrokanal	> 3000
Minikanal	3000 – 1000
Mikrokanal	1000 – 10
Nanokanal	< 1

Im Gegensatz zu konventionellen Apparaten verfügen mikrostrukturierte Apparate über ein größeres Verhältnis von technisch relevanter Oberfläche zu innerem Volumen. Dadurch werden unter anderem Wärmetransportvorgänge deutlich intensiviert. Mikrostrukturierte Reaktoren sind folglich besonders für sehr schnelle sowie stark exotherme oder endotherme Reaktionen geeignet. Darüber hinaus intensivieren sich ebenfalls Stofftransportvorgänge mit zunehmender Verkleinerung charakteristischer Abmessungen. Erreichbare Mischgeschwindigkeiten liegen in Mikromischern deutlich höher als in konventionellen Apparaten. Maßgeblich für die beschriebene Prozessintensivierung sind unter anderem kürzere Transport- und Mischwege sowie größere treibende Gradienten. Eine ausführliche Beschreibung weiterer Vorteile der Miniaturisierung kann den Werken von Hessel [4–6], Brand [8] oder Kockmann [9] entnommen werden. Die Erschließung potentiell vorteilhafter Einsatzfelder mikrostrukturierter Apparate oder alternativer Prozessfenster und Reaktionsrouten werden darüber hinaus in mehreren Zeitschriftenbeiträgen thematisiert [15–17].

2.1.1 Theorien zur Strömung im Mikromaßstab

Die stetige Verkleinerung charakteristischer Abmessungen innerhalb mikrostrukturierter Apparate führt zu einem empfindlicheren strömungstechnischen Verhalten. Effekte, die im Makromaßstab vernachlässigbar sind, müssen im Mikromaßstab unter gewissen Randbedingungen berücksichtigt werden. Dieser Umstand muss bereits in der Entwurfsphase entsprechender Apparate sowie während der Auswertung experimenteller Ergebnisse berücksichtigt werden. Die gängigsten etablierten Strömungstheorien basieren auf grundsätzlich verschiedenen Vorstellungen. Während das molekulare oder auch diskrete Strömungsmodell versucht, jedes einzelne Molekül sowie seine Wechselwirkungen mit anderen Molekülen zu beschreiben, betrachtet das Kontinuumsmodell den gewählten Kontrollraum und die darin enthaltenen Moleküle als lückenloses, zusammenhängendes Fluid mit fortlaufenden Eigenschaften [7–9].

Wird das Verhalten von Fluiden aus molekularer Sicht betrachtet, bestimmen intermolekulare Anziehungs- und Abstoßungskräfte das beobachtete Verhalten. Während die Anziehungskräfte durch van-der-Waals-Kräfte beschrieben werden, resultieren die Abstoßungskräfte aus einer Überlagerung der voll besetzten Elektronenorbitale der Moleküle. Beide Kräfte werden durch das sogenannte *Lennard-Jones-Potential* berücksichtigt und sind für elektrisch neutrale Moleküle maßgeblich durch den Abstand der Moleküle zueinander sowie den Moleküldurchmesser bestimmt. Basierend auf der *Kinetiktheorie* sowie der *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* können die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Molekülgeschwindigkeit und die freie Weglänge zwischen mehreren Molekülen bestimmt werden [7].

Wird das Fluid und die in ihm enthaltenen Moleküle jedoch als Kontinuum betrachtet, definiert sich dieses anhand kontinuierlicher Materialeigenschaften, wie beispielsweise Dichte, Viskosität oder Temperaturleitfähigkeit. Basierend auf den *Navier-Stokes-Gleichungen* und dem Energieerhaltungsgesetz des *1. Hauptsatzes der Thermodynamik* können Transport- und Ausgleichsvorgänge im betrachteten Volumen durch Differentialgleichungen beschrieben werden. Zusätzlich werden Flüssigkeiten oder Gase anhand der unterschiedlich stark ausgeprägten thermischen Schwingungsamplituden ihrer Moleküle sowie der daraus resultierenden unterschiedlich starken intermolekularen Wechselwirkungen unterschieden. So sind Flüssigkeiten beispielsweise sowohl durch moderate Schwingungsamplituden als auch moderate intermolekulare Wechselwirkungen gekennzeichnet, während Gase im Allgemeinen große Schwingungsamplituden und damit große Abstände zwischen einzelnen Molekülen in Verbindung mit verhältnismäßig schwachen intermolekularen Wechselwirkungen aufweisen [7].

Die Zulässigkeit der Betrachtung als Kontinuum kann mithilfe der sogenannten *Knudsen-Zahl* überprüft werden. Gleichung 1 zeigt die Definition der dimensionslosen Knudsen-Zahl, welche aus dem Verhältnis der mittleren freien Weglänge der Moleküle Λ und einer charakteristischen Länge l des betrachteten Apparates gebildet wird.

$$Kn = \frac{\Lambda}{l} \tag{1}$$

Ergänzend hierzu zeigt Tabelle 2 Gültigkeitsbereiche verschiedener Strömungstheorien in Abhängigkeit der Knudsen-Zahl [7-8]. Somit kann überprüft werden, ob das betrachtete Fluid unter den gegebenen Randbedingungen als Kontinuum behandelt werden kann, oder ob andere Theorien zur Beschreibung der Strömung verwendet werden müssen. Besonders für Gase ist diese Überprüfung essentiell. Die Definition einer freien Weglänge für Flüssigkeiten wird hingegen kritisch beurteilt. Dennoch können Flüssigkeiten aufgrund ihrer deutlich höheren Molekülanzahl pro Volumenelement auch in mikrostrukturierten Apparaten unter fast allen Randbedingungen als Kontinuum behandelt werden [8]. Die Betrachtung von Stickstoff (Λ = 100 nm) als Kontinuum ist unter Normalbedingungen beispielsweise bis zu einer kritischen Kanalabmessung von 100 µm zulässig. Wasser (Λ = 0,1 nm) hingegen darf unter identischen Bedingungen bis zu einer kritischen Kanalabmessung von 0,1 µm als Kontinuum behandelt werden [7].

Tabelle 2: Gültigkeit unterschiedlicher Strömungsmodelle in Abhängigkeit der Knudsen-Zahl [7].

Knudsen-Zahl	**Strömungstheorie**
$Kn < 10^{-3}$	Kontinuumsmodell mit Haftbedingung
$10^{-3} < Kn < 10^{-1}$	Kontinuumsmodell mit Gleitbedingung
$10^{-1} < Kn < 10$	Übergangsströmung
$Kn > 10$	Freie molekulare Strömung

2.1.2 Gesetzmäßigkeiten der Größenskalierung

Während die Durchströmung konventionell dimensionierter Apparate hauptsächlich durch volumengebundene Kräfte, wie zum Beispiel Trägheitskraft und Schwerkraft gekennzeichnet ist, gewinnen im Mikromaßstab oberflächenassoziierte Kräfte, wie Reibungskraft oder Grenzflächenspannung, an Bedeutung [7]. Gemäß der in den klassischen Ingenieurswissenschaften verankerten *Ähnlichkeitstheorie* lassen sich unterschiedliche Systeme anhand dimensionsloser Kennzahlen beschreiben, skalieren und miteinander vergleichen. Demnach gelten Systeme als geometrisch und/oder physikalisch ähnlich, sofern die zur Beschreibung der Systeme geeigneten dimensionslosen Kennzahlen im selben Wertebereich liegen [44].

Die Reduktion der räumlichen Dimensionen ist geprägt durch eine Verringerung der Längenabmessungen. Mithilfe des Skalierungsfaktors S kann die Auswirkung der Miniaturisierung auf physikalische Grundgrößen und damit gebildete dimensionslose Kennzahlen anschaulich beschrieben werden. Für die Miniaturisierung von Systemen gilt $S < 1$. Folglich verursachen positive Potenzen des Skalierungsfaktors eine Abnahme der betrachteten Größe, während negative Potenzen zu seiner Zunahme führen. Handelt es sich um keine Skalierungsgröße ergibt sich der Skalierungsfaktor zu $S^0 = 1$ [7].

Basierend auf den Dimensionen Länge (L), Zeit (T) und Masse (M) zeigt Tabelle 3 die abgeleitete Skalierung einiger Grundgrößen mit Zunahme der Miniaturisierung. Während sowohl Längenabmessung, Oberfläche und Volumen mit unterschiedlicher Potenz abnehmen, nimmt die Strömungsgeschwindigkeit unter Annahme eines konstanten Volumenstromes quadratisch zu. Da die Masse über den Proportionalitätsfaktor der Dichte mit dem Volumen gekoppelt ist, skalieren Masse und Volumen mit derselben Potenz, sofern das Kontinuumsmodell angenommen werden darf.

Tabelle 3: Abgeleitete Skalierung einiger physikalischer Grundgrößen.

Größe	Dimension	Skalierung
Längenabmessung	L	S^1
Oberfläche	L^2	S^2
Volumen	L^3	S^3
Geschwindigkeit	L/T	S^{-2}
Masse	M	S^3

Unter der Annahme einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit u sowie der Gültigkeit des Kontinuumsmodells ergeben sich die in Tabelle 4 zusammengefassten Skalierungsgesetze einiger ausgewählter dimensionsloser Kennzahlen [8].

Tabelle 4: Skalierungsgesetze ausgewählter dimensionsloser Kenngrößen [8].

Kennzahl	Bedeutung	Definition	Skalierung
Bo	$\frac{\text{Schwerkraft}}{\text{Oberflächenkraft}}$	$\frac{\rho \cdot g \cdot {d_\mathrm{h}}^2}{\sigma}$	S^2
Fr	$\frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Schwerkraft}}$	$\frac{u}{\sqrt{g \cdot d_\mathrm{h}}}$	$S^{-0,5}$
Gr	$\frac{\text{Auftriebskraft}}{\text{Zähigkeitskraft}}$	$\frac{g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot l^3}{\nu^2}$	S^3
Pe	$\frac{\text{konvektiver Wärmetransport}}{\text{Wärmeleitung}}$	$\frac{l \cdot u \cdot \rho \cdot c_\mathrm{p}}{\lambda}$	S^1
Pr	$\frac{\text{Strömungsgrenzschichtdicke}}{\text{Temperaturgrenzschichtdicke}}$	$\frac{\eta \cdot c_\mathrm{p}}{\lambda}$	1
Re	$\frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}}$	$\frac{\rho \cdot u \cdot d_\mathrm{h}}{\eta}$	S^1
We	$\frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenkraft}}$	$\frac{\rho \cdot u^2 \cdot d_\mathrm{h}}{\sigma}$	S^1

2.2 Mikrostrukturierte Wärmeübertrager

Die Übertragung von Wärme gehört zu den ältesten und bedeutendsten verfahrenstechnischen Grundoperationen. Die möglichst effiziente Übertragung von Wärme durch Wärmeübertrager ist für die Gestaltung optimierter und nachhaltiger technischer Prozesse essenziell und steht daher seit Langem im Fokus der Wissenschaft [45–47]. Seit Mitte des 20. Jahrhundert wurden eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Untersuchungen sowohl zur Fluiddynamik als auch zur Wärmeübertragung in Mikrokanälen mit unterschiedlichsten Querschnitten und Randbedingungen durchgeführt [48]. Die erzielten und teilweise konträren Ergebnisse sowie die verwendete Messtechnik wurden seither in mehreren Übersichtsartikeln und Büchern gebündelt und kritisch diskutiert. Beispielhaft seien in dieser Arbeit die Reviews von Papautsky [49], Sobhan und Garimella [50], Obot [51], Herwig [52] und Hassan [53] genannt. Umfangreiche Bücher wurden unter anderem von Hessel [4–6], Brand [8], Kockmann [9], Kandlikar [43], Yarin [48] und Celata [54] herausgegeben bzw. verfasst.

Neben notwendiger Peripherie, wie beispielsweise Prozessanschlüsse, Strömungsverteiler oder form- und strukturgebende Grundkörper, bestehen mikrostrukturierte Wärmeübertrager grundsätzlich aus kleinen Strömungskanälen. Einfache Laborapparate sind häufig modular und leicht demontierbar in Sandwichbauweise ausgeführt und besitzen lediglich eine Strukturfolie mit einem oder wenigen parallelen Strömungskanälen.

Moderne Prozessapparate bestehen hingegen aus mehreren Strukturfolien, die stoffschlüssig zu einem Stack verbunden werden. Abbildung 2 illustriert exemplarisch a) einen kompletten Kreuzstrom-Wärmeübertrager, b) verschiedene mikrostrukturierte Grundkörper unterschiedlicher Größe sowie c) die zu einem Grundkörper verschweißten Strukturfolien [55].

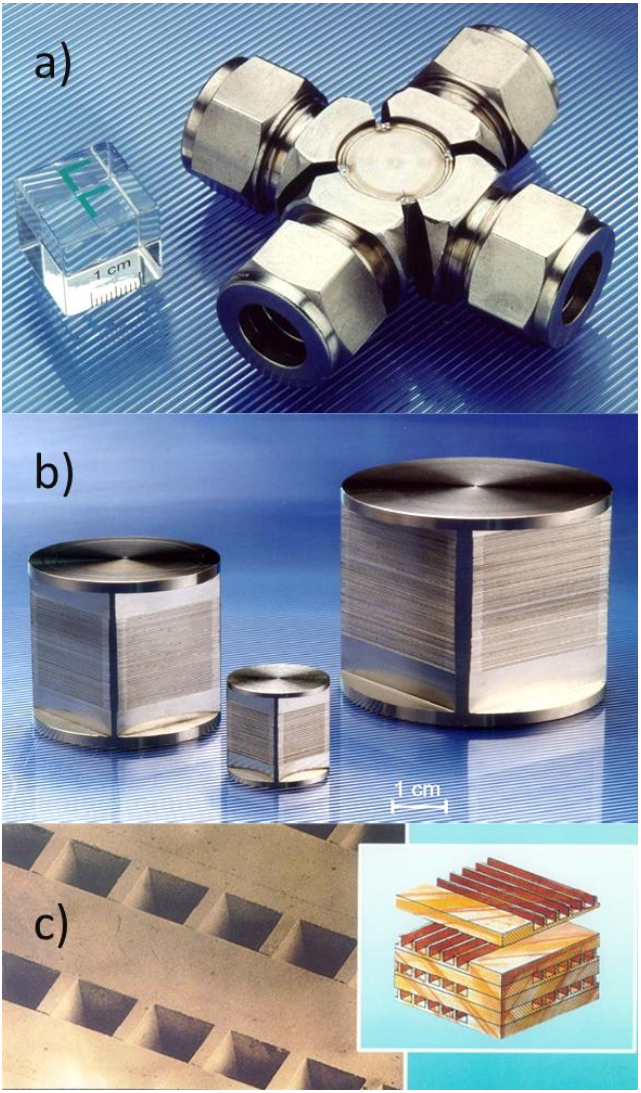

Abbildung 2: a) Kreuzstrom-Wärmeübertrager mit Prozessanschlüssen b) Grundkörper verschiedener Kreuzstrom-Wärmeübertrager unterschiedlicher Größen c) Blick auf die verschweißten Strukturfolien eines Grundkörpers. Die Abbildungen wurden vom IMVT (KIT) zur Verfügung gestellt.