

**Organische Leuchtdioden als Lichtquellen für Photoreaktionen in
mikrostrukturierten Reaktoren**

Dissertation

L^AT_EX

**Organische Leuchtdioden als Lichtquellen für
Photoreaktionen in mikrostrukturierten
Reaktoren**

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 Diplom-Chemiker Dirk Ziegenbalg
geboren am 26. Oktober 1985 in Freiberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Günter Kreisel (ehemals Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie)
2. PD Dr. rer. nat. habil. Dieter Weiß (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie)
3. Prof. Dr.-Ing. Michael Schlüter (Technische Universität Hamburg-Harburg, Institut für Mehrphasenströmungen (V-5))

Tag der öffentlichen Verteidigung: 16. Januar 2013

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	IX
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Photochemie	3
2.2 Wechselwirkung von Strahlung und Materie	6
2.2.1 Allgemeines	6
2.2.2 Anregungs- und Desaktivierungsprozesse	7
2.3 Lichtquellen	10
2.4 Reaktionstechnik photochemischer Reaktionen	13
2.5 Mikroverfahrenstechnik	14
2.5.1 Allgemeines	14
2.5.2 Gas-Flüssig-Strömungen im Mikroreaktor	16
2.6 Photochemische Umsetzungen in Mikroreaktoren	17
2.7 Photooxygenierungen	20
3 Motivation und Aufgabenstellung	27
4 Gang der Untersuchungen	29
4.1 Allgemeines	29
4.1.1 Lichtquellen	29
4.1.1.1 μ OLED-160-G1(GFX) Displays	29
4.1.1.2 Engineering Samples der ORBEOS CDW-031 OLEDs	30
4.1.1.3 Kommerzielle ORBEOS CDW-031 OLEDs	30
4.1.1.4 Lichtquellen für Vergleichszwecke	32
4.1.2 Experimentelles Vorgehen	32
4.1.2.1 Versuchsaufbau	32
4.1.2.2 Betriebsbedingungen	33

4.1.2.3	Vorgehen zur Auswertung der Rohdaten	33
4.1.3	Analytik	35
4.2	Machbarkeitsstudien	37
4.2.1	μ OLED-160-G1(GFX) Displays	37
4.2.1.1	Anmerkungen	37
4.2.1.2	Ascaridol-Synthese im Rundkolben	37
4.2.1.3	Ascaridol-Synthese im Mikroreaktor	39
4.2.1.4	Diskussion	41
4.2.2	OREBEOS CDW-031 OLEDs (Engineering Samples)	41
4.2.2.1	Versuchsaufbau und generelle Eignung	41
4.2.2.2	Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen	43
4.2.2.3	Strömungsverhältnisse	46
4.2.2.4	Diskussion	47
4.3	Entwicklung eines modularen Photoreaktors	47
4.3.1	Anforderungen	47
4.3.2	Umsetzung	47
4.4	Reaktionstechnische Untersuchungen mit OREBEOS CDW-031 OLEDs	49
4.4.1	Allgemeines	49
4.4.2	Versuchsaufbau	49
4.4.3	Chemische Aspekte der Reaktionstechnik	50
4.4.3.1	Veränderung der Terpinenkonzentration	50
4.4.3.2	Veränderung der Sauerstoffkonzentration	50
4.4.3.3	Einfluss des Lösungsmittels	53
4.4.3.4	Einfluss der Temperatur	54
4.4.3.5	Veränderung des Sensibilisators	57
4.4.3.6	Diskussion	59
4.4.4	Apparatetechnische Aspekte der Reaktionstechnik	60
4.4.4.1	Veränderung der Anzahl an OLEDs mit drei Modulen	60
4.4.4.2	Vergleich der weißen OLEDs mit einer Wolframlampe	63
4.4.4.3	Einfluss der Reflexion	64
4.4.4.4	Veränderung der Reaktoranzahl mit zwei OLEDs pro Modul	67
4.4.4.5	Veränderung der Reaktoranzahl mit einer OLED pro Modul	68
4.4.4.6	Verweilzeit	71
4.4.4.7	Perfluorhexan als Sauerstoffträger	83
4.4.4.8	Diskussion	85
4.4.5	Alternative Edukte	85
4.4.5.1	Synthese von Rosenoxid	85
4.4.5.2	Umsetzung von 1,5-Dihydroxynaphthalin	87
4.4.5.3	Umsetzung von 2-(3-Methoxyphenyl)-3-Methyl-1-Benzofuran	88
4.4.5.4	Umsetzung von Cyclohexen	90
4.4.5.5	Diskussion	90
4.4.6	Ganzheitliche Bewertung der Effizienz des Photoneneintrags	91
4.4.6.1	Kinetik	91
4.4.6.2	Photonenbilanz	95
4.4.6.3	Produktivität	108
4.4.6.4	Diskussion	112

5 Zusammenfassung und Ausblick	113
Literaturverzeichnis	117
Abbildungsverzeichnis	125
Schemaverzeichnis	129
Tabellenverzeichnis	131
A Experimenteller Teil	133
A.1 Versuchsaufbau	133
A.2 GC Methoden	134
A.2.1 Terpinen	134
A.2.2 Citronellol	135
A.2.3 1,5-Dihydroxynaphthalin	135
A.2.4 2-(3-Methoxyphenyl)-3-Methyl-1-Benzofuran	135
A.2.5 Cyclohexen	136
A.3 Chemikalien	136
A.4 Analytik	136
A.5 Messung der Bestrahlungsstärke	136
B Skript zur Parameterbestimmung der Verweilzeitmodelle	139
C Konstruktionszeichnungen des modularen Photoreaktors	145

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. Günter Kreisel danke ich für die Möglichkeit, die vorliegende Dissertation in seiner Arbeitsgruppe bearbeiten zu können, die Betreuung und die Anfertigung des Erstgutachtens. Insbesondere die stets gewährten Freiheiten, mich mit allen spannenden, fachnahen und fachfremden Themen zu beschäftigen, die mir während der Promotionszeit über den Weg gelaufen sind, haben mich stets aufs Neue motiviert.

PD Dr. Dieter Weiß möchte ich einerseits für die Anfertigung des Zweitgutachtens und andererseits für die vielen Diskussionen und die Bereitstellung diverser Ausgangsstoffe und Chemikalien danken. Die häufig sehr pragmatischen Lösungsansätze bei der experimentellen Durchführung der Versuche haben mir oft das Leben deutlich erleichtert.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Dana Kralisch für die stete Betreuung, die zahlreichen interessanten Diskussionen, die Ermöglichung der vielen Tagungs- und Konferenzbesuche sowie ihre unermüdliche Unterstützung.

Bei allen Laborkollegen des ehemaligen Labors 217 bedanke ich mich für die zu jeder Zeit lockere Atmosphäre, die vielen offenen Ohren und hilfsbereiten Hände. Unsere zahlreichen Grill- und Spiele-Abende waren immer eine willkommene Anlass zur Entspannung. Auch unsere regelmäßigen Kafferunden waren immer sehr abwechslungsreich und anregend. Insbesondere sei hier Christoph Kompter erwähnt, der mich die gesamte Zeit der Promotion mit Rat und Tat begleitet hat.

Für die vielen durchgeführten Versuche möchte ich mich bei Armando Mandlule, Cindy Weidauer, Johannes Luh, Alexander Thieme, Daniel Goldmann, Marcel Dahms, Steve Gläser und Romy Schlage bedanken, die diese im Rahmen von Forschungspraktika oder als HiWi durchgeführt haben.

Herrn Wolfgang Fährdrich und den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt des Institutes für Physikalische Chemie der FSU Jena danke ich für die Anfertigung neuer Reaktoren und Bauteile.

Allen ehemaligen und aktuellen Kollegen der Arbeitsgruppe Kreisel/Kralisch danke ich für die stets gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft.

Für die Einführung in die Erstellung, Umsetzung und Auswertung von statistischen Versuchsplänen bedanke ich mich bei Marcus Franke. Ohne dieses Werkzeug wäre diese Arbeit nicht in der vorliegenden Art und Weise möglich gewesen.

Dirk Schuch danke ich zum einen für die Motivation und die Unterstützung bei unseren Ausflügen in die weite Welt der Wirtschaftswissenschaften. Zum anderen möchte ich ihm für die zahlreichen Ideen danken, durch die ich mich viele Stunden lang mit Python, L^AT_EX und sonstiger Software beschäftigen konnte.

Für die regelmäßige Abwechslung beim Gang in die Mensa danke ich der Mensarunde.

Den Mitarbeitern des ITUC danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die Unterstützung bei allen noch so ausgefallenen Wünschen.

Der Firma OSRAM, insbesondere in Person von Herrn Dr. Christoph Gärditz, danke ich für die Bereitstellung der Engineering Samples der ORBEOS CDW-031 OLEDs.

Meiner Familie und besonders meiner Melanie möchte ich für die stete Unterstützung und das viele Verständnis für meinen chronischen Zeitmangel während der Anfertigung der Arbeit danken.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

A	Absorption
F	Fluoreszenz
FQS	Fehlerquadratsumme
HOMO	Highest Occupied Molecule Orbital - höchstes besetztes Molekülorbital
IC	Internal Conversion
IMM	Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH
ISC	Intersystem Crossing
LED	Light Emitting Diode - Leuchtdiode
LTF	Little Things Factory GmbH
LUMO	Lowest Unoccupied Molecule Orbital - niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
OLED	Organic Light Emitting Diode - organische Leuchtdiode
P	Phosphoreszenz
RL	Reaktionslösung
S	Singulett-Zustand
SR	Schwingungsrelaxation
T	Triplet-Zustand
U	Umsatz

Lateinische Buchstaben

A	m^2	Fläche
B_o	1	Bodensteinzahl
c	mol/L	Konzentration
d	cm	Schichtdicke
D_{ax}	m^2/s	axiale Dispersion
E	Nm	Energie
E_λ	1	Extinktion bei Wellenlänge λ
$E(\theta)$	1	Verweilzeitspektrum
g	-	gasförmig
h	Js	Plancksches Wirkungsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)
I	W/m^2	Intensität/Bestrahlungsstärke
k	variabel	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion
l	m	Länge
G	-	flüssig
m	variabel	Anstieg
N	1	Anzahl
n	variabel	Achsenabschnitt
N_A	1/mol	Avogadro-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23}$ 1/mol)
n_{Pho}	mol	Stoffmenge der Photonen
P	W	Leistung
$P(y)$	variabel	Zufallswert
Q	J	Strahlungsenergie
R	m	Kernabstand
$r_{O_2/RL}$	1	O ₂ /RL-Verhältnis
T	%	Transmission
t	s bzw. h	Zeit
u	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
\dot{V}	mL/min	Volumenstrom

V	L	Volumen
x	variabel	allgemeine Variable
y	variabel	Funktionswert
Griechische Buchstaben		
Δ	variabel	Differenz
ε	L/mol/cm	Extinktionskoeffizient
η	%	Wirkungsgrad
η_{el}	%	Elektrischer Wirkungsgrad der OLEDs
η_{LM}	Pas	dynamische Viskosität des Lösungsmittels
η_{Abs}	%	Wirkungsgrad des Absorptionsspektrums (entspricht dem Anteil der absorbierten Photonen)
η_A	%	Wirkungsgrad der Absorptionsfläche (entspricht dem Verhältnis der Absorptions- zur Emissionsfläche)
$\eta_{Pho,A,Abs,Quant,Refl}$	%	Gesamtwirkungsgrad des Reaktionssystems korrigiert um Absorptionsfläche, Absorptionsspektrum, Quantenausbeute und Reflexion
$\eta_{Pho,A,Abs,Quant}$	%	Gesamtwirkungsgrad des Reaktionssystems korrigiert um Absorptionsfläche, Absorptionsspektrum und Quantenausbeute
$\eta_{Pho,A,Abs}$	%	Gesamtwirkungsgrad des Reaktionssystems korrigiert um Absorptionsfläche und Absorptionsspektrum
$\eta_{Pho,A}$	%	Gesamtwirkungsgrad des Reaktionssystems korrigiert um Absorptionsfläche
η_{Pho}	%	Gesamtwirkungsgrad des Reaktionssystems
λ	nm	Wellenlänge
ν	1/s	Frequenz (einer elektromagnetischen Welle)
Φ	s	Strahlungsleistung
ϕ_{Quant}	%	Quantenausbeute
ϕ_λ	1/s	Quantenstrom bei Wellenlänge λ
$\tau_{^1O_2}$	s	Lebensdauer des 1O_2
τ	s	mittlere Verweilzeit
θ	1	dimensionslose Verweilzeit $\theta = t/\tau$

Indizes - hochgestellt

x' / x''	variabel	abgeleitete oder korrigierte Größe
\dot{x}	variabel/s	Strom (x/t)

Indizes - tiefgestellt

0		Ausgangs-
abs. Mol		absorbierende Moleküle
Benz		Benzofuran
e		physikalische/energetische Größe
el		elektrisch
Ereig		Ereignisse
ges		Gesamt-
ggw		(dynamisches) Gleichgewicht
K		Kugel
Kessel		Kessel
λ		Wellenlänge
max		maximal(er)
min		minimal(er)
Mod		Module
O ₂		Sauerstoff
OLED		OLED
Pho		Photonen
Q		Quadrat
R		Raum-
Reakt		Reaktor
Refl		Reflexion
RL		Reaktionslösung
Terp		Terpinen
Verw		Verweiler

Photochemische Umsetzungen sind ein wesentlicher Bestandteil des globalen Kohlenstoffkreislaufs. So werden durch die Photosynthese von Kohlenhydraten weltweit jährlich rund $2 \cdot 10^{11}$ t organische Trockenmasse erzeugt^[1], während 2011 weltweit „lediglich“ $4,4 \cdot 10^9$ t Rohöl gefördert wurden.

Dieser hohe Stellenwert von Photoreaktionen in biologischen Systemen spiegelt sich allerdings in der chemischen Industrie nicht annähernd wider. Trotz der Vorteile photochemischer Reaktionen wie der guten Dosierbarkeit, der hohen Temperaturtoleranz und den meist hohen Selektivitäten werden photonisch induzierte Reaktionen nur für die Synthese einer geringen Zahl an Produkten industriell eingesetzt.

Die Ursache für diesen Umstand ist zum einen im ökonomischen Bereich zu finden. Die künstliche Erzeugung von Licht ist in den meisten Fällen deutlich aufwendiger und damit kostspieliger als die Bereitstellung von Wärme für thermische Reaktionen. Zum anderen ergeben sich aus reaktionstechnischer Sicht andere Anforderungen an die Reaktoren und deren Auslegung als für Apparate für thermische Reaktionen. Der Entwicklungsaufwand steigt durch diese Gegebenheiten erheblich.

Photochemische Reaktionen werden im Bereich der aufbauenden Chemie häufig nur für die Herstellung von Spezialchemikalien oder Pharmazeutika eingesetzt. Ein prominentes Beispiel ist die technische Synthese von Rosenoxid. Die Herstellung dieses kommerziell wichtigen Duftstoffes erfolgt über einen photosensibilisierten Zwischenschritt, bei dem Singulett-Sauerstoff über eine SCHENCK-En-Reaktion in den Ausgangsstoff Citronellol eingebaut wird.

Im Bereich des Abbaus von Substanzen ist die Häufigkeit des Einsatzes von photochemischen Reaktionen ungleich größer. Insbesondere in der Ab- und Trinkwasseraufbereitung findet der photochemische Abbau regelmäßig Verwendung. Der Vorteil gegenüber konventionellen Reinigungsverfahren besteht darin, dass keine zusätzlichen Chemikalien in das aufzubereitende Wasser gegeben werden müssen. Eine notwendige, sich anschließende Abtrennung entfällt somit. Zusätzlich kann durch die Wahl einer geeigneten Lichtquelle und passender Photokatalysatoren leicht ein breites Spektrum an chemischen und auch biologischen Kontaminationen abgebaut werden.

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit chemischen Substraten und die Ausnutzung der hierdurch möglichen Synthesewege rückte in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung. Angetrieben durch den Energie- und Rohstoffwandel gewinnt insbesondere die photokatalytische Wasserstoffherzeugung an Bedeutung. Die Nutzung von Licht für den rein synthetischen Einsatz wird allerdings aus technischer Sicht weiterhin stiefmütterlich behandelt.

Unabhängig von chemisch-technischen Ansprüchen hat es bei den Lichtquellen große technische Fortschritte gegeben. Die Leistungsfähigkeit von Leuchtdioden (**Light Emitting Diode** – LED) hat ein Maß erreicht, das diese Lichtquellen auch für die Initiierung von Reaktionen interessant macht. Insbesondere der so eröffnete Zugang zu monochromatischer Strahlung ist hervorzuheben. Zusätzlich ist die spezifische Energieeffizienz dieser Strahler häufig deutlich größer als bei herkömmlichen Lichtquellen wie Quecksilberdampf-Lampen oder Xenon-Bogen-Lampen. Hiermit verbunden ist auch eine Verringerung der abgegebenen Verlustwärme. Durch beide Effekte können die variablen Kosten für die Energiebereitstellung sowohl für die Erzeugung als auch für die notwendige Kühlung deutlich gesenkt werden. Photoreaktionen werden somit im Idealfall auch aus ökonomischer Sicht interessant. Aus technologischer Sicht ergeben sich aus der kleinen Baugröße der LEDs neue konstruktive Möglichkeiten für Reaktoren.

In den letzten Jahren standen vor allem organische Leuchtdioden (**Organic Light Emitting Diode** – OLED) im Zentrum des öffentlichen und wissenschaftlichen Interesses. Diese Lichtquellen unterscheiden sich von herkömmlichen LEDs darin, dass statt anorganischer Halbleiter organische Substanzen als Licht emittierende Stoffe eingesetzt werden. OLEDs emittieren ebenso wie LEDs monochromatisches Licht. Ein entscheidender Unterschied besteht darin, dass OLEDs Flächenstrahler, während LEDs Punktstrahler sind. Dadurch werden OLEDs aus reaktionstechnischer Sicht interessant. Zur gleichmäßigen Bestrahlung von Reaktoren ist es nicht mehr notwendig, das Licht durch aufwendige Optiken aufzuweiten und gleichmäßig auf eine Fläche zu verteilen. Zusätzlich können OLEDs in sehr geringen Bauhöhen von wenigen Millimetern gebaut werden. Damit ergibt sich beispielsweise die Möglichkeit, stapelbare Photoreaktoren zu entwickeln.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurden OLEDs noch nicht für photochemische Umsetzungen eingesetzt. Das zu überwindende Hindernis für dieses Einsatzgebiet ist in der momentan noch geringen Leistungsfähigkeit der Lichtquellen zu sehen. Die Entwicklung von OLEDs ist hauptsächlich durch die Elektronikbranche getrieben. OLEDs finden hier vorwiegend Verwendung in Displays für Mobiltelefone oder Fernseher. Die Anforderungen für dieses Einsatzgebiet unterscheiden sich allerdings stark von den Notwendigkeiten der Photochemie. Eine große Helligkeit, d.h. ein großer Photonenstrom, ist für die Verwendung von OLEDs in elektronischen Geräten nur begrenzt notwendig.

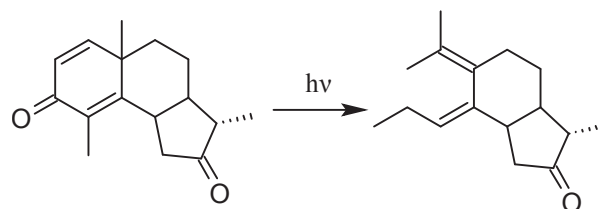
Unter diesen Voraussetzungen soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob OLEDs bereits im gegenwärtigen Entwicklungsstadium für photochemische Reaktionen eingesetzt werden können.

2.1 Photochemie

Photochemische Prozesse sind bereits seit einigen Tausend Jahren bekannt. So ist das Bleichen von Fasern durch das Sonnenlicht ein lange beschriebener und genutzter Prozess. Auch der schädliche Einfluss von Licht auf Bier gehört hierzu^[2].

Die dezidierte Nutzung von photochemischen Prozessen mit chemischem Hintergrund begann allerdings erst im 18. Jahrhundert. Eine der ersten bewusst herbeigeführten und untersuchten photochemischen Reaktionen war die Darstellung von NO_2 durch Bestrahlung von Salpetersäure mit Sonnenlicht durch PRIESTLEY^[3]. Weiterhin zeigte der Autor als erster, dass die Freisetzung von Sauerstoff bei der Photosynthese durch eine „grüne Substanz“ erfolgt^[4]. Die erste Reduktion von Metallionen durch Licht wurde 1831 durch DÖBEREINER beschrieben^[5]. TROMMSDORFF beobachtete die wohl erste photochemische Reaktion einer organischen Substanz, als er feststellte, dass sich die Kristalle des Santonins, einem Wurmmittel, im Sonnenlicht verfärben (s. Schema 2.1)^[6].

Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts blieb die Photochemie allerdings ein Randgebiet. Ein Hauptproblem stellte die Bereitstellung von Licht dar. In den allermeisten Fällen wurde Sonnenlicht ungefiltert und ohne Fokussierung verwendet. Erst die Verfügbarkeit von elektrisch betriebenen Lichtquellen ab dem Ende des 19. Jahrhunderts ermöglichte die Untersuchung von photochemischen Reaktionen unabhängig vom Wetter und der Tageszeit.



Schema 2.1: Umlagerung von Santonin zur Photosantonsäure durch Bestrahlung mit Licht.

Seit Beginn des 20. Jahrhunderts hat das Wissen über photochemische Prozesse stetig zugenommen. So ist mittlerweile eine Vielzahl von photochemischen Synthesewegen bekannt^[1;7-11]. Allgemein können folgende Reaktionsklassen unterschieden werden^[9]:

- Photochemische Spaltungsreaktionen
- Photosubstitutionsreaktionen
- Photoadditionsreaktionen
- Isomerisierungen und Umlagerungen
- Photochemische Redoxreaktionen

Trotz des gestiegenen Wissens spielen photochemische Reaktionen weiterhin häufig eine untergeordnete Rolle. **ALBINI und FAGNONI** stellten fest, dass lediglich etwa 1 % aller Artikel, die bei *Chemical Abstracts* als Artikel zur organischen Synthese klassifiziert sind, photochemische Schritte nutzen^[11]. Die Autoren führen diesen Umstand zum einen auf einen nicht ausreichenden Bekanntheitsgrad photochemischer Synthesewege und zum anderen auf eine Reihe von Vorurteilen zurück.

Auch im technischen/industriellen Bereich kommen photochemische Umsetzungen relativ selten zum Einsatz. Wird von der analogen Fotografie und der optischen Datenspeicherung abgesehen, gibt es nur einige wenige industriell durchgeführte Photoreaktionen. Hierzu gehören ein Zwischenschritt bei der Herstellung von Vitamin D, Photochlorierungen, Photosulfochlorierungen und Photonitrosierungen (Zugang zu Caprolactam) sowie die Herstellung von Rosenoxid durch Photoxygenierung^[9].

Die geringe wirtschaftliche Bedeutung photochemischer Synthesen spiegelt sich auch in den Lehrbüchern der Technischen Chemie wider. So finden sich im Buch „Lehrbuch Technische Chemie“ lediglich zwei Erwähnungen zu photochemischen Reaktionen^[12]. Eine ausführliche Behandlung der Thematik erfolgt nicht. In den Büchern zur Reaktionstechnik wird die Thematik ebenfalls weitgehend ausgeklammert^[13;14]. Die Behandlung technischer Photoreaktionen in spezialisierten Lehrbüchern beschränkt sich auf einige, wenige ältere Titel^[15;16].

Aus synthetischer Sicht ist eine Vielzahl an Reaktionen bekannt. Insbesondere der Zugang zu biologisch aktiven Substanzen ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen^[17]. **ALBINI und FAGNONI** geben einen ausführlichen Überblick über bekannte Synthesewege^[11]. Insgesamt lassen sich folgende Vorteile photochemischer Umsetzungen zusammenfassen^[18]:

- Zugang zu neuen Synthesewegen, die thermisch nicht möglich sind (Chemie der angeregten Singulett- und Triplett-Zustände)
- selektive Aktivierung einzelner Reaktanten und damit hohe Chemoselektivität und auch Stereoselektivität bei Verwendung monochromatischer Lichtquellen

- schonende Umsetzung von thermisch labilen Produkten bei (sehr) niedrigen Temperaturen
- direkte Nutzung von Sonnenlicht
- sehr gute Prozesskontrolle durch sofortige Unterbrechung nach Abschalten der Lichtquelle und genaue Dosierung der Photonen
- Zugang zu elektronisch angeregten Zuständen

Damit steht die Frage im Raum, weshalb photochemische Umsetzungen im Vergleich zu thermischen Reaktionen ein Nischendasein führen. Der triviale, aber entscheidende Unterschied ist der Bedarf an Photonen für die Reaktionen. Hierdurch ergeben sich die folgenden spezifische Anforderungen und Charakteristika^[15;18]:

- Notwendigkeit der Anpassung der Absorptionseigenschaften – nur absorbierte Photonen können chemische Prozesse auslösen
- Überlagerung des nichtlinearen Strahlungsfeldes mit Konzentrations-, Temperatur- und Strömungsfeldern
 - der größte Teil der Photonen wird häufig schon kurz nach der Reaktorwand absorbiert
 - (sehr) geringer Anteil an konvektivem Stofftransport in diesem Bereich
 - im Vergleich zu thermischen Reaktionen stark unterschiedliche Anforderungen beim *Scale-Up*
- geringe Raum-Zeit-Ausbeuten bei Reaktionen mit Quantenausbeuten kleiner 1
- häufig hohe Investitionskosten für spezielle Photoreaktoren und geeignete Lichtquellen
- Gewährleistung eines möglichst monochromatischen Photonenstroms durch externe bzw. interne Filter oder monochromatische Lichtquellen
- hohe Energiekosten, da die Erzeugung von Licht ineffizienter ist als die Erzeugung von Wärme

Diese Punkte verdeutlichen die im Vergleich zu thermischen Reaktionen hohen technologischen Anforderungen sowie den hohen Anspruch an die reaktionstechnische Auslegung der Apparate. Im Folgenden sollen die einzelnen Aspekte von methodischer Seite beschrieben werden.

2.2 Wechselwirkung von Strahlung und Materie

2.2.1 Allgemeines

Der Wechselwirkung der Photonen mit Materie kommt eine besondere Bedeutung zu. Wird ein Stoff mit einer geeigneten Wellenlänge bestrahlt, so können Photonen absorbiert werden. Mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit, der Quantenausbeute ϕ , werden anschließend chemische bzw. physikalische Prozesse ausgelöst:

$$\phi = \frac{\text{Anzahl chemischer/physikalischer Ereignisse}}{\text{Anzahl der eingestrahnten Photonen}} = \frac{N_{\text{Ereig}}}{N_{\text{Pho}}}. \quad (2.1)$$

Bei reinen photochemischen Reaktionen kann maximal eine Quantenausbeute von 1 erreicht werden. Sofern Quantenausbeuten größer 1 zu beobachten sind, folgt der eigentlichen Photoreaktion meist eine exotherme Atom- bzw. Radikalkettenreaktion.

Die Wechselwirkung von Licht mit beispielsweise einem gelösten Photosensibilisator kann durch das LAMBERT-BEERSche-Gesetz beschrieben werden^[9]:

$$E_{\lambda} \equiv \log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d. \quad (2.2)$$

Die Ausgangsintensität I_0 nimmt beim Durchgang durch die Lösung auf die Endintensität I ab. Das Ausmaß der Intensitätsabnahme hängt hierbei von der Konzentration c des Sensibilisators, dem Extinktionskoeffizient ε und der Schichtdicke d der Lösung ab. Abbildung 2.1 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

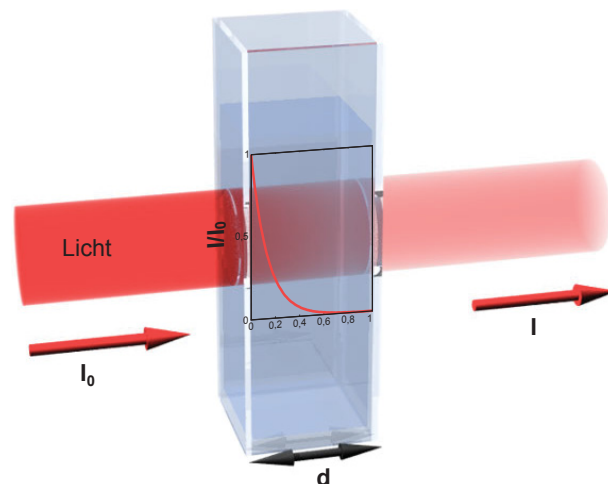


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Intensitätsabnahme von Licht beim Durchgang durch eine Farbstofflösung nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz. Die Abbildung wurde auf Grundlage von 19 erstellt.

Es wird deutlich, dass in diesem Beispiel etwa 80 % der Photonen im ersten Viertel der Schichtdicke absorbiert werden. Aus reaktionstechnischer Sicht ergibt sich hieraus ein Multiparameter-Optimierungsproblem. Die Eindringtiefe der Photonen kann durch einen Sensibilisator mit geringerer Extinktion oder durch die Verwendung einer geringeren Konzentration erhöht werden. Alternativ kann die Schichtdicke verringert werden. Als Randbedingung muss aber in allen Fällen eine möglichst vollständige Absorption der Photonen angestrebt werden.

Die absolute Anzahl an ausgelösten Ereignissen ist proportional zur Quantenausbeute ϕ , dem Extinktionskoeffizient ε und der Anzahl der zur Verfügung stehenden, absorbierenden Moleküle (bei gleicher Anzahl an eingestrahlenen Photonen):

$$N_{\text{Ereig}} = N_{\text{abs.Mol}} \cdot \phi \cdot \varepsilon = c \cdot V \cdot \phi \cdot \varepsilon. \quad (2.3)$$

Demnach erscheint es zunächst unerheblich, ob eine hohe Konzentration und eine geringe Schichtdicke oder eine geringe Konzentration und eine hohe Schichtdicke eingesetzt werden (bei gleichem Extinktionskoeffizienten). Absolut gesehen kann die gleiche Anzahl an Ereignissen ausgelöst werden. Aus ökonomischer Sicht ist es jedoch sinnvoller, eine hohe Konzentration des absorbierenden Stoffes und eine geringe Schichtdicke zu verwenden. Durch das Arbeiten mit hohen Konzentrationen kann die benötigte Menge an Lösungsmittel reduziert und zusätzliche Verluste vermindert werden, die durch Streuung oder Reflexion der Strahlung verursacht werden.

2.2.2 Anregungs- und Desaktivierungsprozesse

Die potentielle Energie von Molekülen lässt sich durch sogenannte Morse-Kurven darstellen. Abbildung 2.2 stellt diese für ein zweiatomiges Molekül dar^[9]. Einige Kernschwingungsniveaus (horizontale Linien) sind in der Darstellung schematisch veranschaulicht. Der elektronische Grundzustand S_0 und die jeweiligen angeregten Zustände besitzen eigene Potentialkurven. In der Abbildung ist nur der erste angeregte Zustand S_1 dargestellt. Der Gleichgewichtsabstand der Atome R_0 des Grundzustandes unterscheidet sich vom Gleichgewichtszustand des angeregten Zustandes R_1 . Häufig ist der Gleichgewichtsabstand des angeregten Zustandes größer als der Abstand des Grundzustandes. Der angeregte Zustand stellt damit im Prinzip ein neues Molekül dar.

Nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip verändern die schweren Atomkerne ihre Lage während des sehr schnellen elektronischen Übergangs nicht^[9]. Damit sind, wie in Abbildung 2.2 ersichtlich, nur senkrechte Übergänge möglich. Durch die Aufnahme der Energie $h\nu_A$ geht das Elektron nicht in den Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustandes über, sondern in einen höheren. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass bei Raumtemperatur nur das unterste Schwingungsniveau des Grundzustandes besetzt ist. Eine elektronische Anregung erfolgt demnach immer aus dem Grundzustand heraus. Für den ersten angeregten Zustand gilt gleiches. Ein angeregtes Elektron equilibriert deshalb thermisch zunächst in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes, bevor es unter Emission von Licht der Energie $h\nu$ in den elektronischen Grundzustand zurück fällt (Fluoreszenz). Aufgrund des FRANCK-CONDON-Prinzips fällt das Elektron

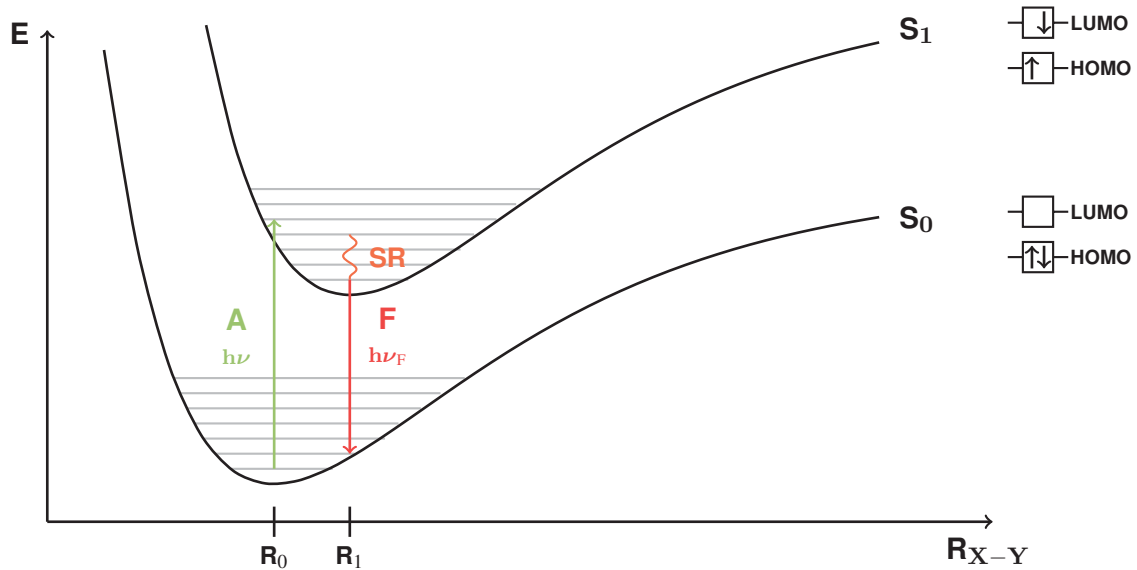


Abbildung 2.2: Potentialkurvenschema für die Anregung eines zweiatomigen Moleküls durch Licht. Erstellt in Anlehnung an 9

nicht in den Schwingungsgrundzustand, sondern in einen höheren Schwingungszustand zurück. Die Energie der Emission ist aus diesen Gründen immer kleiner als die der Anregung (bei Ein-Photonen-Prozessen).

Die Kästchen in der Abbildung deuten an, dass das Elektron vom höchsten besetzten Orbital (**H**ighest **O**ccupied **M**olecule **O**rbital – HOMO) in das niedrigste unbesetzte Orbital (**L**owest **U**noccupied **M**olecule **O**rbital – LUMO) angehoben wird. Unter Spinerhaltung wird demnach ein antibindendes Orbital besetzt.

Durch den Verzicht auf die Darstellung des Atomabstandes kann das JABLONSKI-Diagramm entwickelt werden. In dieser Darstellung werden nur noch die elektronischen Übergänge und die Kernschwingungsniveaus veranschaulicht. Zusätzlich lassen sich nun Informationen zu weiteren Übergängen in dem Diagramm visualisieren^[9].

In Abbildung 2.3 sind folgende physikalischen Anregungs- und Desaktivierungsvorgänge dargestellt:

- **Lichtabsorption (A):** Ein Elektron geht vom Grundzustand in einen angeregten Zustand über.
- **Fluoreszenz (F):** Ein Elektron fällt vom angeregten Singulett-Zustand in den Singulett-Grundzustand zurück und emittiert bei diesem Prozess Licht.

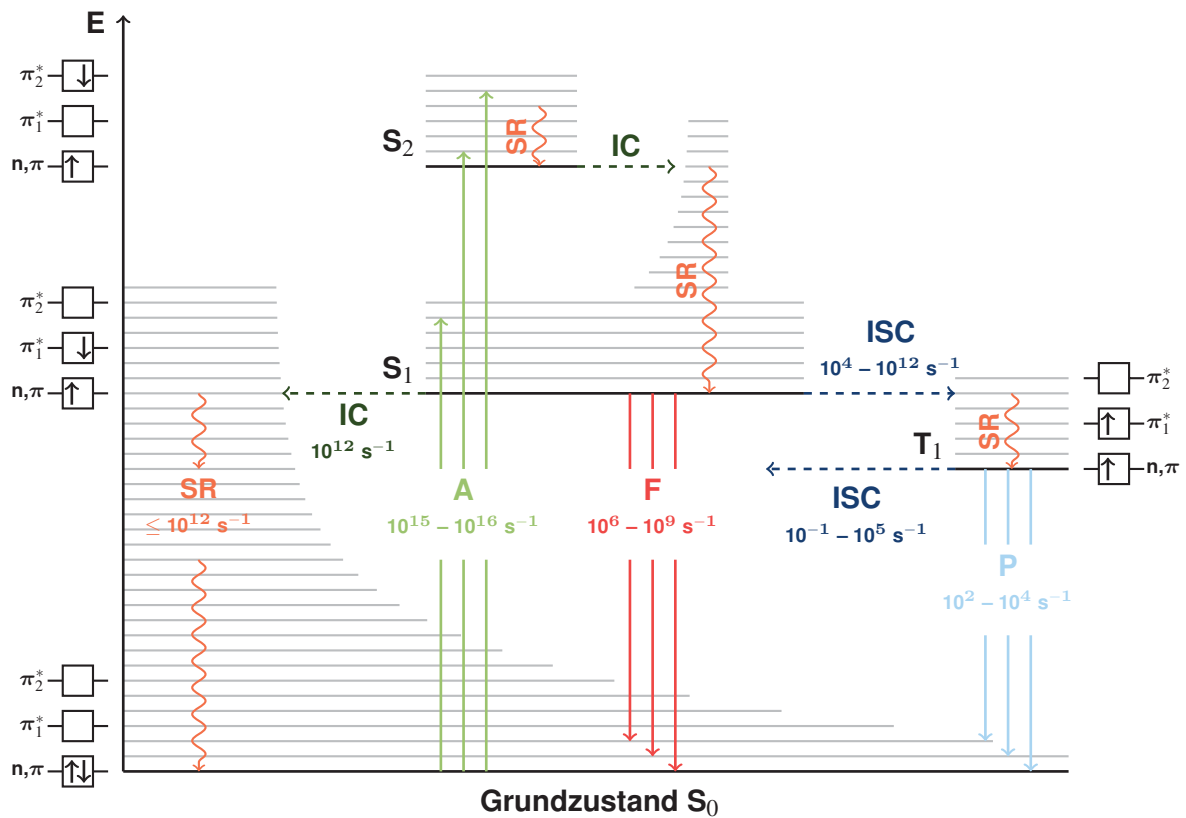


Abbildung 2.3: Jablonski-Diagramm. Strahlungsübergänge werden durch gerade \rightarrow , strahlungslose Übergänge durch gewellte Pfeile \rightsquigarrow und Übergänge zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen durch gestrichelte Pfeile $- - \rightarrow$ symbolisiert. Erstellt in Anlehnung an 9.

- **Phosphoreszenz (P):** Ein Elektron fällt vom angeregten Triplettzustand in den Singulett-Grundzustand zurück und emittiert bei diesem Prozess Licht.
- **Schwingungsrelaxation (SR):** Ein Elektron fällt strahlungslos von einem angeregten Kernschwingungsniveau in den thermischen Schwingungsgrundzustand zurück.
- **Internal Conversion (IC):** Ein Elektron geht strahlungslos von einem elektronischen Zustand in einen anderen Zustand gleicher Spinmultiplizität über.
- **Intersystem Crossing (ISC):** Ein Elektron geht strahlungslos von einem elektronischen Zustand in einen anderen Zustand unterschiedlicher Spinmultiplizität über.

Prinzipiell kann die Anregung auch vom S_1 - oder T_1 -Zustand erfolgen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Niveaus eine ausreichende Besetzung besitzen.

Hervorzuheben ist weiterhin, dass der Triplettzustand nicht durch direkte Anregung durch Licht zugänglich ist, da dieser Vorgang durch das Gebot der Spinerhaltung streng verboten ist. Der Triplett-Zustand wird deshalb primär durch strahlungslose Übergänge besetzt, die viel weniger streng verboten sind. Im Unterschied zum Singulett-Zustand haben die beiden energetisch am höchsten liegenden Elektronen im Triplettzustand parallele Spins. Die Kästchen in der Abbildung verdeutlichen dies.

Die Desaktivierung eines angeregten Zustandes kann nun nicht nur im Molekül selbst erfolgen, sondern kann auch durch Wechselwirkung mit weiteren Molekülen erfolgen. Hierbei ist zwischen Energietransfers und Elektronentransfers zu unterscheiden.

2.3 Lichtquellen

Die Eindringtiefe der Photonen in die Reaktionslösung wird unter anderem durch die Intensität der Strahlung (entspricht dem Photonenstrom) bestimmt. Für die erfolgreiche Durchführung von Photoreaktionen ist die Wahl der passenden Lichtquelle entscheidend. An künstlichen Lichtquellen steht eine Anzahl unterschiedlicher Geräte zur Verfügung. Diese lassen sich zunächst grob in zwei Gruppen einordnen: den thermischen und den nichtthermischen Strahlern.

Das Spektrum thermischer Strahler ist kontinuierlich und kann durch die Temperatur verändert werden. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Emissionsmaximum dem PLANKchen Strahlungsgesetz entsprechend vom infraroten bis in den ultravioletten Bereich. Beispiele für solche Strahler sind Wolframlampen (Glühlampen), Xenon-Bogen-Lampen und Verbrennungslampen wie Öllampen und Kerzen.

Die Emission von Licht erfolgt bei nichtthermischen Strahlern durch den Rückfall von angeregten Molekülen oder Atomen in den Grundzustand. Die Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand wird bei diesem Vorgang als Lichtquant freigesetzt. Das Spektrum dieser Lichtquellen ist diskontinuierlich und abhängig vom angeregtem Molekül/Atom. Das Leuchten von Glühwürmchen durch Chemielumineszenz, die Elektrolumineszenz von Leuchtdioden oder die Fluoreszenz von Leuchtstoffröhren sind Beispiele für derartige Lichtquellen. Ausgewählte Details der unterschiedlichen Lichtquellen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Für photochemische Reaktionen werden häufig Xenon-Bogenlampen oder Quecksilberdampflampen eingesetzt, da diese Lichtquellen auch mit sehr hohen Leistungen verfügbar sind. Die konkreten Emissionsspektren der Quecksilberdampflampen hängen vom spezifischen Lampentyp und eventuellen Dotierungen ab. Die jeweiligen Spektren können bei den Herstellern erfragt oder in Lehrbüchern gefunden werden^[15;16].

Im Allgemeinen ist es für die Durchführung einer Reaktion notwendig, das emittierte Licht zu

Art der Licht- terzeugung	Lichtquelle	Spektralbereich/nm	P_e/W	$\eta_{max}/\%$	Anwendung
thermisch	Wolframlampe (Glühlampe)	350 – 2 000	40 – 1 000	4	unbedeutend
	Xenon-Gasentladungslampen	200 – 1 500	50 – 30 000	10	Industrielle Photoreaktoren
	Halogenlampen	300 – 2 000	– 200	6	Halogenierungen
nichtthermisch	Hg-Niederdrucklampen	254	– 2 000	40	Desinfektion, Polymerisation dünner Schichten
	Hg-Mitteldrucklampen	250 – 600	– 60 000	40	Desinfektion, Polymerisation dünner Schichten, Industrielle Photoreaktoren
	Hg-Hochdrucklampen	250 – 600	– 60 000	45	Industrielle Photoreaktoren
	Leuchtstofflampen	254 – 700	10 – 150	25	Polymerisation und Reaktionen mit großer Quantenausbeute
	Na-Niederdrucklampen	589	18 – 200	25	Farbstoff sensibilisierte Reaktionen
	Na-Hochdrucklampen	450 – 750	50 – 10 000	15	Farbstoff sensibilisierte Reaktionen, Beleuchtung
	Laser	157 – 3391	– 20 000	15	Materialbearbeitung, kinetische Untersuchungen
	Leuchtdioden	230 – 700	– 70	25	im Labor

Tabelle 2.1: Lichtquellen und deren Eigenschaften^[5].

filtern, so dass nur Strahlung ausgewählter Wellenlänge in den Reaktor eintritt. Die nutzbare Leistung wird hierdurch stark reduziert. Zusätzlich müssen insbesondere leistungsstarke Lichtquellen gekühlt werden, um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten. Die benötigte Energie zur Kühlung der Strahler ist ein weiterer Punkt, der die Durchführung von photochemischen Reaktionen kostspielig macht. Erschwerend kommt außerdem noch hinzu, dass beim Einsatz von leistungsstarken Lichtquellen besondere Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden müssen, um eventuellen Schäden durch Defekte der Lampen vorzubeugen. Die Lebensdauer dieser Lichtquellen liegt meist bei weniger als 2000 Stunden.

In den letzten Jahren ist die Leistungsfähigkeit von Leuchtdioden stark gestiegen. Im Vergleich zu den bereits beschriebenen Lichtquellen sind LEDs durch monochromatische Emission von Licht und eine sehr hohe Lebensdauer (bis zu 100 000 h) gekennzeichnet. Es konnte bereits gezeigt werden, dass LEDs erfolgreich für chemische Umsetzungen eingesetzt werden können^[20;21]. Die geringen Bauhöhen der Lichtquellen ermöglichen die Konstruktion von kompakten Reaktor-Lichtquelle-Systemen. LEDs sind mit unterschiedlichen Wellenlängen verfügbar. Die Auswahl der Lichtquelle muss damit der Reaktion angepasst werden. Der durch eine einzelne LED erzeugte Photonenstrom ist im Normalfall nicht ausreichend, um photochemische Reaktionen zufriedenstellend durchzuführen. Aus diesem Grund werden häufig LED-Arrays eingesetzt.

Organische Leuchtdioden sind Lichtquellen, die, wie LEDs, Licht durch das Anlegen einer Spannung an einen Halbleiter erzeugen^[22]. Allerdings besteht der Halbleiter bei diesen Strahlern nicht aus einem anorganischen Material, sondern aus einem organischen. Für die Herstellung von OLEDs ist es nicht unbedingt notwendig, die verwendeten Substanzen unter Reinraumbedingungen herzustellen. Hierdurch lassen sich der Herstellungsaufwand und damit die Kosten senken. Weiterhin ist es möglich, die organischen Halbleiter durch Druckverfahren aufzubringen. Im Vergleich zur Herstellung von LEDs vereinfacht diese Möglichkeit die Herstellung stark. Durch die flächige Aufbringung der Halbleitermaterialien ist es möglich, die Gesamtbauhöhe der OLED auf wenige Millimeter zu reduzieren. Weiterhin sind OLEDs im Gegensatz zu allen anderen Lichtquellen Flächenstrahler. Insbesondere für die Photochemie ist diese Eigenschaft interessant, da hierbei in den meisten Fällen eine große Fläche bestrahlt werden muss. Auf eine aufwändige Optik zur gleichmäßigen Verteilung der Strahlung auf einer Fläche kann deshalb verzichtet werden.

Durch das Einbetten der organischen Halbleiter in flexible Materialien ist es auch möglich, flexible Lichtquellen herzustellen. Damit ist es z.B. denkbar, auch runde Reaktoren mit einer einzigen Lichtquelle gleichmäßig von allen Seiten zu bestrahlen.

Trotz dieser Vorteile sind bis jetzt noch keine Untersuchungen bekannt, die den Einsatz von OLEDs für photochemische Reaktionen beschreiben. Die Ursachen hierfür sind im Stand und in der Ausrichtung der technologischen Entwicklung von OLEDs zu sehen. Gegenwärtig finden OLEDs vor allem Verwendung in Displays für Mobiltelefone. Große Displays, wie sie z.B. für Flachbildschirme oder Fernseher benötigt werden, stehen erst kurz vor der Markteinführung^[23].

Bei dieser Art des Einsatzes ist es notwendig, einzelne Pixel herzustellen, die sich im Allgemeinen aus drei Subpixeln in den Farben Rot, Grün und Blau zusammensetzen. Durch entsprechende Ansteuerung der (Sub-)Pixel ist es möglich, farbige Bilder darzustellen. Der Schwerpunkt der Entwicklungsarbeiten liegt hierbei auf einer möglichst guten Farbwiedergabe. Die benötigten Helligkeiten liegen meist im Bereich mehrerer hundert Candela.

Für die Verwendung von OLEDs für photochemische Reaktionen unterscheiden sich die Anforderungen an die Lichtquellen allerdings von den Anforderungen der Displays. Die Darstellung von Bildmaterial auf den Lichtquellen ist nicht notwendig, wodurch die einzelnen Pixel durch einen einzigen flächigen Emitter ersetzt werden können. Während OLED Displays bereits seit einigen Jahren verfügbar sind^[24], wurden OLEDs als reine Lichtquellen erst Ende 2009 vorgestellt^[25]. Aus reaktionstechnischer Sicht ist ein großer Photonenstrom wünschenswert, um eine ausreichende Anzahl an Photonen bereitzustellen.

Aufgrund des noch relativ frühen Entwicklungsstadiums von OLEDs zur reinen Beleuchtung und des gegenwärtig geringen kommerziellen Interesses ist die Leistungsfähigkeit dieser Lichtquellen noch eingeschränkt. Zusätzlich zu den hohen Anschaffungskosten der OLEDs muss auch noch eine im Vergleich zu konventionellen LEDs verminderte Lebensdauer von rund 5 000 Stunden in Kauf genommen werden. Allerdings ist abzusehen, dass diese Nachteile in den nächsten Jahren in den Hintergrund treten werden. Während der Anfertigung dieser Arbeit konnte beispielsweise OSRAM die Leuchtdichte der 2009 vorgestellten ORBEOS OLEDs von 1 000 cd/m² auf 2 000 cd/m² steigern, während die benötigte elektrische Leistung konstant gehalten wurde. Der elektrische Wirkungsgrad wurde damit in knapp 2,5 Jahren von rund 7 % auf etwa 14 % angehoben^[26;27]. Bereits 2009 konnte gezeigt werden, dass mit OLED Prototypen ähnliche elektrische Wirkungsgrade erreicht werden können wie mit Leuchtstoffröhren^[28].

Anzumerken ist weiterhin, dass die Anschaffungskosten der gegenwärtig verfügbaren OLEDs beispielsweise von OSRAM stark gesunken sind. Zur Markteinführung wurde eine OSRAM ORBEOS OLED zu einem Preis von rund 300 € gehandelt, während die selbe Lichtquelle momentan für rund 100 € bezogen werden kann.

2.4 Reaktionstechnik photochemischer Reaktionen

Wie bereits angesprochen, ist die Auslegung von Anlagen zur Durchführung von Photoreaktionen anspruchsvoll. Zusätzlich zu den Randbedingungen, die für thermische Reaktionen beachtet werden müssen, ist es notwendig auch das Strahlungsfeld und die technologischen Möglichkeiten der Lichtquellen zu beachten. In Abbildung 2.4 sind die wichtigsten Punkte zusammengefasst^[15].

Der Ausgangspunkt der reaktionstechnischen Anpassung kann die Kenntnis der Absorptionsspektren aller relevanten Spezies (Edukte, Produkte, Lösungsmittel etc.) sein. Diese Spektren geben das benötigte Emissionsspektrum der Lichtquelle und damit den Typ der Lampe vor. Der Reaktionstyp (Kettenreaktionen oder Einzelreaktion), der Reaktionsmechanismus (Parallel- oder

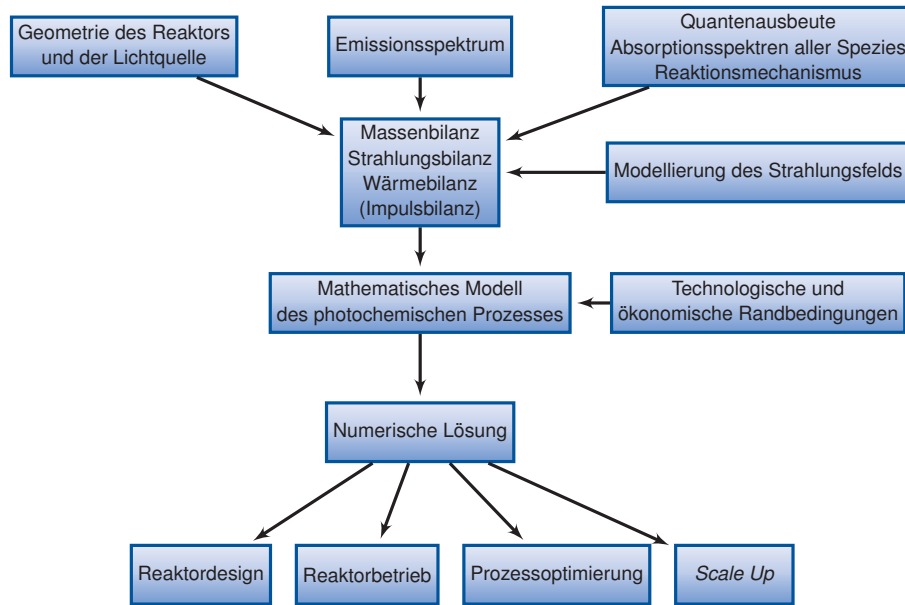


Abbildung 2.4: Aspekte der reaktionstechnischen Auslegung von Photoreaktoren. Erstellt in Anlehnung an 15.

Folgereaktionen) und die Natur der absorbierenden Spezies bestimmen die Quantenausbeute, welche wiederum die benötigte Reaktorgeometrie vorgibt. Zusätzlich zur Reaktorgeometrie muss bei Photoreaktoren die Geometrie der Lichtquelle mit in die Betrachtung einbezogen werden. Da die Auswahl an Lichtquellen geringer ist als die Anzahl der ReaktorbaufORMen, ist es im Allgemeinen vorteilhaft, den Reaktor der Geometrie der Lichtquelle anzupassen.

Für die numerische Auslegung des Reaktors ist es somit notwendig, die Massenbilanz, die Strahlungsbilanz und die Bilanz der (thermischen) Energie aufzustellen. Die Modellierung muss bei diesen Arbeiten die technologischen (z.B. Leistungsfähigkeit der Lichtquellen) und ökonomischen Randbedingungen (alternativer thermischer Prozess) beachten. Durch eine entsprechende Lösung des Modelles kann die optimale Reaktorgeometrie gewählt werden. Gleichzeitig können Aussagen zum *Scale-Up*, der Prozessoptimierung und dem Reaktorbetrieb getroffen werden.

2.5 Mikroverfahrenstechnik

2.5.1 Allgemeines

Die Mikroverfahrenstechnik ist ein relativ junger Zweig der Verfahrenstechnik. Entgegen der häufigen Annahmen beschreibt die Vorsilbe „Mikro“ nicht die Dimension der vollständigen Komponente oder Anlage, sondern bezieht sich auf die Größe der fluidführenden Strukturen, welche im Submillimeter-Bereich liegt^[29]. In den letzten Jahren wird zunehmend dazu übergegangen, nicht vornehmlich die Größe bestimmter Strukturen in den Vordergrund zu stellen, sondern die dahinter stehende Methodik: Durch die Verkleinerung der Strukturen sollen diffusionsartige Prozesse

in ihrer absoluten Dimension beschleunigt werden. Insbesondere der diffusive Stoff- und Wärmetransport stehen in diesem Zusammenhang im Fokus.

Kleine Abmessungen sind für diffusive Transportprozesse interessant, da das Volumen mit der dritten Potenz steigt, die Oberfläche hingegen nur mit der zweiten. Dadurch wird das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, auch als spezifische Oberfläche bezeichnet, durch Miniaturisierung vergrößert. Aufgrund der direkten Proportionalität der Geschwindigkeit diffusiver Prozesse zur Oberfläche kann durch die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Transportprozess schneller ablaufen. So kann beispielsweise der Wärmeübergangskoeffizient auf bis zu $54\,000\text{ W/m}^2/\text{K}$ gesteigert werden^[30–32]. Dieser Wert entspricht etwa dem zwanzigfachen Wert, der in konventionellen Plattenwärmetauschern realisiert werden kann. Hinsichtlich des Stofftransportes wurden Mikromischer vorgestellt, die die Vermischung zweier Fluidströme in wenigen Millisekunden realisieren^[33–36]. Ein weiterer Vorteil, der sich aus der Miniaturisierung ergibt, ist die erhöhte Sicherheit bei Arbeiten mit sicherheitskritischen Substanzen^[37;38].

Aufgrund der geringen Abmessungen der fluidführenden Strukturen stellen sich in den Apparaten im Allgemeinen laminare Strömungsverhältnisse ein. Dadurch sind einheitliche Strömungsverhältnisse gewährleistet, was die hydrodynamische Beschreibung vereinfacht. Wegen der typischerweise sehr kurzen Verweilzeiten in den Geräten wird eine relativ geringe Verweilzeitverbreiterung beobachtet. Hierdurch steigt das Potential der Prozesskontrolle durch entsprechende Geräte.

Die kleinen Dimensionen der Strukturen bedingen konsequenterweise geringe Volumenströme. Um insgesamt einen erhöhten Durchsatz zu realisieren, können mehrere identische Geräte parallel betrieben werden. Durch diese Maßnahme entfällt ein aufwendiges Scale-Up, da an den prozessrelevanten Parametern keine Veränderungen vorgenommen werden. Werden komplette Anlagen inklusive der entsprechenden Peripherie parallel genutzt, so wird von „externem *Numbering-Up*“ gesprochen. Im Gegensatz hierzu wird von „internem *Numbering-Up*“ oder „*Equalling-Up*“ gesprochen, wenn nur die relevanten Mikrostrukturen in einem einzigen Apparat parallelisiert werden. Unter dem Konzept „*Smart Dimensional Increase*“ werden Maßnahmen zusammengefasst, die lediglich die essentiellen Dimensionen einer Struktur im Mikrometermaßstab belassen, während alle anderen Dimensionen konventionelle Größenskalen nutzen.

Mit Hilfe der Mikroverfahrenstechnik ist es durch die genannten Vorteile möglich, den Entwicklungsaufwand zu reduzieren. Dadurch verringert sich die Gesamtdauer von der Produktentwicklung bis zur Einführung des Produktes am Markt. Dies verkürzt den „*Time-to-Market*“-Zeitraum, in dem keine Zahlungszuflüsse erwirtschaftet werden. Dieser Aspekt ist ein entscheidender Faktor für die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses^[39].

Naturgemäß stehen Vorteilen auch Nachteile gegenüber. So sind mikrostrukturierte Apparate relativ anfällig für Verstopfungen und Ablagerungen^[33]. Auch ein erhöhter Druckverlust aufgrund der kleinen Strukturen ist zu beachten. Durch entsprechende Vergrößerung anfälliger Strukturen kann diesem Problem begegnet werden. Allerdings muss hierbei sichergestellt werden, dass die

angestrebten Vorteile nicht zu stark abgeschwächt werden (siehe auch *Smart Dimensional Increase*). Die Optimierung der Strukturgröße sollte damit nach folgender Maßgabe erfolgen: „So klein wie nötig und nicht so klein wie möglich“^[33].

Durch den Einsatz von Multi-Skalen-Anlagen ist es möglich, die Vorteile der Miniaturisierung an den Stellen der Anlage zu nutzen, an denen diese benötigt werden (schneller Wärme- und Stofftransport). Die Nutzung von konventioneller Ausstattung für die restlichen Teile der Anlage gestattet es, einen optimalen Mittelweg einzuschlagen^[36]. Zusätzlich ergibt sich durch diese Verfahrensweise die Möglichkeit, den Durchsatz auf eine einfache Art und Weise zu vergrößern. So müssen nur die mikrostrukturierten Teile parallelisiert werden und nicht die komplette Anlage. Dies reduziert die notwendigen Investitionskosten deutlich.

2.5.2 Gas-Flüssig-Strömungen im Mikroreaktor

Nach HESSEL *et al.* kann bei der Kontaktierung von Flüssigkeiten und Gasen zunächst zwischen zwei Herangehensweisen unterschieden werden: Erstens können beide Phasen kontinuierlich betrieben werden und zweitens kann eine Phase in der anderen dispergiert werden^[40;41]. Ein klassisches Beispiel für den ersten Fall sind Fallfilmreaktoren. Bei diesen läuft die Flüssigkeit an einer vertikalen Wand herunter, während das Gas im Gleich- oder Gegenstrom über den Flüssigkeitsfilm strömt. Durch die Nutzung von mikrostrukturierten Reaktoren können sehr hohe spezifische Oberflächen von bis zu 20 000 m²/m³ realisiert werden^[42–44]. Alternativ können zwei Fluide durch Membranen oder Netze getrennt werden, wodurch die Phasen sich nicht vermischen.

Das Dispergieren einer Fluidphase in einer anderen kann in Mikroreaktoren auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen^[40;41]. Hierfür können beispielsweise Mikroblasensäulen eingesetzt werden. Bei diesen Apparaten werden Gasblasen durch ein kontinuierliches, flüssiges Medium geführt. Abhängig von den Betriebsbedingungen stellen sich unterschiedliche Strömungsbedingungen ein. Weitere Reaktoren, die dispergierte Phasen nutzen, sind Mikroschaumreaktoren. Bei diesen werden die beiden Phasen derart kontaktiert, dass eine ausgeprägte Dispersion erzielt wird, die anschließend in eine Verweilzeitstrecke geleitet wird.

In den durchgeführten Arbeiten fand hauptsächlich das Prinzip der dispergierten Phasen Anwendung. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle auf die Strömungscharakteristika in derartigen Reaktoren eingegangen werden. Abhängig von den Strömungsgeschwindigkeiten/Volumenströmen des Gases und der Flüssigkeit werden unterschiedliche Strömungsverhältnisse beobachtet^[45;46].

Bei sehr niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten sind beide Fluide noch separiert. Die Flüssigkeit fließt im unteren Teil des Kanals, während das Gas durch den oberen Teil strömt. Wird die Strömungsgeschwindigkeit vergrößert, so wird ein sogenannter „TAYLOR-Flow“ ausgebildet. Bei

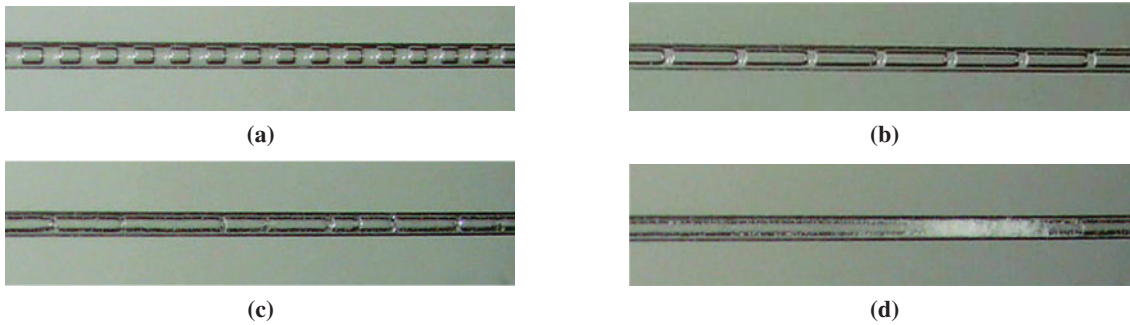


Abbildung 2.5: Verschiedene Arten von Gas-Flüssig-Strömungen in Mikroreaktoren^[45]. (a) TAYLOR-Flow mit gleichen Blasen- und Tropfenlängen. (b) TAYLOR-Flow mit unterschiedlichen Blasen- und Tropfenlängen. (c) Strömungsbild beim Übergang vom TAYLOR-Flow zum Annular-Flow. (d) Annular-Flow.

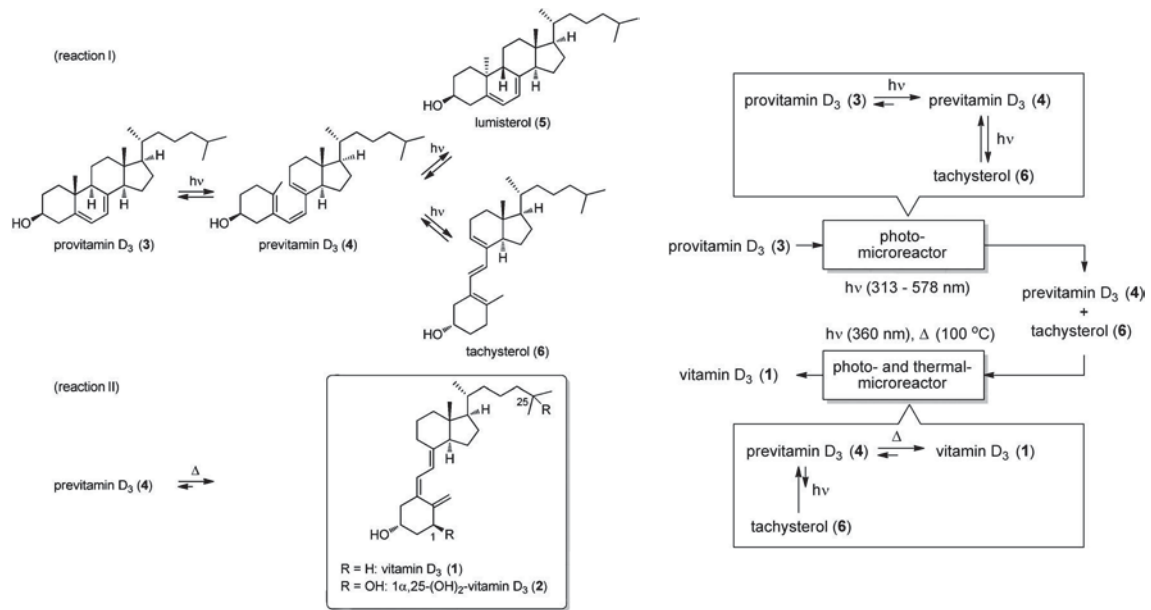
dieser Strömungsart existieren stabile Flüssigkeitstropfen, die sich mit stabilen Gasblasen abwechseln (s. Abb. 2.5a und 2.5b). Die Länge der Tropfen bzw. Blasen ist hierbei abhängig vom Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten. Hervorzuheben ist bei dieser Strömung, dass es insbesondere in den Flüssigkeitstropfen aufgrund der Wandreibung zu internen Zirkulationen kommt. Durch diese wird die Phasengrenzfläche ständig erneuert und der Stofftransport zwischen den Phasen beschleunigt^[47]. Aus der klaren Trennung der Phasen resultiert eine sehr enge Verweilzeitverteilung. Hierbei muss allerdings darauf verwiesen werden, dass dies abhängig von den verwendeten Reaktormaterialien und Fluiden ist. So ist es auch möglich, dass ein stabiler Flüssigkeitsfilm an den Reaktorwänden entsteht, wodurch es möglich ist, dass es zu einer axialen Dispersion kommt. Ein Stoffaustausch zwischen aufeinander folgenden Flüssigkeitstropfen ist möglich („cross-talk“)^[46].

Bei weiterer Steigerung der Strömungsgeschwindigkeiten des Gases geht die Strömung in einen „Annular-Flow“ über (s. Abb. 2.5c). Die Flüssigkeit wird bei dieser Strömungsart an die Kanalwand gedrückt, während das Gas durch den mittleren Teil strömt. Die axiale Dispersion ist in diesem Fall deutlich größer.

Aufgrund der gut definierten Strömungsverhältnisse und der reduzierten axialen Dispersion werden Gas-Flüssig-Kontaktierungen in Mikroreaktoren häufig im Strömungsregime des TAYLOR-Flows durchgeführt^[46;48].

2.6 Photochemische Umsetzungen in Mikroreaktoren

Mikrostrukturierte Reaktoren können vorteilhaft für photochemische Umsetzungen eingesetzt werden. Die verbesserte Reaktionskontrolle und die kleinen Dimensionen ermöglichen eine sehr präzise Steuerung photochemischer Reaktionen und die Verwendung von optisch sehr dichten Lösungen. Durch die geringen Schichtdicken kann auch bei stark absorbierenden Lösungen eine ausreichende Ausleuchtung der Reaktionslösung gewährleistet werden, während der Anteil von nicht bestrahltem Volumen minimiert wird.

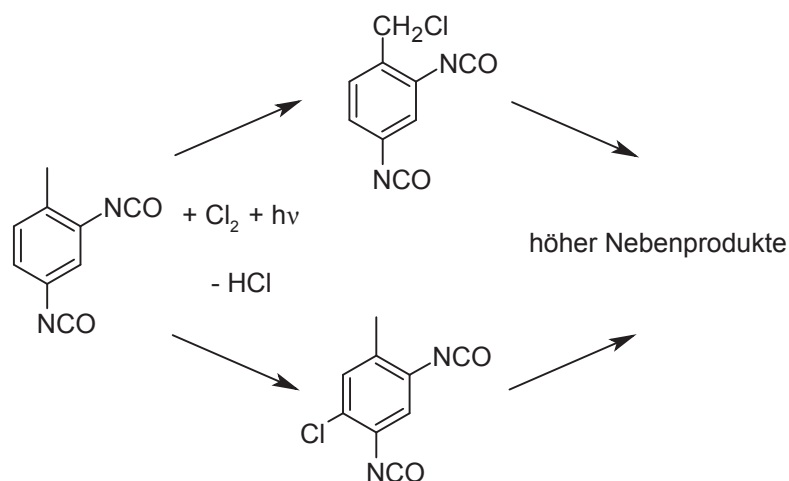


Schema 2.2: Kontinuierliche Synthese von Vitamin D₃ mit Hilfe von mikrostrukturierten Photoreaktoren^[53].

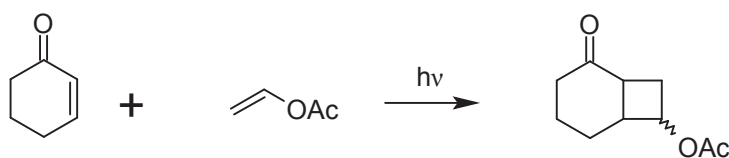
Aufgrund der genannten Vorteile wurden bereits mehrere Arbeiten zu Photoreaktionen in Mikroreaktoren durchgeführt. In einer Reihe von Übersichtsartikeln sind die einzelnen Arbeiten zusammengefasst^[49–52]. Bis heute konnten bereits alle Reaktionsklassen in Photomikroreaktoren durchgeführt werden. Beispielsweise konnte die Arbeitsgruppe um TAKAHASHI die vollständig kontinuierliche Synthese von aktiviertem Vitamin D₃ in einer Anlage mit Photomikroreaktoren demonstrieren^[53]. Schema 2.2 verdeutlicht die einzelnen Reaktionsschritte sowie die technische Durchführung.

EHRICH *et al.* untersuchten die Photochlorierung des für die Kunststoffindustrie wichtigen Toluol-2,4-diisocyanat^[54]. Als Reaktor wurde ein Mikrofallfilmreaktor des Instituts für Mikrotechnik Mainz GmbH (IMM) eingesetzt, mit dem spezifische Oberflächen von 48 000 m²/m³ realisiert werden konnten. In dem zweiphasigen System reduzierte sich durch den so verbesserten Stofftransport die lokale Konzentration der Chlorradikale und damit konsequenterweise der Anteil von polychlorierten Nebenprodukten (s. Schema 2.3).

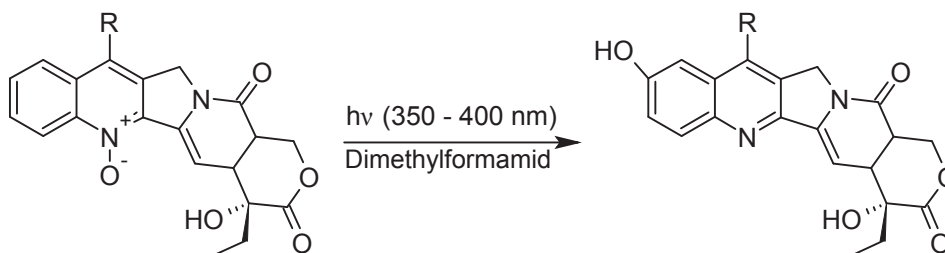
Photoadditionsreaktionen konnten am Beispiel der [2+2]-Cycloaddition von 2-Cyclohexen-1-on mit Vinylacetat von FUKUYAMA *et al.* durchgeführt werden (s. Schema 2.4)^[55;56]. Das mögliche Eduktspektrum konnte in weiterführenden Arbeiten auf zusätzliche Substrate erweitert werden^[57]. Weitere Arbeiten zu Photoadditionsreaktionen wurden von der Arbeitsgruppe um OELGEMÖLLER durchgeführt^[58–60]. Heraeus Noblelight hat die Photoisomerisierung von Camptothecin-N-oxiden zu 10-Hydroxycamptothecinen kommerzialisiert (Schema 2.5). Die Anlage ist imstande 2 kg Produkt pro Tag herzustellen^[51;61]. Die entsprechenden 10-Hydroxycamptothecin-Derivate werden als Vorstufen für Antikrebsmittel benötigt. Die Leistungsfähigkeit der Anlage zeigt sich



Schema 2.3: Photohalogenierung von Toluol-2,4-diisocyanat.



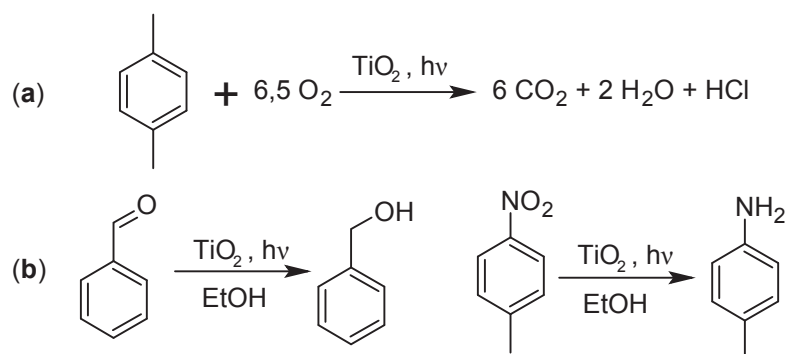
Schema 2.4: [2+2]-Cycloaddition von 2-Cyclohexen-1-on mit Vinylacetat.



Schema 2.5: Photoisomerisierung von Camptothecin-N-oxiden zu 10-Hydroxycamptothecinen

beim Vergleich der realisierbaren Umsätze. So können mit der Photomikroreaktoranlage Umsätze von 95 % erzielt werden, während bei Durchführung der Reaktion im konventionellen Batch lediglich 85 % erreicht werden. Zusätzlich bietet die Durchführung im Mikroreaktor den Vorteil, dass mit der 6-fachen Konzentration gearbeitet werden kann. Dies reduziert die Menge des benötigten Lösungsmittels und erhöht die Produktivität deutlich.

Klassische Beispiele für Photoredoxreaktionen unter Verwendung von Titandioxid als Katalysator konnten ebenfalls realisiert werden. So zeigten [GORGES et al.](#) die Möglichkeit des Abbaus von 4-Chlorphenol im Mikroreaktor^[20]. Die Reduktion von Benzaldehyd und 4-Nitrotoluen an TiO₂-Schichten wurde durch [MATSUSHITA et al.](#) untersucht (s. Schema 2.6)^[49]. Durch die deutlich größeren spezifischen Oberflächen kann die Abbau- bzw. die Reduktionsgeschwindigkeit beschleunigt werden, da Transportlimitierungen zur Katalysatoroberfläche reduziert werden.

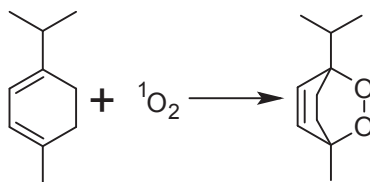


Schema 2.6: (a) Abbau von 4-Chlorphenol und (b) Reduktion von Benzaldehyd und 4-Nitrotoluen

Es wird deutlich, dass eine breite Palette an photochemischen Reaktionen vorteilhaft in mikrostrukturierten Reaktoren durchgeführt werden kann. Insbesondere die bessere Ausleuchtung der Reaktionslösungen ist für derartige Reaktionen vorteilhaft. Durch die sehr großen spezifischen Oberflächen können im Hinblick auf heterogene Reaktionen Stofftransportlimitierungen reduziert werden. Zusätzlich ergeben sich sehr gute Steuerungsmöglichkeiten durch die Möglichkeit, die Verweilzeiten sehr präzise einstellen zu können.

2.7 Photooxygenierungen

Mit Hilfe von Photosensibilisatoren ist es möglich, Sauerstoff in organische Verbindungen einzuführen. Eine der am besten untersuchten Reaktionen dieses Typs ist die Synthese von Ascaridol ausgehend von α -Terpinen und Singulett-Sauerstoff (s. Schema 2.7). Diese Synthese wurde erstmalig von SCHENCK *et al.* durchgeführt^[62;63]. Dazu wurde eine alkoholische α -Terpinen-Lösung mit Eosin versetzt und unter Sauerstoff mehrere Tage belichtet. Nach entsprechender Aufarbeitung konnte Ascaridol isoliert und charakterisiert werden. SCHENCK *et al.* verallgemeinerten die Befunde und stellten heraus, dass 1,3-Diene mit Sauerstoff und unter Verwendung eines Photosensibilisators Endoperoxide bilden. Dies bestätigten die Autoren durch Übertragung auf andere Dien-Systeme wie α -Phellandren und 1,3-Cyclohexadien, bei denen auch die entsprechenden Endoperoxide erhalten werden konnten^[64].



Schema 2.7: Synthese von Ascaridol ausgehend von α -Terpinen und Singulett-Sauerstoff.

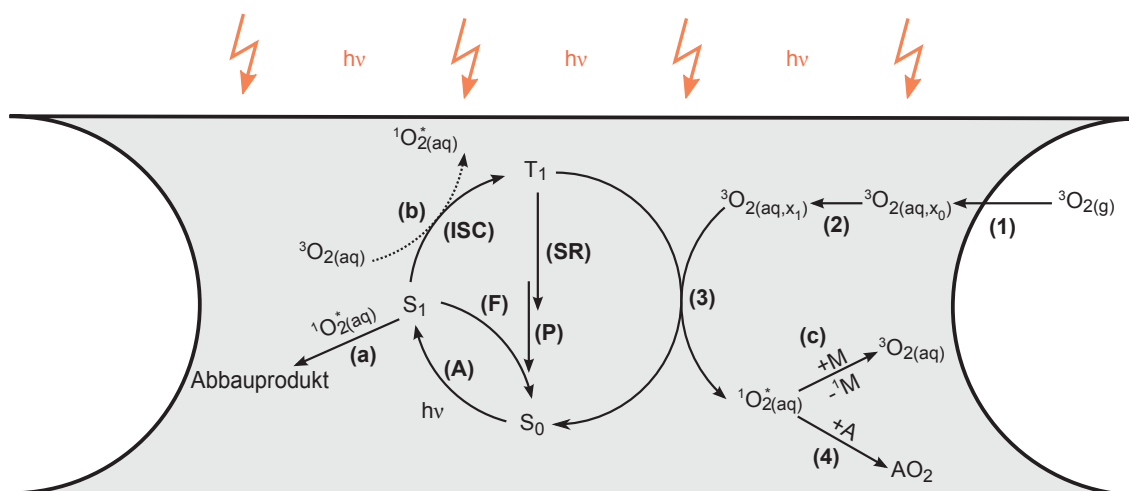


Abbildung 2.6: Reaktionsschema photosensibilisierter Reaktionen inklusive aller Transport- und einiger wichtiger Desaktivierungsschritte.

Bereits im Jahr 1939 beschrieb KAUTSKY, dass die Fluoreszenz von Farbstoffen wie Chlorophyll oder Eosin durch Sauerstoff gelöscht wird^[65]. Der Autor ging davon aus, dass die Auslöschung der Fluoreszenz durch eine Wechselwirkung des Sensibilisators mit dem Sauerstoff verursacht wird, wobei ein angeregtes Molekül Sauerstoff entsteht. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen entwickelte SCHENCK eine entsprechende theoretische Interpretation seiner Ergebnisse^[63]. So bildet sich nach dieser Theorie durch Bestrahlung mit Licht aus dem Sensibilisator zunächst ein diradikales Photoisomer des Sensibilisators. Dieses addiert anschließend O_2 und es entsteht eine labile, reaktionsfähige Spezies. Im Anschluss reagiert dieses Addukt mit einem Substrat und als Produkte werden ein Molekül Sensibilisator im Grundzustand und Endoperoxid gebildet.

Mittlerweile ist der Reaktionsmechanismus aufgeklärt^[11;15;16;66;67]. In Abbildung 2.6 sind die Einzelprozesse schematisch dargestellt. Durch Bestrahlung des Sensibilisators mit Licht geeigneter Wellenlänge wird dieser zunächst in den ersten angeregten elektronischen Zustand S_1 angehoben (A). Durch *Intersystem Crossing* geht der Sensibilisator in den ersten angeregten Triplettzustand über (ISC). Aufgrund der relativ langen Lebensdauer dieses Zustandes ist es möglich, dass der Sensibilisator in diesem angeregten Zustand mit einem Molekül gelöstem Sauerstoff (ebenfalls im Triplettzustand¹) zusammenstößt (3). Nach Energieübertragung gehen aus diesem Prozess ein Molekül Sauerstoff im ersten angeregten Zustand S_1 und ein Molekül des Sensibilisators im Grundzustand hervor. Es handelt sich demnach um eine homogene Photokatalyse. Der Singulett-Sauerstoff kann nun mit einem Molekül eines Substrates A reagieren und in einer [4+2]-Cycloaddition ein entsprechendes Peroxid bilden (4).

Neben diesem gewünschten Prozess existieren eine Reihe von alternativen Reaktionspfaden, die zu entsprechenden Desaktivierungen führen können. So kann der S_1 Zustand des Sensibilisators

¹Für Informationen zur elektronischen Struktur von Sauerstoff im Grundzustand und zu den korrespondierenden angeregten Zuständen sei auf die einschlägigen Lehrbücher der anorganischen Chemie verwiesen, z.B. 68.

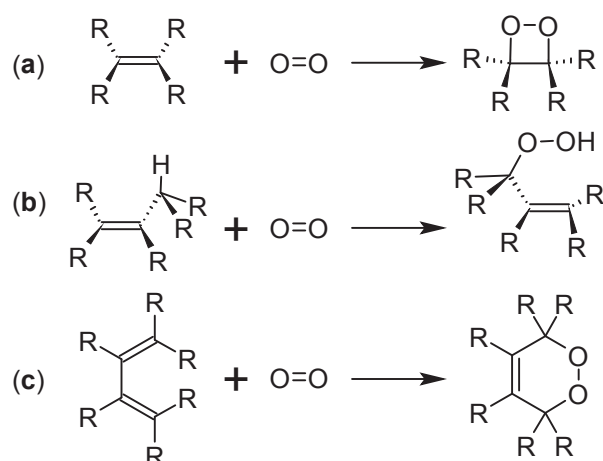


Abbildung 2.7: Anlage zur Herstellung von Ascaridol durch Sonnenbelichtung^[63]

mit Singulett-Sauerstoff reagieren (a). Diese Reaktion zerstört den Sensibilisator und es bilden sich entsprechende Abbauprodukte. Zusätzlich kann der S_1 Zustand durch Fluoreszenz deaktiviert werden (F). Eine relativ seltener Vorgang ist die Energieübertragung vom S_1 Zustand des Sensibilisators auf ein Molekül Triplett-Sauerstoff (b). Als Produkt entsteht bei diesem Prozess ein Molekül 1O_2 und der Sensibilisator geht in den T_1 Zustand über. Aus diesem Zustand kann der Sensibilisator nun beispielsweise durch Lichtemission (Phosphoreszenz, (P)) oder Schwingungsrelaxation (SR) wieder in den Grundzustand übergehen. Weiterhin kann der 1O_2 mit bspw. einem Lösungsmittelmolekül M zusammenstoßen, wodurch es zu einer Energieübertragung kommt (c). Der Sauerstoff fällt in den Grundzustand zurück während das Lösungsmittelmolekül in einen Singulett-Zustand übergeht.

Da es sich bei Photooxygenierungen im Allgemeinen um Gas-Flüssig-Reaktionen handelt, existieren noch eine Reihe an möglichen Transportlimitierungen. Der geringste Transportwiderstand wird durch die Diffusion des gasförmigen Sauerstoffs in der Gasphase verursacht, gefolgt vom Stoffübergang in die Flüssigphase (1)^[69]. Auf der Seite der flüssigen Phase muss der gelöste Sauerstoff nun zum Sensibilisator (im Triplett-Zustand) transportiert werden(2). Alternativ kann der Transport des Sensibilisators zum Sauerstoffmolekül betrachtet werden. Als letzte Transportlimitierung muss der Transport des Singulett-Sauerstoffs zum Substrat realisiert werden. Dieser Schritt kann in Abhängigkeit von den Randbedingungen sehr schnell der limitierende werden. Der Grund hierfür liegt in der begrenzten Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs. Während die Lebensdauer von 1O_2 in Tetrachlormethan bei etwa 30 ms liegt, verkürzt sich die Lebensdauer bei Verwendung von polaren und/oder protischen Lösungsmitteln stark. So beträgt die Lebensdauer in Methanol lediglich rund 10 μ s.

Es wird deutlich, dass Photooxygenierungen bzw. photosensibilisierte Reaktionen im Allgemeinen eine große Anzahl an reaktionstechnischen Einflussfaktoren aufweisen. Trotz dieser Herausforderung war die Synthese von Ascaridol die erste technisch genutzte photochemische Reaktion. Da Ascaridol als Wurmmittel (Anthelminthikum) eingesetzt werden kann, wurde es nach dem 2. Weltkrieg von SCHENCK in Heidelberg großtechnisch hergestellt^[63;64]. Abbildung 2.7 zeigt eine zur Herstellung von Ascaridol genutzte Anlage aus dieser Zeit.

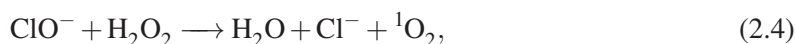


Schema 2.8: Allgemeine Darstellung der möglichen Reaktionspfade von $^1\text{O}_2$ mit organischen Substanzen. (a) Bildung von 1,2-Dioxetanen, (b) SCHENCK-En-Reaktion, (c) [4+2] Diels-Alder-Reaktion.

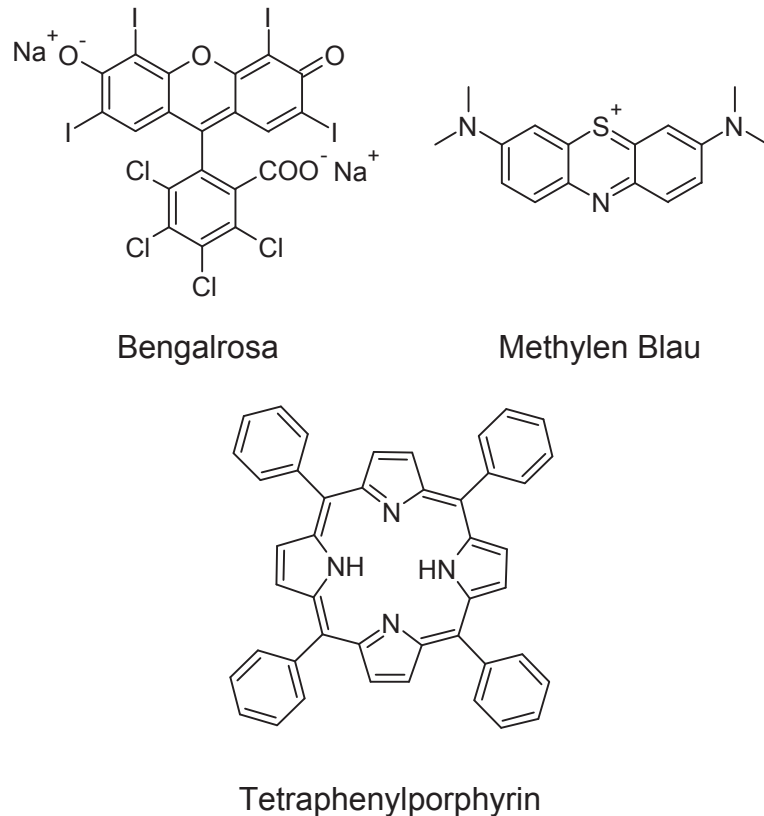
Gegenwärtig ist ein breites Spektrum an 1,3-Dienen bekannt, die durch Photosensibilisierung die korrespondierenden Endoperoxide bilden. Neben diesem Reaktionstyp kann Singulett-Sauerstoff auch noch weitere Reaktionen eingehen. So reagieren Alkene mit einem α -Wasserstoffatom in einer SCHENCK-En-Reaktion zu Hydroperoxiden^[70]. Einfache Alkene ohne α -Wasserstoffatom können zu 1,2-Dioxetanen umgesetzt werden. Alle drei Reaktionstypen sind in Schema 2.8 dargestellt.

Als Sensibilisatoren kann eine Reihe von verschiedenen Farbstoffen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Methyleneblau, Bengalrosa oder Tetraphenylporphyrin^[71]. Die Wahl des Sensibilisators ist vor allem von der verfügbaren Lichtquelle und dem ausgewählten Lösungsmittel abhängig. Die chemischen Strukturen dieser Stoffe sind in Schema 2.9 abgebildet.

Neben der photochemischen Darstellung von Singulett-Sauerstoff kann dieser auch auf thermischem Weg erhalten werden. In den meisten Fällen wird hierfür Wasserstoffperoxid mit einer Reihe an Zusätzen wie Molybdaten oder Hypochlorit eingesetzt.



Über diesen Zugang zu $^1\text{O}_2$ ist ein ähnliches Produktspektrum zugänglich, wie bei photosensibilisierten Reaktionen^[72–74]. Diese Route hat verglichen mit dem photochemischen Weg den Vorteil einer vereinfachten Auslegung entsprechender Reaktoren, da ein Strahlungsfeld nicht beachtet werden muss. Nachteilig wirkt sich allerdings aus, dass bei Verwendung von ClO^- das hohe Oxidationspotential dieser Substanz häufig zu Nebenreaktionen führt^[75]. Die Generierung von $^1\text{O}_2$ aus H_2O_2 und MoO_4^{2-} läuft nur in Wasser und wässrigen Lösungen von Methanol und Ethanol effizient ab^[76]. Die Umsetzung von hydrophoben Substraten ist aus diesem Grund schwierig. Um



Schema 2.9: Strukturformeln ausgewählter Photosensibilisatoren.

diese Probleme zu verringern, kann mit zweiphasigen Systemen gearbeitet werden. Aufgrund der geringen mittleren Weglänge von lediglich 200 nm, die der $^1\text{O}_2$ während der Lebenszeit zurücklegen kann, wird der größte Teil des $^1\text{O}_2$ allerdings durch Stöße mit Lösungsmittelmolekülen desaktiviert. Durch die Verwendung von Mikroemulsionen kann dieser Einfluss abgeschwächt werden^[77;78].

Auch gegenwärtig ist die Synthese von Endoperoxiden aus pharmazeutischer Sicht von Interesse, da eine Reihe von Antikrebs- und Antimalaria-Medikamenten organische Peroxide sind^[79;80]. Ein effizienter synthetischer Zugang ist aus diesem Grund wünschenswert. Mit Hilfe der Mikroverfahrenstechnik sollte es möglich sein, den Syntheseprozess derartiger Endoperoxide effizient zu kontrollieren.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt existieren eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der Photooxygenierung in Mikroreaktoren beschäftigen. Erste Arbeiten wurden von [WOOTTON et al.](#) am Beispiel der Synthese von Ascaridol durchgeführt^[81]. Hierbei konnte in Methanol gelöstes α -Terpinen mit $^1\text{O}_2$ umgesetzt werden, der durch Beleuchtung von Bengalrosa generiert wurde. Als Lichtquelle kam eine 20 W Wolframlampe zum Einsatz, die einen Glasmikroreaktor beleuchtete. Bei sehr geringen Volumenströmen von insgesamt 16 $\mu\text{L}/\text{min}$ konnte Ascaridol in guten Ausbeuten erhalten werden. Erste Arbeiten, die Leuchtdioden als Lichtquelle für Photooxygenierungen einsetzten,

erfolgten 2007 im Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Universität Jena^[21]. In den letzten beiden Jahren sind einige weitere Arbeiten zu Photooxygenierungen in miniaturisierten Reaktoren entstanden. MAURYA et al. beschreiben in ihrer Veröffentlichung ein neues Reaktor-konzept, das die Gasphase von der Flüssigphase durch eine gasdurchlässige Membran trennt^[82]. Durch YAVORSKY et al. wurde die Verwendung einer Millimeter-Kapillare für Photooxygenierungen untersucht, unter anderem am Beispiel der Ascaridol-Synthese^[83]. 2011 demonstrierten LEVESQUE und SEEBERGER einen Photomikroreaktoraufbau mit gesteigerter Produktivität^[84]. Die selben Autoren führten später die Synthese des Malariawirkstoffs Artemisinin in einer Anlage mit einem mikrostrukturierten Photoreaktor durch^[85].

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Diskussion der Ergebnisse in der Literatur fast ausschließlich den Umsatz als Vergleichsgröße nutzt. Lediglich LEVESQUE und SEEBERGER gehen auf die Produktivität des Systems ein. Um Photomikroreaktoren mit konventionellen Reaktoren vergleichen zu können, ist dies allerdings essentiell. Denn werden die selben Konzentrationen bei vergleichenden Untersuchungen eingesetzt, so ist das pro Zeiteinheit verwendete Volumen entscheidend. Ein Reaktor, der zwar eine sehr hohe Raum-Zeit-Ausbeute und in einer bestimmten Zeit einen größeren Umsatz gewährleistet, aber in dieser Zeit nur eine sehr geringe Menge an Produkt herstellen kann, ist aus industrieller Sicht uninteressant.

Weiterhin ist festzuhalten, dass in der Literatur die Effizienz der Einkopplung der Photonen in die Mikroreaktoren bis jetzt nicht untersucht wurde. Gerade dieser Punkt ist aber kritisch, da er neben dem Wirkungsgrad der Lichtquelle entscheidend den nutzbaren Photonenstrom bestimmt.

Motivation und Aufgabenstellung

Photochemische Reaktionen eignen sich zum Beschreiten vorteilhafter, alternativer Synthesewege. Der technische Einsatz scheitert allerdings sehr häufig an den reaktionstechnischen Anforderungen. Im Labormaßstab spielt die Energieeffizienz der Lichtquellen und des Gesamtsystems noch keine Rolle. Der Fokus liegt hier auf der Realisierung von hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsätzen, um einen zeitlich effizienten Zugang zu mechanistischen und kinetischen Erkenntnissen zu ermöglichen. Durch den Einsatz von leistungsstarken Lichtquellen kann dieses Ziel realisiert werden.

Soll eine photochemische Synthese vom Labor in die industrielle Produktion übertragen werden, so verschieben sich die Anforderungen. Sofern die photochemische Umsetzung eine bestehende Syntheseroute ersetzen soll, ist die Hauptanforderung eine ausreichende Wirtschaftlichkeit der Synthese. Insbesondere die Betriebskosten für photochemische Umsetzungen sind im Vergleich zu thermisch induzierten Reaktionen oft sehr hoch. Die meisten herkömmlichen Lichtquellen erzeugen während des Betriebs eine erhebliche Menge an Abwärme. Deshalb werden leistungsstarke Lichtquellen extern gekühlt. Häufig wird die freigesetzte Wärme auch in die Reaktionslösung eingetragen. Dies begünstigt wiederum thermische Nebenreaktionen, was zu einem Absinken der meist sehr guten Selektivität der eigentlichen Photoreaktion führt. Aus der Reaktionslösung muss deshalb, zusätzlich zur Reaktionsenthalpie, die durch die Lichtquelle eingetragene Wärme abgeführt werden. Dieser zusätzliche Aufwand reduziert den Gesamtwirkungsgrad des Prozesses. Die Effizienz des Gesamtprozesses wird weiterhin durch die meist polychromatische Emission der Lichtquellen geschmälert. So werden Photonen erzeugt, deren Energie geringer als die notwendige Anregungsenergie ist. Diese Photonen können keine Reaktion initiieren, benötigen aber Energie bei der Erzeugung. Diese Aspekte führen zu einer zusätzlichen Steigerung der benötigten Energie und damit der variablen Kosten.

Um photochemische Reaktionen im technischen Maßstab wirtschaftlich konkurrenzfähig zu realisieren, müssen die variablen Kosten reduziert werden. Geeignete Lichtquellen sollten deshalb monochromatisches Licht emittieren und nur eine geringe Menge an Wärme entwickeln. Aus reaktionstechnischer Sicht ist sicherzustellen, dass der zur Verfügung stehende Photonenstrom möglichst vollständig ausgenutzt wird. Gleichzeitig ist es vorteilhaft, wenn die Reaktionslösung

möglichst bestrahlt wird, da so z.B. unerwünschte Dunkelreaktionen unterdrückt werden.

Eine neue Art von Lichtquellen stellen organische Leuchtdioden dar, die sich möglicherweise auch für die Initiierung von Photoreaktionen eignen. Bisher finden OLEDs hauptsächlich in Displays für Mobiltelefone oder ähnlichen elektronischen Geräten Verwendung. Neuerdings befinden sich OLEDs allerdings auch für die Verwendung als Lichtquelle an der Schwelle zum Massenprodukt. Trotz der momentan noch geringen Leistungen von OLEDs erscheinen diese Lichtquellen für photochemische Umsetzungen geeignet. OLEDs sind Flächenstrahler und können mit geringen Bauhöhen hergestellt werden. Durch diese Eigenschaften lassen sich neue Reaktorkonzepte realisieren. Es wird erwartet, dass die Verbesserung der OLEDs eine ähnlich schnelle Entwicklung nimmt, wie sie bei den siliziumbasierten LEDs beobachtet wurde und wird. Insbesondere die Popularität im Endkundenbereich (Mobiltelefone, Fernseher, etc.) und die sich damit ergebenden Absatzmärkte werden das Entwicklungstempo weiterhin hoch halten. In diesem Zusammenhang ist auch vom Standpunkt der Investitionskosten in den nächsten Jahren von einem schnellen Sinken der Kosten auszugehen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die Nutzbarkeit von organischen Leuchtdioden als Lichtquellen für Photoreaktionen zunächst evaluiert werden. Bei einem positivem Ergebnis sollten die OLEDs als neue Strahler für Photoreaktionen etabliert werden. Die Etablierung dieser neuartigen Emittoren sollte dabei unter dem Gesichtspunkt der globalen Optimierung des Gesamtsystems erfolgen. Als Beispielreaktion diene die photosensibilisierte Umsetzung von α -Terpinen mit Singulett-Sauerstoff zu Ascaridol. Im Laufe der Arbeiten sollte hierbei auch den fortlaufenden Entwicklungsarbeiten an OLEDs Rechnung getragen und eventuell leistungstärkere OLEDs in die Untersuchungen einbezogen werden.

Daraus ergaben sich folgende wesentliche Aufgabenstellungen:

- Evaluierung der Nutzbarkeit von OLEDs als Lichtquelle für die Synthese von Ascaridol und Erweiterung der Untersuchungen auf OLEDs, die während der Arbeit verfügbar werden.
- Entwicklung und Umsetzung eines modularen Reaktorkonzeptes, das die technologischen Vorteile der OLEDs nutzt.
- Reaktionstechnische Charakterisierung des entwickelten Reaktors anhand einer Testreaktion, wobei folgende Gesichtspunkte im Mittelpunkt standen:
 - Bestimmung des Einflusses der Eduktkonzentrationen, des Lösungsmittels, des Sensibilisators und der Temperatur.
 - Variation der Anzahl der Module und der Anzahl der eingebauten OLEDs und Bestimmung des Verweilzeitverhaltens.
- Erweiterung der Versuche auf alternative Edukte bzw. Reaktionspfade.
- Bilanzierung des Gesamtsystems und Identifizierung von Optimierungspotentialen.

Durch diese Untersuchungen sollte ein umfassendes Bild von den möglichen Optimierungsparametern für die Durchführung der Testreaktion erhalten werden. Eine entsprechende Ausdehnung auf alternative Edukte und Reaktionsklassen sollte weitere Verwendungsmöglichkeiten des Reaktorkonzeptes aufzeigen.

4.1 Allgemeines

4.1.1 Lichtquellen

4.1.1.1 μ OLED-160-G1(GFX) Displays

Zu Beginn der Arbeiten standen zunächst μ OLED-160-G1(GFX) Displays der Firma 4d Systems Pty Ltd. zur Verfügung (s. Abb. 4.1a). Bei diesen Lichtquellen handelt es sich um Displays mit einer Display-Diagonale von 1,7 Zoll (43,18 mm), die über einen USB-Anschluss mit Strom versorgt werden und mit einer entsprechenden Steuersoftware angesteuert werden können. Die elektrischen Betriebsdaten ergeben sich damit aus der Spezifikation der USB-Schnittstelle. Die typische Betriebsspannung beträgt 5 V, wobei ein maximaler Strom von 150 mA zur Verfügung steht. Die Displays verfügen über eine Auflösung von 160×128 Pixeln, wobei jedes dieser Pixel aus 3 Subpixeln aufgebaut ist. Je ein Subpixel emittiert im roten, blauen und grünen Wellenlängenbereich. Die maximale Leuchtdichte wird vom Hersteller mit 70 cd/m^2 angegeben.

Der Funktionsumfang der eingesetzten Software beschränkte sich auf die Steuerung einer einheitlichen Farbe und Helligkeit. Für die Versuche wurden die Displays so angesteuert, dass ein maximaler Photonenstrom erzielt wurde (maximale Helligkeit aller Subpixel).

Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung von photochemischen Reaktionen ist die Überlappung des Emissionsspektrums der Lichtquelle mit dem Absorptionsspektrum des Eduktes/Sensibilisators. Sowohl das Emissionsspektrum als auch das Absorptionsspektrum wurden deshalb gemessen. Eine Überlagerung der beiden Spektren ist in Abbildung 4.1b dargestellt. Es ist leicht zu erkennen, dass eine Überlappung im Bereich von 420 - 600 nm gegeben ist. Eine Umsetzung von Terpinen mit Singulett-Sauerstoff sollte demnach unter Verwendung der OLED-Displays möglich sein.

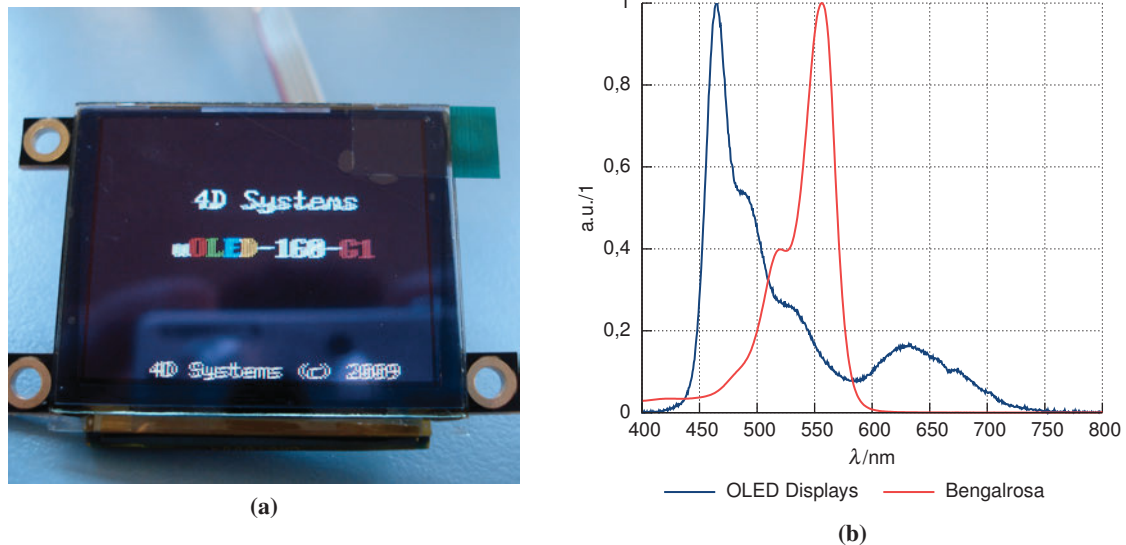


Abbildung 4.1: (a) Foto eines OLED-Displays und (b) Absorptionsspektrum von Bengalrosa sowie Emissionsspektrum der OLED-Displays.

4.1.1.2 Engineering Samples der ORBEOS CDW-031 OLEDs

Für weitere Arbeiten standen Engineering Samples der ORBEOS CDW-031 OLEDs der Firma OSRAM zur Verfügung. Diese Lichtquellen wurden freundlicherweise von der Firma OSRAM Opto Semiconductors GmbH zur Verfügung gestellt, da in der Anfangszeit der Arbeiten reine OLED Lichtquellen kommerziell noch nicht verfügbar waren. Im Unterschied zu den später in dieser Arbeit eingesetzten, kommerziell erhältlichen OSRAM ORBEOS CDW-031 OLED handelte es sich bei den in diesem Abschnitt untersuchten Lichtquellen um Prototypen, die nur eine orangene Emitterschicht besitzen und eine rechteckige Geometrie aufweisen.

Die OLEDs besitzen ein Emissionsmaximum bei etwa 590 nm (s. Abb. 4.2) und eine Emissionsfläche von $45 \times 50 \text{ mm}^2$ (2250 mm^2). Die elektrische Leistung beträgt 0,7 W, wobei Licht mit einer Lichtstärke von 1000 cd/m^2 abgestrahlt wird. Als Betriebsspannung wurde eine Spannung von 3,3 V vorgegeben, während sich der Betriebsstrom selbst einstellte (typischerweise 185 bis 210 mA). Verglichen mit den OLED-Displays ist die Schnittfläche des Absorptions- und Emissionsspektrums größer und in Kombination mit der größeren Lichtstärke der OLEDs ist zu erwarten, dass photochemische Reaktionen schneller ablaufen. Hervorzuheben ist die geringe Bauhöhe von lediglich 2,1 mm.

4.1.1.3 Kommerzielle ORBEOS CDW-031 OLEDs

Im Laufe der Arbeiten verbesserte sich die kommerzielle Verfügbarkeit von OLED-Leuchtmitteln. So standen für weitere Arbeiten die kommerziell verfügbaren ORBEOS CDW-031 OLEDs der

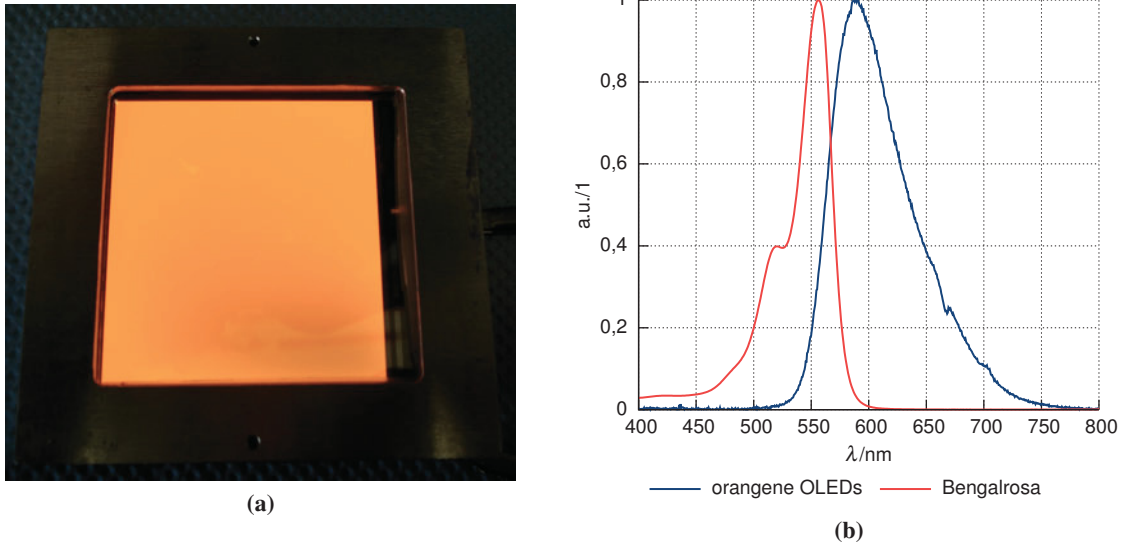


Abbildung 4.2: (a) Foto einer OSRAM OREBEOS CDW-031 Engineering Sample OLED. (b) Emissionsspektrum der OSRAM OREBEOS CDW-031 Engineering Sample OLEDs sowie Absorptionsspektrum von Bengalrosa.

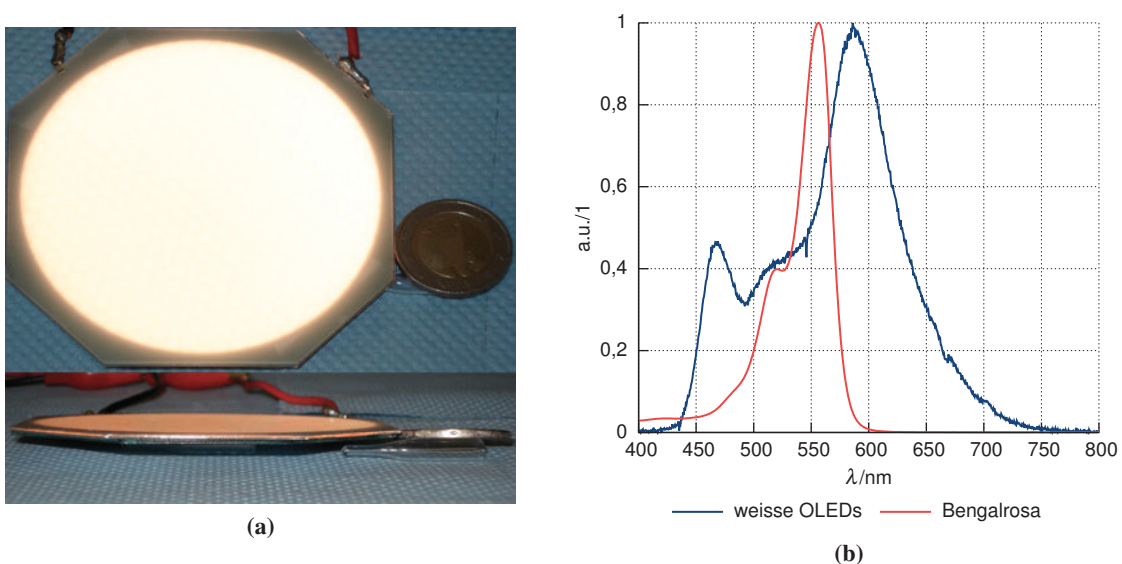


Abbildung 4.3: (a) Foto einer ORBEOS CDW-031 OLED mit weißer Lichtemission. Der obere Teil des Bildes zeigt die Draufsicht und der untere Teil die Seitenansicht. (b) Emissionsspektrum der ORBEOS CDW-031 OLEDs sowie Absorptionsspektrum von Bengalrosa.

Firma OSRAM zur Verfügung (s. Abb. 4.3a). Diese Produkte unterscheiden sich von den Engineering Samples dadurch, dass diese Lichtquellen über drei Emitterschichten verfügen. Durch die Kombination verschiedener Emissionswellenlängen wird so ein warmes, virtuelles, weißes Licht erzeugt (s. Abb. 4.3b).

Aufgrund der zwei zusätzlichen Emissionswellenlängen ist die Schnittmenge des Emissionsspektrums der OLEDs mit dem Absorptionsspektrum von Bengalrosa größer als bei den orangenen OLED. Damit ist eine größere Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Weiterhin unterscheiden sich die kommerziell verfügbaren OLEDs von den Engineering Samples in der Geometrie der Emissionsfläche. Statt einer rechteckigen Fläche besitzen die weißen OLEDs eine kreisförmige Emissionsfläche mit einem Durchmesser von 79 mm. Die aktive Fläche steigt damit von 2250 mm² auf 4902 mm². Durch die Vergrößerung der absoluten Emissionsfläche erhöht sich auch der Photonenstrom. Die Bauhöhe dieser Lichtquellen beträgt wie bei den orangenen OLEDs 2,1 mm. Abbildung 4.3a verdeutlicht dies. Die elektrischen Betriebsparameter sind für die beiden Lichtquellen von OSRAM gleich (3,3 V/180-210 mA/≈ 0,7 W)^[26].

4.1.1.4 Lichtquellen für Vergleichszwecke

Um die Eignung der OLED Displays einschätzen zu können, wurden auch Untersuchungen mit herkömmlichen Lichtquellen durchgeführt. Für diese Versuche konnten zum einen ein LED-Array mit 5 blauen LEDs ($\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$) und zum anderen eine 60 W Wolframlampe (eine herkömmliche Glühlampe) eingesetzt werden.

4.1.2 Experimentelles Vorgehen

4.1.2.1 Versuchsaufbau

Generell stand eine optimale Ausleuchtung der Reaktoren im Fokus des Versuchsaufbaus. Es sollte gewährleistet werden, dass der größte Teil der Photonen in den Reaktor/die Reaktionslösung eingestrahlt wird. Dazu wurden die Lichtquellen möglichst nah an der Reaktorwand angebracht. Bei einigen Versuchen wurde zusätzlich Alufolie derart am Reaktor und der Lichtquelle angebracht, dass nicht absorbiertes Licht erneut in den Reaktor reflektiert wurde.

Für die Förderung der Fluide standen neMESYS Spritzenpumpen der Firma Cetoni GmbH zur Verfügung. Mit diesen computergesteuerten Pumpen konnten die Volumenströme der Fluide unabhängig voneinander eingestellt werden. Durch das Koppeln zweier Antriebseinheiten war es möglich, ein Fluid kontinuierlich zu fördern. Weitere Details zu den Pumpen sind im experimentellen Teil Abschnitt A.1 zusammengefasst.

Die Reaktionslösung und das Gas wurden in einem PTFE bzw. PEEK T-Stück kontaktiert und es bildete sich zunächst ein TAYLOR-Flow aus (s. Abschnitt 2.5.2).

Um eine entsprechende Verweilzeit und eine Beleuchtung im Mikroreaktor realisieren zu können, wurden Verweilzeitstrecken aus Glas der Little Things Factory GmbH (Ilmenau) ausgewählt. Diese Reaktoren haben einen Kanaldurchmesser von 1 mm und ein internes Volumen von 1,26 mL. Da der konkrete Versuchsaufbau zwischen den jeweiligen Abschnitten verändert wurde, ist die entsprechende Anordnung in den jeweiligen Abschnitten separat beschrieben. Weitere Details zum Aufbau sind in Abschnitt A.1 zusammengefasst.

4.1.2.2 Betriebsbedingungen

Als Sauerstoffquelle kam in den meisten Versuchen reiner Sauerstoff zum Einsatz. Sofern die Sauerstoffquelle variiert wurde, wird dies in der entsprechenden Erläuterung der Versuche erwähnt.

Damit für alle Versuche gleiche Ausgangsbedingungen gewährleistet waren, kamen in den meisten Fällen Reaktionslösungen (RL) mit gleichen Konzentrationen zum Einsatz. Deshalb fand eine rund 0,14 M Lösung von α -Terpinen in Methanol Verwendung. Die Herstellung einer Lösung mit exakt 0,14 mol/L war nicht praktikabel, da α -Terpinen bereits geringfügig im Aufbewahrungsbehälter abreagiert. Aus diesem Grund wurde immer das gleiche Volumen von 2,5 mL Terpinen-Lösung auf 100 mL Lösungsmittel zur Herstellung der Reaktionslösung eingesetzt. Die Konzentration des Sensibilisators betrug 0,0049 mol/L. Sofern im Folgenden nicht anders angegeben, kam immer eine Reaktionslösung mit dieser Zusammensetzung Einsatz. Durch gaschromatographische Analyse jeder Reaktionslösung konnte die jeweilige Konzentration an α -Terpinen für die Auswertung bestimmt werden.

Zur Gewinnung eines umfassenden Überblicks über die Einflüsse unterschiedlicher Betriebsbedingungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei den folgenden Versuchen jeweils drei Einflussfaktoren untersucht. Dabei wurden der Volumenstrom und das O₂/RL-Verhältnis bei allen Versuchen in definierten Bereichen variiert. An dieser Stelle sei angemerkt, dass das O₂/RL-Verhältnis sich auf das Verhältnis der Stoffmengen bezieht. Das entsprechende Verhältnis der Volumenströme kann berechnet werden, indem das stoffmengenbezogene Verhältnis mit dem Faktor 3,14 multipliziert wird.

Ein dritter Einflussfaktor wurde je nach Zielstellung variiert. In diesem Zusammenhang sind beispielsweise die Anzahl der Verweiler, die Anzahl der OLEDs oder das Lösungsmittel zu nennen. Die konkreten Betriebsbedingungen sind bei der jeweiligen Diskussion der Ergebnisse angegeben.

4.1.2.3 Vorgehen zur Auswertung der Rohdaten

Die Auswertung erfolgte im Anschluss an die Versuche mit dem Programm Design Expert. Mit diesem Programm ist es möglich, statistische Versuchspläne zu analysieren. Das Vorgehen bei war dabei Folgendes: Die Modelle wurden derart optimiert, dass die Anzahl der Einflussfaktoren soweit reduziert wurde, bis ausschließlich signifikante Einflüsse in das Modell eingingen. Da eine Vielzahl der durchgeführten Versuche auf der direkten Änderung von physikalischen und chemischen Zusammenhängen basierte, wurde ein hierarchischer Aufbau des Modells nicht zwingend vorausgesetzt. Nach MONTGOMERY et al. ist dieses Vorgehen, gerade bei der Untersuchung von Zusammenhängen von elementaren physikalischen oder chemischen Zusammenhängen, der Verwendung von hierarchischen Modellen vorzuziehen^[86].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus der Untersuchungen auf dem photochemischen Teil der Ascaridol-Synthese. Um diesen bewerten zu können ist es für die Diskussion am zweckmäßigsten, eine Messgröße zu wählen, die durch möglichst wenige (nicht einstellbare)

Einflüsse verändert wird und einfach zu erfassen ist. Die Messung der elektronischen Vorgänge nach der Anregung des Sensibilisators ist für reaktionstechnische Untersuchungen aufgrund des großen technischen Aufwandes nicht geeignet (siehe auch Abb. 2.6). Für die Quantifizierung des folgenden Schritts, der Wechselwirkung des angeregten Sensibilisator und des $^3\text{O}_2$, gilt gleiches. Der nächste Schritt des Gesamtprozesses ist die Reaktion des $^1\text{O}_2$ mit dem α -Terpinen. Die Konzentration des Eduktes kann leicht mit Hilfe eines Gaschromatographen bestimmt werden. Da es sich bei der Umsetzung von $^1\text{O}_2$ mit α -Terpinen um eine äquimolare Reaktion handelt wird bei der Umsetzung eines Mols α -Terpinen ein Mol $^1\text{O}_2$ benötigt. Durch Betrachtung des Terpinen-Umsatzes kann damit auf die umgesetzte Stoffmenge des Singulett-Sauerstoffs geschlossen werden. Solange die chemische Umgebung, d.h. die Reaktionslösung nicht verändert wird, kommt es auch zu keinen Veränderungen bei den elektronischen Vorgängen. Unterschiedliche Umsätze des α -Terpinens korrelieren damit direkt mit der am Sensibilisator verfügbaren Anzahl an Photonen (bei Beachtung der Quantenausbeute des Sensibilisators). Der Umsatz von α -Terpinen ist damit eine geeignete Größe zur Beschreibung des photonischen Teils der Reaktion. Aus diesem Grund wird der Umsatz bzw. davon abgeleitete Größen in dieser Arbeit als Messgröße für die reaktionstechnischen Untersuchungen genutzt. Die typischerweise verwendeten Größen wie Ausbeute und Selektivität sind für die Beurteilung des direkten photochemischen Teils der Reaktion weniger geeignet, da durch mögliche Neben- und/oder Folgereaktion die Interpretation erschwert wird.

Um eine konsistente Diskussion der Ergebnisse sicher zu stellen, ist es hilfreich, absolute Messergebnisse zu vergleichen. Relative Messergebnisse wie der Umsatz verlieren ihre Aussagekraft, wenn die Bezugsgröße (z.B. Ausgangskonzentration beim Umsatz) verändert wird. Da die Untersuchungen in einem kontinuierlichen System erfolgten, ist es zunächst hilfreich, eine Zielgröße ohne zeitliche Komponente für die Auswertung zu verwenden. Aus diesem Grund wird im Folgenden in den meisten Fällen die umgesetzte Konzentration des Terpinens als Antwortsignal für die Auswertung eingesetzt. Die umgesetzte Konzentration Δc_{Terp} lässt sich aus dem Umsatz U und der Ausgangskonzentration des Terpinens $c_{\text{Terp},0}$ wie folgt berechnen:

$$\Delta c_{\text{Terp}} = U \cdot c_{\text{Terp},0} \quad (4.1)$$

Ein Bezug zum Umsatz kann leicht gezogen werden, wenn die umgesetzte Konzentration von Terpinen ins Verhältnis zur gelösten Konzentration der Reaktionslösung von rund 0,14 mol/L gesetzt wird. Eine umgesetzte Konzentration von 0,14 mol/L entspricht damit 100 % Umsatz.

Für die korrekte statistische Auswertung der Messwerte war es häufig notwendig, den möglichen Ergebnisraum der Modellgleichung zu begrenzen und zu normieren. In den meisten Fällen kam die umgesetzte Konzentration bzw. der Umsatz zum Einsatz. Diese Größen können nur Werte innerhalb eines bestimmten Intervalls annehmen (0 – 0,14 mol/L bzw. 0 – 100 %). Um diesen Sachverhalt bei der Auswertung mit dem Programm Design Expert mathematisch handhaben zu können, kann bei der statistischen Auswertung zwischen verschiedenen mathematischen Transformationen gewählt werden. In der vorliegenden Arbeit konnte diese Transformation hauptsächlich

durch die Verwendung der logit-Funktion realisiert werden. Diese Funktion normiert die Messwerte auf einen vorgegebenen Bereich und ermöglicht es gleichzeitig, eine asymptotische Annäherung an einen Extremwert mathematisch zu beschreiben:

$$\text{logit}(x) = \ln\left(\frac{x + x_{\min}}{x_{\max} - x}\right) = \ln\left(\frac{x}{x_{\max} - x}\right) \quad (4.2)$$

Da der minimal Wert x_{\min} in dieser Arbeit immer 0 betrug vereinfacht sich die eigentliche Definition auf den rechten Teil der Gleichung 4.2. Die Umkehrung dieser Gleichung ergibt unter dieser Bedingung folgenden Zusammenhang:

$$x = \frac{x_{\max} \cdot e^{\text{logit}(x)}}{1 + e^{\text{logit}(x)}} \quad (4.3)$$

Die entsprechende Transformation der Messwerte ist jeweils für die Gleichungen der Hyperflächen angegeben.

Zur Veranschaulichung werden die Messdaten sowie die Hyperflächen der Modelle im Folgenden in dreidimensionalen Diagrammen dargestellt. Messpunkte mit Funktionswerten die unterhalb der Hyperfläche liegen, sind mit einer hellen Farbe, und Messpunkte mit Funktionswerten die oberhalb der Hyperfläche liegen, mit einer dunklen Farbe gekennzeichnet. Die Hyperflächen dienen in erster Linie der Visualisierung der Zusammenhänge. Die gemessenen Werte liegen dieser Arbeit auf einer CD bei.

Sofern die Messwerte nicht transformiert wurden, kann es vorkommen, dass die Hyperflächen nicht definierte Werte beinhalten (z.B. negative Umsätze). Konkret wurde bei der Auswertung der Temperaturabhängigkeit auf eine Transformation verzichtet, da andernfalls vom Programm Gleichungen der Hyperflächen ausgegeben wurden, die nur sehr schlecht an die Messwerte angepasst waren. Da die erhaltene Gleichung die Temperaturabhängigkeit auch ohne Transformation korrekt abbildete, wurden die nicht definierten Werte toleriert.

4.1.3 Analytik

Für die quantitative Bestimmung der Terpinen- und Ascaridol-Konzentration stand ein Gaschromatograph zur Verfügung. Um eine ausreichende Messsicherheit zu gewährleisten, wurde jede Probe dreifach vermessen. Die Messungen für die Machbarkeitsstudien (s. Abschnitt 4.2) wurden zunächst ohne internen Standard durchgeführt.

Nach Bestätigung der Machbarkeit wurde auf eine Auswertung mit internem Standard umgestellt. Als interner Standard wurden jeweils 0,3 mL n-Dodecan pro 10 mL Reaktionslösung vor Durchführung der Experimente zur Reaktionslösung hinzugesetzt. Damit wurde eine Konzentration von rund 0,14 mol/L eingestellt. Da n-Dodecan bei den durchgeführten Umsetzungen inert ist, bleibt die Konzentration konstant und n-Dodecan kann als Referenz verwendet werden. Die Konzentration wurde dabei so gewählt, dass die Fläche unter dem Signal des n-Dodecan der Fläche

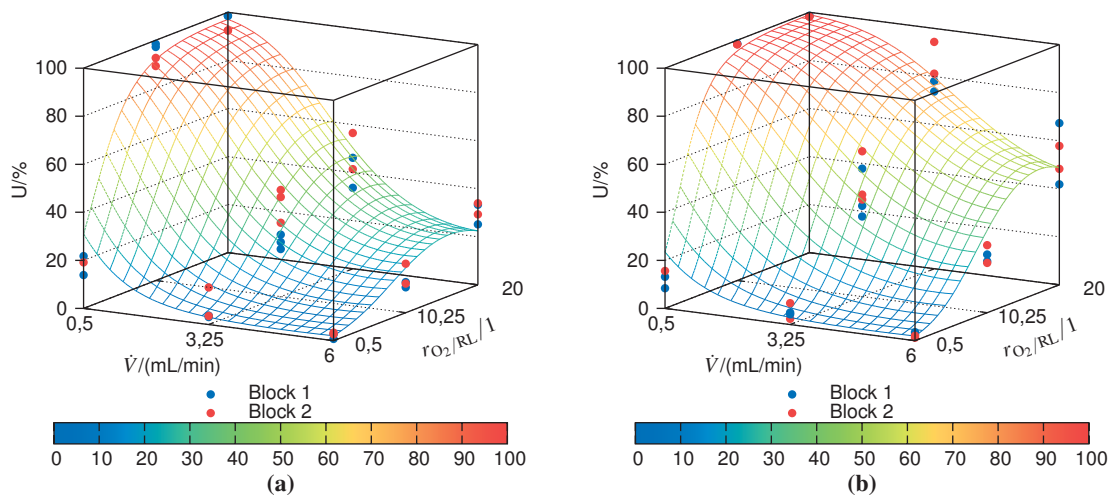


Abbildung 4.4: (a) 3-dimensionale Darstellung der Reproduzierbarkeit bei Verwendung von 3 Modulen mit jeweils einer weißen OLED. (b) 3-dimensionale Darstellung der Reproduzierbarkeit bei Verwendung von 3 Modulen mit jeweils zwei weißen OLEDs.

unter dem Signal des α -Terpinens ähnlich ist. Bei der Aufnahme der Kalibrierungsfunktionen für α -Terpinen und Ascaridol wurden für jede Lösung 6 Injektionen in 2 Blöcken (jeweils 3 Injektionen) durchgeführt. Dies sollte systematische Fehler unterdrücken. Details zur Methode sind im Anhang A.2 zu finden. Die Standardabweichung zwischen Wiederholungsmessungen betrug rund 2 % des Umsatzes

Ein Vergleich der Ergebnisse mit und ohne internem Standard zeigte anschließend, dass die Ergebnisse im Rahmen der Standardabweichungen vergleichbar sind. In Abbildung 4.4a sind die Ergebnisse mit und ohne internen Standard für 3 Verweiler und unterschiedliche O_2/RL -Verhältnisse sowie Gesamtvolumenströme bei Verwendung einer OLED pro Modul dargestellt. Für die Verwendung von 2 OLEDs pro Modul sind die entsprechenden Daten ebenfalls in Abbildung 4.4 dargestellt.

Für die Quantifizierung der Ergebnisse bei Verwendung weiterer Edukte wurden die GC Methoden zur Terpinen-Bestimmung entsprechend abgewandelt. Das restliche Vorgehen bei der Bestimmung der relevanten Daten wurde beibehalten (s. Kapitel A.4).

Aufgrund der eingesetzten Gas-Flüssig-Strömung existieren zusätzlich zu den Fehlerquellen bei der Analytik noch experimentelle Fehlerquellen wie ein schwankender Gasvolumenstrom oder Rückvermischung im Reaktor. Durch diese Einflüsse wird abhängig von den Betriebsbedingungen eine (absolute) Standardabweichung des Umsatzes von 10 % beobachtet. Übertragen auf die umgesetzte Konzentration des Eduktes entspricht dies einer Standardabweichung von 0,014 mol/L.

4.2 Machbarkeitsstudien

4.2.1 μ OLED-160-G1(GFX) Displays

4.2.1.1 Anmerkungen

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse wurden in der Bachelorarbeit von Johannes Luh unter meiner wissenschaftlichen und praktischen Betreuung erstellt^[87]. Bei diesen Arbeiten kamen erstmals organische Leuchtdioden als Lichtquellen zum Einsatz. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Bachelorarbeit zusammengefasst werden, um den Entwicklungsprozess vollständig darzustellen.

4.2.1.2 Ascaridol-Synthese im Rundkolben

Da zur Makrokinetik und für die Leistungsfähigkeit der einzelnen Lichtquellen keine Erfahrungswerte vorhanden waren, erfolgten erste Versuche nicht im Mikroreaktor, sondern in einem Kolben. Ein 100 mL „Rund“-kolben mit abgeflachten Wänden wurde dazu mit der Reaktionslösung befüllt. Die Lichtquellen bestrahlten den Rundkolben von außen. Um ein zu starkes Aufheizen der Reaktionslösung zu vermeiden, wurde die Wolframlampe in 15 cm Abstand von der Kolbenwand positioniert. Die Befestigung der blauen LEDs und der OLED-Displays erfolgte derart, dass eine Einkopplung des Lichtes maximal war. Von den OLED-Displays konnten 3 Displays am Reaktor angebracht werden, um den Photonenstrom zu erhöhen. Zusätzlich wurde für alle Lichtquellen Alufolie derart um den Reaktor angebracht, dass das eingestrahlte Licht, das nicht in der Reaktionslösung absorbiert wurde, wieder in den Kolben reflektiert wurde.

Der Sauerstoffeintrag erfolgte über eine PTFE-Fritte, durch die Sauerstoff bzw. Druckluft mit einem Volumenstrom von 125 mL/min in die Reaktionslösung eingeblasen wurde. Um ein Austreiben des Methanols, des Terpinens und des Ascaridols zu vermindern, kam ein Rückflusskühler auf dem Kolben zum Einsatz. Der Versuchsaufbau mit angebrachten OLED-Displays ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

In ersten Experimenten sollte die notwendige Zeit für eine vollständige Umsetzung des Ausgangsstoffes bestimmt werden. Dazu wurde die Reaktionslösung für mehrere Tage bestrahlt, während Druckluft in die Reaktionslösung geblasen wurde. Alle 24 h wurde jeweils eine Probe genommen. Bei Verwendung der Wolframlampe und der blauen LEDs zeigte sich, dass eine Reaktionszeit von 24 h für eine vollständige Umsetzung ausreichend ist. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks über der Lösung hat zu keiner signifikanten Steigerung des Umsatzes geführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die Versuche mit den OLED-Displays zeigten ein anderes Bild. Nach 24 h war lediglich ein Umsatz von 15 % zu beobachten. Nach 5 Tagen stabilisierte sich der Umsatz bei etwa 75 % (s. Tab. 4.2). Nach einer Initiierungsperiode von etwa 48 h stieg der Umsatz linear mit der Zeit an. Dieses Verhalten ist typisch für Reaktionen 0. Ordnung. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts

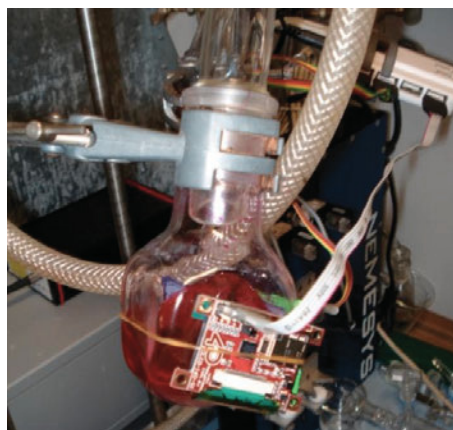


Abbildung 4.5: Verwendeter Kolben mit abgeflachten Wänden und angebrachten OLED-Displays.

Lichtquelle	Sauerstoffgehalt/%	Reaktionszeit/h	U/%
Wolframlampe	25	24	91
Wolframlampe	25	48	92
Wolframlampe	25	72	94
Wolframlampe	100	24	95
Wolframlampe	100	48	94
Wolframlampe	100	72	90
Wolframlampe	100	96	95
blaue LEDs	100	24	93

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Umsetzung von α -Terpinen im Kolben mit unterschiedlichen Lichtquellen.

Sauerstoffgehalt/%	Reaktionszeit/h	U/%
100	24	15
100	48	55
100	72	63
100	96	74
100	120	77

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Umsetzung von α -Terpinen im Kolben mit OLED-Displays.

ist der Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Abbildung 4.6 dargestellt.

Die Ergebnisse lassen sich zunächst wie folgt zusammenfassen: Die verwendeten OLED-Displays können erfolgreich für photochemische Umsetzungen eingesetzt werden. Trotz der geringen Leistungsfähigkeit sind bei Reaktionen im Rundkolben bereits Umsätze zu verzeichnen. Im Vergleich zu etablierten Lichtquellen wie einer Wolframlampe oder siliziumbasierten LEDs ist die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings noch sehr niedrig. Für anspruchsvollere Reaktionen ist es aus reaktionstechnischer Sicht ungünstig, dass die Eindringtiefe der Strahlung aufgrund der geringen

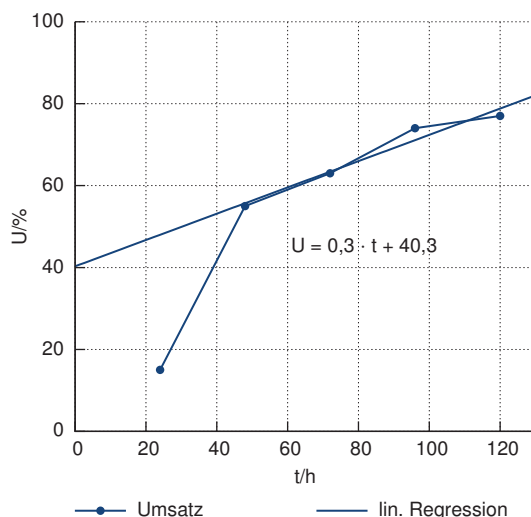


Abbildung 4.6: Umsatz des α -Terpinens im Kolben in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei Verwendung der OLED-Displays.

Leistungsfähigkeit der OLED-Displays sehr gering ist. Damit könnten ungewollte Dunkelreaktionen an Einfluss gewinnen.

Insbesondere die geringe Leistungsfähigkeit der OLED-Displays lassen eine Verwendung dieser Lichtquellen in Kombination mit Mikroreaktoren sinnvoll erscheinen. Die geringen Schichtdicken der mikrostrukturierten Apparate sollten es ermöglichen, die geringe Leistungsfähigkeit der OLED-Displays zu kompensieren und trotzdem eine gute Ausleuchtung der Reaktionslösung zu gewährleisten.

4.2.1.3 Ascaridol-Synthese im Mikroreaktor

Aufgrund der bereits dargelegten Ergebnisse lag die Kombination der OLED-Displays mit einem Mikroreaktor nahe. Um eine lange Verweilzeit realisieren zu können, wurde als Mikroreaktor eine LTF Verweilzeitstrecke aus Glas gewählt. Für die Beleuchtung dieses Reaktors kamen wieder die selben Lichtquellen wie bei den Batch-Versuchen zum Einsatz. Die Wolframlampe wurde in einem Abstand von 10 cm vom Verweiler positioniert, um eine unerwünschte Erwärmung des Reaktors zu verringern. Unter den gleichen Gesichtspunkten konnten die blauen LEDs in einem Abstand von 5 cm zum Reaktor aufgebaut werden. Zur Erhöhung der Photonendichte wurde bei den zuvor genannten Lichtquellen auf der Rückseite der Verweilzeitstrecke eine Aluminium-Folie zur Reflexion der Strahlung angebracht. Aufgrund der geringen Wärmeentwicklung der OLED-Displays konnten diese direkt auf dem Reaktor angebracht werden. Zur Erzielung von größeren Umsätzen erfolgte die Bestrahlung der Verweilzeitstrecke mit den OLED-Displays sowohl von der Vorderseite des Reaktors als auch von der Rückseite. Der Aufbau ist in Abbildung 4.7 beispielhaft für die OLED-Displays dargestellt.

Während der Versuche konnte beobachtet werden, dass es aufgrund der vertikalen Befestigung

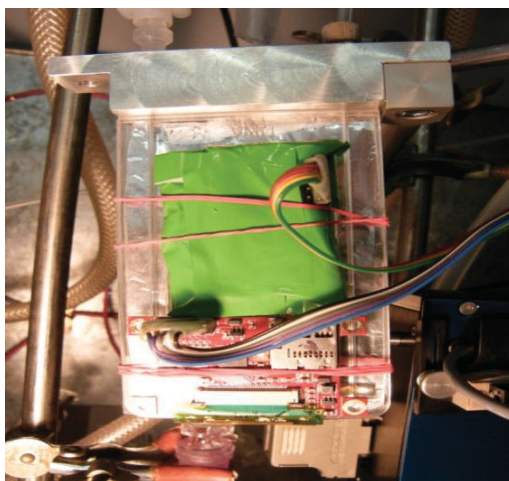


Abbildung 4.7: LTF Verweilzeitstrecke mit montiertem OLED-Display.

Lichtquelle	Raumzeit/s	$\dot{V}_{\text{gas}}/\text{mL}/\text{min}$	$\dot{V}_{\text{RL}}/\text{mL}/\text{min}$	$r_{\text{O}_2/\text{RL}}/1$	U/%
Wolframlampe	200	0,18	0,18	1:1	40
Wolframlampe	100	0,713	0,041	7,5:1	9
Wolframlampe	100	0,7297	0,0243	30:1	44
Wolframlampe	100	0,7376	0,0164	45:1	66
Wolframlampe	100	0,742	0,0124	60:1	88
Wolframlampe	100	0,377	0,377	1:1	17
Wolframlampe	200	0,3708	0,0062	60:1	87
Wolframlampe	200	0,3708	0,0062	60:1	89
blaue LEDs	200	0,3708	0,0062	60:1	86
blaue LEDs	200	0,3534	0,0236	15:1	51
OLED-Displays	100	0,742	0,0124	60:1	3
OLED-Displays	100	0,742	0,0124	60:1	3
OLED-Displays	200	0,3708	0,0062	60:1	14
OLED-Displays	200	0,3708	0,0062	60:1	10

 Tabelle 4.3: Ergebnisse der Umsetzung von α -Terpinen im Mikroreaktor mit OLED-Displays.

des Reaktors zu einem Zusammenbruch des TAYLOR-Flows kommt (für eine detaillierte Diskussion s. Abschnitt 4.2.2.3). Die gemessenen Umsätze für alle verwendeten Lichtquellen und verschiedene Betriebsbedingungen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Erwartungsgemäß wird bei Verwendung der Wolframlampe und der OLED-Displays gefunden, dass eine Verlängerung der Raumzeit zu einer Erhöhung des Umsatzes führt. Der Grad der Verbesserung hängt bei Verwendung der Wolframlampe vom O_2/RL -Verhältnis ab. Bei einem Verhältnis von 60:1 ist keine Verbesserung festzustellen. Das Reaktionssystem ist offensichtlich schon nach Einstellung einer Raumzeit von 100 s im chemischen Gleichgewicht. Eine Verlängerung der Raumzeit führt deshalb zu keiner Veränderung. Bei einem O_2/RL -Verhältnis von 1:1 verdoppelt

sich allerdings der Umsatz durch die Verdopplung der Raumzeit. Dieses Verhalten ist nachvollziehbar, da bei einem Verhältnis von 1:1 deutlich mehr Reaktionslösung und damit Terpinen durch den Reaktor gepumpt wird. Es sind damit deutlich mehr Photonen notwendig, um einen Umsatz zu erreichen, wie er für ein Verhältnis von 60:1 gemessen wird.

Beim Einsatz von blauen LEDs für die Umsetzung werden ähnliche Ergebnisse wie für die Wolframlampe gemessen. Allerdings werden bei einem Verhältnis von 15:1 größere Umsätze erzielt als mit der Wolframlampe bei einem Verhältnis von 30:1. Da für alle Versuche gleiche Konzentrationen und Lösungsmittel zum Einsatz kamen, deutet dieses Ergebnis daraufhin, dass der wirksame Photonenstrom bei Verwendung der blauen LEDs größer ist als bei der Wolframlampe.

Die Terpinen-Umsätze sind bei Verwendung der OLED-Displays deutlich niedriger als bei den blauen LEDs oder der Wolframlampe. Dieses Resultat war aufgrund der bekannten Leistungsdaten der OLED-Displays zu erwarten. Der verfügbare Photonenstrom ist bei Verwendung dieser Lichtquellen der limitierende Faktor.

4.2.1.4 Diskussion

Nach Auswertung der bisherigen Ergebnisse lässt sich folgendes Fazit ziehen: OLEDs können im zur Verfügung stehenden Entwicklungsstadium zwar bereits für photochemische Umsetzungen eingesetzt werden, allerdings ist der zur Verfügung stehende Photonenstrom für die Erzielung großer Umsätze in kurzen Reaktionszeiten noch zu gering. Durch Kombination der OLED-Displays mit einem Photomikroreaktor ist es möglich, die als Testreaktion ausgewählte Photooxygenierung von α -Terpinen auch kontinuierlich durchzuführen. Für weitere Arbeiten sollte allerdings auf leistungsstärkere Lichtquellen zurückgegriffen werden. Hierbei erscheint auch der Wechsel von der bisher verwendeten Display-Technologie auf Lichtquellen, die ausschließlich der Lichtemission dienen, vielversprechend.

4.2.2 OREBEOS CDW-031 OLEDs (Engineering Samples)

4.2.2.1 Versuchsaufbau und generelle Eignung

Zur besseren Handhabung wurden von der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Jena passende Rahmen aus Aluminium hergestellt, die in den folgenden Experimenten Verwendung fanden. Um eine effiziente Nutzung der emittierten Strahlung zu gewährleisten, wurde der Reaktor und die OLEDs mit Aluminiumfolie eingehüllt. Dadurch wurde zum einen sicher gestellt, dass Strahlung, die nicht in der Reaktionslösung absorbiert wurde, erneut in den Reaktor eingestrahlt wird. Zum anderen kann auf diese Weise das Einwirken von Umgebungslicht auf die Reaktion vermieden werden.

Erste grundlegende Versuche zur Eignung dieser OLEDs für photochemische Reaktionen erfolgten durch Beleuchtung eines LTF Glasverweilers. Der Versuchsaufbau ist in [Abbildung 4.8](#)

dargestellt. Mit Hilfe einer entsprechenden Halterung wurden der Verweiler und die OLEDs vertikal positioniert. Die Bestrahlung der Verweilzeitstrecke erfolgte dabei sowohl von der Vorder- als auch von der Rückseite. Hierdurch wird zum einen eine homogene Ausleuchtung des Reaktors realisiert und zum anderen der Photonenstrom erhöht. Die Kontaktierung der Gasphase mit der Flüssigphase erfolgte in einem LTF Y-Mischer.

Um einen umfassenderen Eindruck von der generellen Eignung der orangenen OLEDs für die Photochemie zu erhalten, wurden Experimente mit verschiedenen Betriebsbedingungen durchgeführt. Unterschiedliche Verweilzeiten und damit Reaktionszeiten konnten durch Variation des Gesamtvolumenstroms erreicht werden. Da aus den vorangegangenen Experimenten bekannt war, dass das Verhältnis von Sauerstoffvolumenstrom zum Volumenstrom der Reaktionslösung einen starken Einfluss auf die Umsätze hat, wurde auch dieser Einfluss untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Erwartungsgemäß hat die realisierte Raumzeit einen großen Einfluss auf die umgesetzte Menge an Terpinen. Während bei einer eingestellten Raumzeit von 400 Sekunden bei allen O_2/RL -Verhältnissen Umsätze größer 98 % erreicht werden, sinken die Umsätze bei Raumzeiten von 100

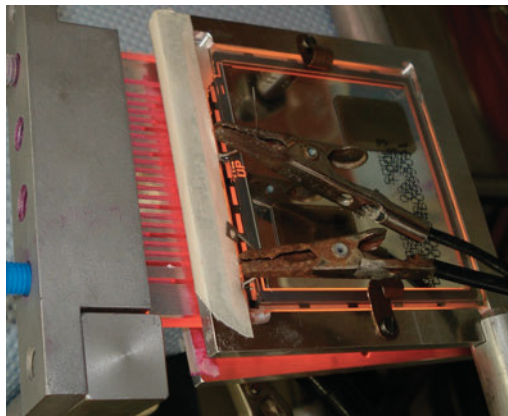


Abbildung 4.8: Versuchsanordnung zur Testung der OSRAM OREBEOS CDW-031 OLEDs.

Versuch	$\dot{V}_{O_2}/(mL/min)$	$\dot{V}_{RL}/(mL/min)$	$\dot{V}_{ges}/(mL/min)$	$r_{O_2/RL}/1$	t_R/s	U/%
AT_13	0,1854	0,0031	0,1885	23,1:1	400	98
AT_23	0,1854	0,0031	0,1885	20,9:1	400	99
AT_33	0,1854	0,0031	0,1885	18,9:1	400	99
AT_11	0,3708	0,0062	0,377	23,1:1	200	93
AT_21	0,3708	0,0062	0,377	20,9:1	200	59
AT_31	0,3708	0,0062	0,377	18,9:1	200	73
AT_12	0,742	0,0124	0,7544	23,1:1	100	58
AT_22	0,742	0,0124	0,7544	20,9:1	100	27
AT_32	0,742	0,0124	0,7544	18,9:1	100	39

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Terpinen Umsetzung mit OSRAM OREBEOS CDW-031 Engineering Samples OLEDs im Mikroreaktor.

bzw. 200 s in Abhängigkeit der Verhältnisse bis auf 27 %. Bei einer Raumzeit von 400 s ist kein signifikanter Unterschied zwischen den drei untersuchten O_2/RL -Verhältnissen zu verzeichnen. Bei einer Raumzeit von 200 s hingegen ergeben sich größere Unterschiede zwischen den Messungen mit unterschiedlichen Verhältnissen. Während bei einem Verhältnis von 23,1:1 93 % des Terpinens umgesetzt werden, sinkt der Umsatz bei einem Verhältnis von 18,9:1 auf 73 % und bei einem Verhältnis von 20,9:1 auf 59 %. Ein ähnliches Verhalten ist bei einer Raumzeit von 100 Sekunden zu beobachten (s. Tabelle 4.4).

Durch die Veränderung des O_2/RL -Verhältnisses werden die Strömungsbedingungen stark beeinflusst. So konnte beobachtet werden, dass der TAYLOR-Flow an den unteren Umlenkungen der Kanäle zusammenbrach und sich Reaktionslösung in diesen Umlenkungen sammelte. Dieses Verhalten war bei einem Verhältnis von 23,1:1 besonders ausgeprägt. Durch das Zusammenbrechen des TAYLOR-Flows wird die reale Verweilzeit verlängert und dementsprechend kann die Reaktion länger ablaufen. Es werden größere Umsätze beobachtet. Bei einem O_2/RL -Verhältnis von 20,9:1 wurden stabilere Strömungsverhältnisse beobachtet. Hiermit sind kürzere reale Verweilzeiten verbunden und der geringere Umsatz lässt sich erklären. Die Ursache für die Stabilität der Strömungsverhältnisse bei einem O_2/RL -Verhältnis von 20,9:1 konnte anhand der durchgeführten Versuche nicht identifiziert werden. Auf weitere Untersuchungen bezüglich der Strömungsverhältnisse wurde verzichtet, da zu diesem Zeitpunkt die Entwicklung eines flexibleren Reaktorsystems bereits geplant war und die Ergebnisse nicht übertragbar gewesen wären.

Damit lässt sich festhalten, dass sich die orangenen OLEDs für die Durchführung von photochemischen Reaktionen eignen. In weiteren Experimenten sollte anschließend das Verständnis über mögliche Stellgrößen zur Intensivierung des Prozesses vertieft werden.

4.2.2.2 Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen

Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Verweilzeit konnte durch Variation der Anzahl der Verweiler, respektive des Reaktorvolumens, untersucht werden. Für diese Untersuchungen erfolgten entsprechende Messungen für 1, 2 und 3 in Reihe geschaltete Verweiler. Zusätzlich zu diesem Parameter wurde der Volumenstrom und das O_2/RL -Verhältnis verändert. Die Ergebnisse für den Umsatz als Antwortsignal sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

Nach Auswertung mit dem Programm Design Expert ergibt sich für die beste Anpassung folgender Zusammenhang:

$$U = +8,28 - 1,37 \cdot \dot{V} + 0,91 \cdot r_{O_2/RL} - 0,13 \cdot \dot{V} \cdot r_{O_2/RL}. \quad (4.4)$$

Demnach ist der Umsatz sowohl vom Gesamtvolumenstrom \dot{V} als auch vom O_2/RL -Verhältnis $r_{O_2/RL}$ sowie dem Produkt dieser Faktoren abhängig. Durch den Volumenstrom wird die Verweilzeit proportional verändert und damit auch die Reaktionszeit. Der absolute Stoffmengenstrom des Terpinens wird durch das O_2/RL -Verhältnis beeinflusst. Ein hohes O_2/RL -Verhältnis bewirkt

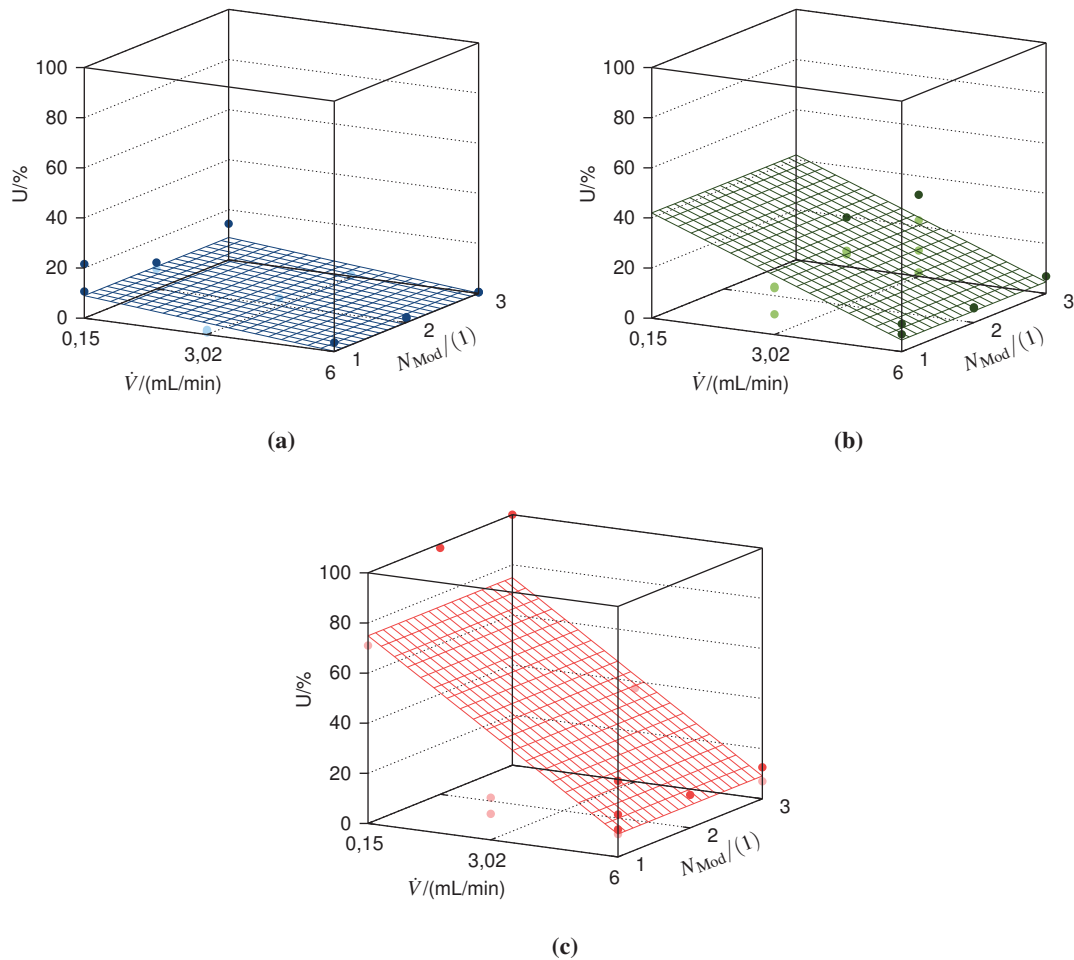


Abbildung 4.9: Umsatz in Abhängigkeit des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms bei Verwendung orangener OLEDs. (a) $r_{O_2/RL} = 1$; (b) $r_{O_2/RL} = 38$; (c) $r_{O_2/RL} = 75$

dementsprechend einen geringeren absoluten Terpinenstrom. Der Umsatz steigt ceteris paribus indirekt proportional mit dem O_2/RL -Verhältnis.

Eine Abhängigkeit des Umsatzes von der Anzahl der Verweiler ist nicht zu verzeichnen. Unterschiede bei einzelnen Messwerten bewegen sich im Bereich der Standardabweichungen. Dies lässt darauf schließen, dass nicht ausreichend Photonen zur Verfügung stehen. Eine begrenzte Anzahl an Photonen bewirkt, dass die Verlängerung der Verweilzeit keinen nachweisbaren Einfluss auf den Umsatz hat.

Die Auswertung der Abhängigkeit der umgesetzten Konzentration des Terpinens vom Volumenstrom und O_2/RL -Verhältnis ergab folgende Modellfunktion:

$$\Delta c = +0,01 - 1,86 \cdot 10^{-3} \cdot \dot{V} + 1,24 \cdot 10^{-3} \cdot r_{O_2/RL} - 1,80 \cdot 10^{-4} \cdot \dot{V} \cdot r_{O_2/RL}. \quad (4.5)$$

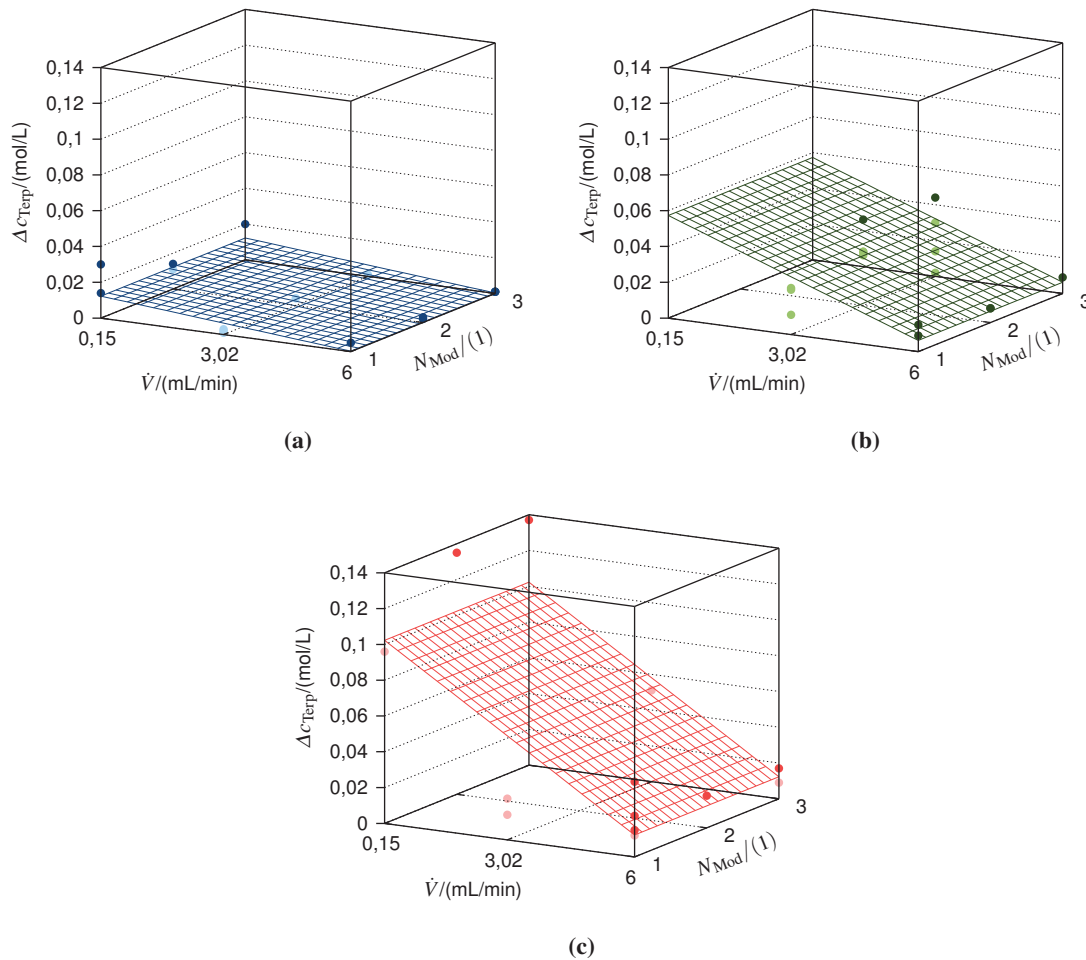


Abbildung 4.10: Umgesetzte Konzentration des α -Terpinens in Abhängigkeit des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms bei Verwendung orangener OLEDs. (a) $r_{O_2/RL} = 1$; (b) $r_{O_2/RL} = 38$; (c) $r_{O_2/RL} = 75$

In Abbildung 4.10 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Auch bei diesen absoluten Werten wird keine signifikante Abhängigkeit von der Anzahl der Verweiler beobachtet. Es ist damit sehr wahrscheinlich, dass der Photonenstrom den Gesamtprozess limitiert.

Weiterhin ist auffällig, dass die Messwerte für einen Volumenstrom von 0,15 mL/min und ein O_2/RL -Verhältnis von 75 deutlich über den vom Modell vorhergesagten Werten liegen. Da dieses Verhalten bei allen untersuchten Reaktorvarianten auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass das Reaktionssystem in diesem Bereich der Betriebsparameter von einem weiteren Faktor beeinflusst wird, der nicht untersucht wurde.

Damit lässt sich festhalten, dass die Reaktion nicht durch die untersuchten Faktoren limitiert wird. Möglicherweise ist der zur Verfügung stehende Photonenstrom der beschränkende Faktor.

4.2.2.3 Strömungsverhältnisse

An dieser Stelle soll kurz auf die Strömungsbedingungen bei den durchgeführten Versuchen eingegangen werden. Wie bereits beschrieben war es das Ziel, die Fluide als TAYLOR-Flow durch den Reaktor zu führen. Bei rein theoretischer Betrachtung bilden sich unter geeigneten Betriebsbedingungen voneinander unabhängige Flüssigkeitstropfen und Gasblasen aus. Damit existiert vom rein theoretischen Standpunkt keine axiale Rückvermischung und das Verweilzeitverhalten entspricht dem einer idealen Pfropfenströmung.

Unter realen Bedingungen bildet sich allerdings an der Reaktorwand ein Flüssigkeitsfilm aus. Dieser ist nicht nur im Flüssigkeitstropfen stabil, sondern auch wenn die Gasblase über diesen strömt. Über diesen Flüssigkeitsfilm ist es dadurch möglich, dass es zu einer Rückvermischung und einem sogenannten „cross-talk“ kommt – einer axialen Rückvermischung. Das Ausmaß dieser Rückvermischung ist sowohl von verschiedenen Stoffparametern wie Viskosität oder Oberflächenspannung als auch von Betriebsbedingungen wie Strömungsgeschwindigkeit oder dem Verhältnis der Gasphase zur Flüssigphase abhängig. Bei hohen Volumenströmen und hohen Gas-Flüssigkeits-Verhältnissen geht der TAYLOR-Flow in einen „Annular-Flow“ über. Hierbei brechen die Phasengrenzen des Flüssigkeitstropfen zusammen und die Gasphase strömt ohne direkten Widerstand durch den Kanal. Die Flüssigkeit strömt in diesem Fall als Film an der Kanalwand.

Reine TAYLOR- und Annular-Strömungen stellen Grenzfälle dar. Bei den durchgeführten Arbeiten stellte sich abhängig von den Betriebsbedingungen teilweise eine Mischung aus TAYLOR- und Annular-Flow ein. So konnte regelmäßig beobachtet werden, dass die klaren Phasengrenzen beim TAYLOR-Flow zusammenbrachen und sich kurzzeitig ein Annular-Flow ausbildete. Durch diesen Vorgang verlängert sich die Verweilzeit und größere Umsätze werden beobachtet. Durch die vertikale Ausrichtung des Verweilers erschwerte die Gravitation den stabilen Betrieb zusätzlich. Die Flüssigkeit wird nach unten beschleunigt, wenn der Strömungsvektor parallel zum Gravitationsfeld verläuft (nach unten bzw. oben). Dadurch ist die Konstanz des radialen Geschwindigkeitsfeldes nicht mehr gegeben und die Phasengrenzen werden destabilisiert, bis es zum Zusammenbrechen der Phasengrenzfläche kommt. Die Flüssigkeit verteilt sich dementsprechend an den Kanalwänden. Ein neuer Flüssigkeitstropfen bildet sich erst aus, wenn wieder ein ausreichendes Flüssigkeitsvolumen zur Verfügung steht. Die Kanalumlenkungen im unteren Bereich des Verweilers beeinflussen den Betrieb eines stabilen TAYLOR-Flows zusätzlich negativ. Der Dichteunterschied zwischen dem Gas und der Flüssigkeit führt in der Umlenkung zu einer Trennung der Fluide. Das Gas strömt über die Flüssigkeit solange hinweg, bis die Flüssigkeit den Kanal komplett ausfüllt. Sobald die Umlenkung vollständig gefüllt ist, bildet sich wieder eine TAYLOR-Strömung aus und die Flüssigkeit wird nach einer längerem Verweilen in der Umlenkung weiter befördert.

Zur Generierung von belastbaren Ergebnissen erschien es aus den eben erläuterten Gründen notwendig, das Reaktorkonzept anzupassen. Hierbei stand insbesondere die Forderung nach stabilen Strömungsverhältnissen im Raum.

4.2.2.4 Diskussion

Durch den Einsatz der Engineering Samples der OSRAM ORBEOS CDW-031 OLEDs konnten die Umsätze im Vergleich zu den zuvor eingesetzten OLED-Displays deutlich gesteigert werden. Dies ist einerseits auf die größere Emissionsfläche der ORBEOS OLEDs und andererseits auf den größeren, emittierten Photonenstrom zurückzuführen. Die sich anschließenden Arbeiten zeigten, dass die Reaktion wahrscheinlich durch einen zu geringen Photonenstrom limitiert wird. In weiteren Arbeiten sollte dieser Faktor deshalb in Betracht gezogen werden.

4.3 Entwicklung eines modularen Photoreaktors

4.3.1 Anforderungen

Die Erfahrungen mit den bisher untersuchten OLEDs und dem eingesetzten Reaktorsystem zeigten, dass die Handhabung des Reaktorsystems nicht ausreichend flexibel war. Es erschien deshalb sinnvoll, diesem Punkt in weiteren Arbeiten erhöhte Aufmerksamkeit zu widmen. Aufbauend auf den bereits durchgeführten Versuchen kristallisierten sich die folgenden Anforderungen an ein verbessertes Reaktionssystem heraus:

- Möglichkeit zum schnellen Austausch der Reaktoren und Lichtquellen
- Trennung von Elektrik und Fluidik
- Verminderung des Austreten von Photonen aus dem Gesamtsystem
- kompakte Bauweise
- einfache Erweiterbarkeit des Reaktorsystems durch weitere Module

4.3.2 Umsetzung

Der Grundgedanke der Entwicklung basiert auf der Idee eines Einschubsystems. Dazu wurden Module entwickelt, in die von der Vorderseite her die LTF Mikroreaktoren eingeschoben und befestigt werden konnten.

Abbildung 4.11a zeigt eine Explosionsdarstellung eines einzelnen Moduls, während in Abbildung 4.11b das zusammengesetzte Modul zu sehen ist. Die Trennung der Elektrik von der Fluidik wurde dadurch gewährleistet, dass der Einschub der OLEDs auf der Rückseite der Module lag. Für die OLEDs wurden entsprechende Schienen entworfen, in die die Lichtquellen geschoben werden können. Diese Schienen sind sowohl oberhalb als auch unterhalb des Reaktors angebracht. So ist es möglich, pro Modul zwei OLEDs einzusetzen. Im Vergleich zu den vorherigen Versuchsanordnungen ergibt sich durch den festen Einbau der Führungsschienen zusätzlich der Vorteil, dass der Abstand zwischen Lichtquelle und Reaktor immer gleich ist. Eine Abschirmung des Innenraums war durch entsprechende Blenden, die in dafür vorgesehene Nuten eingelassen werden konnten, gewährleistet. Zur Vereinfachung der Herstellung wurden die Reaktorteile so konzipiert, dass möglichst viele Bauteile mehrfach verwendet werden können (Halterungen, Schienen, Blenden).

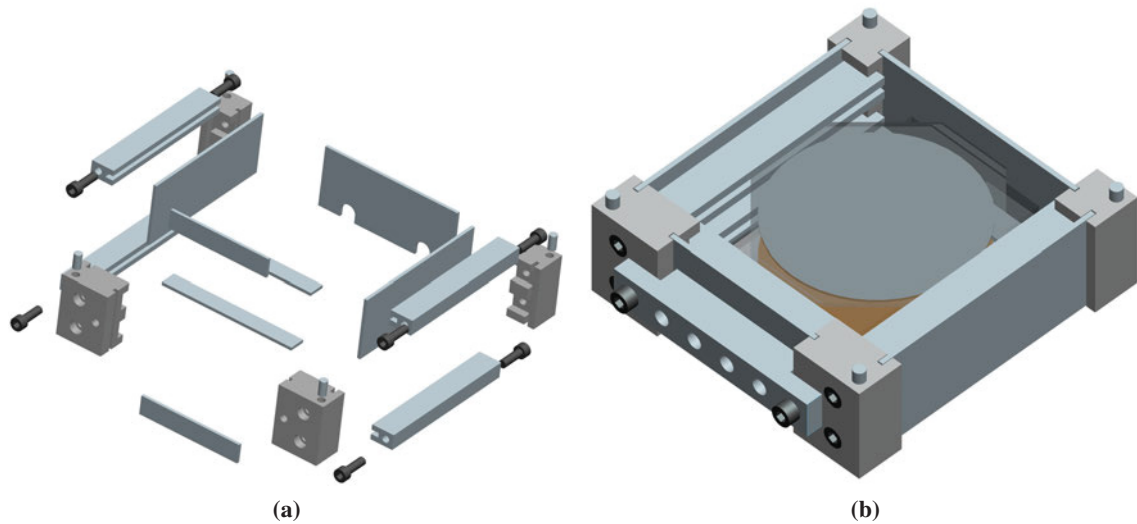


Abbildung 4.11: (a) Explosionsdarstellung eines einzelnen Moduls. (b) Zusammengebautes Modul mit 2 OLEDs und LTF Verweiler.

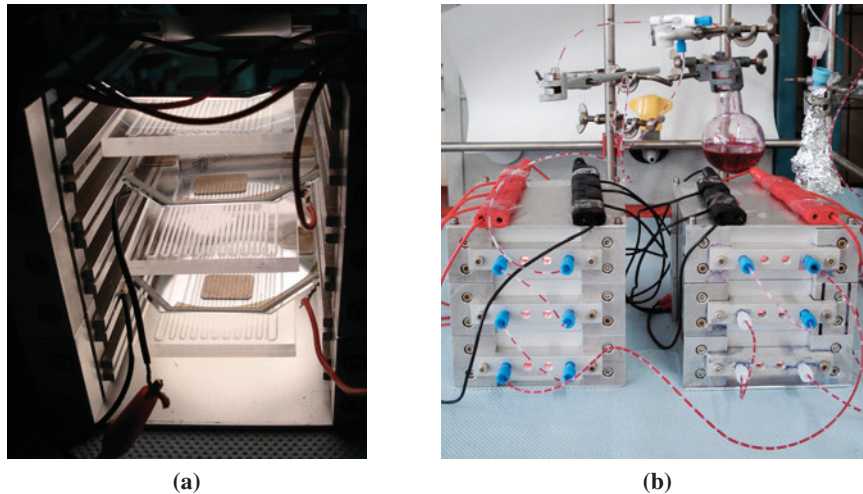


Abbildung 4.12: (a) 3 gestapelte Module mit jeweils einem LTF Verweiler und einer OLED von der Rückseite betrachtet. (b) Zwei in Reihe geschaltete Stapel mit je 3 Modulen im Betrieb.

Bei der Auslegung wurde insbesondere Wert auf einen geringen Abstand der OLEDs vom Reaktor gelegt. Dies sollte sicherstellen, dass der Photoneneintrag möglichst maximiert wird. Durch diese Maßnahme und die geringe Bauhöhe der Lichtquellen betrug die Bauhöhe eines Moduls lediglich 4 cm. Durch entsprechende Bohrungen und passende Stifte können mehrere Module leicht gestapelt und das Reaktorsystem sehr einfach erweitert werden. [Abbildung 4.12a](#) illustriert den möglichen Aufbau eines 3-fach Stapels. In diesem Beispiel sind pro Modul jeweils ein LTF Verweiler und eine OLED eingebaut. Der Gesamtaufbau für zwei in Reihe geschaltete Stapel mit je 3 Modulen ist in [Abbildung 4.12b](#) zu sehen. Die entsprechenden Konstruktionszeichnungen sind im [Anhang C](#) zu finden.

4.4 Reaktionstechnische Untersuchungen mit OREBEOS CDW-031 OLEDs

4.4.1 Allgemeines

Im Folgenden sollen die reaktionstechnischen Untersuchungen unter Verwendung der OREBEOS CDW-031 OLEDs im zuvor entwickelten modularen Photoreaktor dargestellt werden. Die durchgeführten Experimente sind dabei in einen chemischen und einen apparatetechnischen Teil gegliedert.

Im chemischen Teil wird zunächst der Einfluss kinetischer und thermodynamischer Parameter dargestellt. Anschließend werden stoffspezifische Einflüsse beleuchtet.

Der apparatetechnische Teil soll Aufschluss über die Auswirkungen technischer Aspekte geben. Hierbei wird zum einen der Einfluss des verfügbaren Photonenstroms und der Reaktoranzahl untersucht. Zum anderen wird die Verweilzeit in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen bestimmt. Zusätzlich wird die Möglichkeit eines alternativen Sauerstoffeintrags demonstriert.

Nach der reaktionstechnischen Charakterisierung des Photoreaktors wird dargelegt, dass der verwendete Reaktor auch erfolgreich für weitere Reaktionsklassen eingesetzt werden kann. Zentraler Punkt dieser Versuche ist die Einführung von Singulett-Sauerstoff in ein organisches Edukt. Hierbei soll hauptsächlich die Machbarkeit aufgezeigt werden. Eine Optimierung der Betriebsbedingungen stand nicht im Fokus der Untersuchungen.

Weiterhin wird anhand von kinetischen Auswertungen die Gleichgewichtskonzentration des Singulett-Sauerstoffs in unterschiedlichen Reaktoren und mit verschiedenen Lichtquellen bestimmt. Dadurch ist es möglich, die Effizienz des Photoneneintrags abzuschätzen.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Reaktors wird dieser im Anschluss hinsichtlich der Effizienz des Photoneneintrags bilanziert. Hierdurch sollen Optimierungspotentiale für eine möglichst vollständige Nutzung der Lichtquanten identifiziert werden.

Zum Schluss soll durch die Bestimmung der Produktivität der Photoreaktor mit veröffentlichten Arbeiten verglichen werden und eingeordnet werden.

4.4.2 Versuchsaufbau

Nachdem erste Vorversuche die Eignung der kommerziell erhältlichen, weißen OLEDs unterstrichen, wurde entschieden diese Lichtquellen für eine umfassende Charakterisierung des entwickelten modularen Reaktorsystems einzusetzen. Sofern nicht anders angegeben kamen bei den Untersuchungen drei in Reihe geschaltete Reaktormodule zum Einsatz.

Für die jeweiligen Versuche konnten die einzelnen Reaktormodule unterschiedlich mit Lichtquellen bestückt werden. Die meisten Experimente erfolgten mit einer OLED pro Modul.

Als Sauerstoffquelle fand, falls nicht anderweitig angemerkt, reiner Sauerstoff Verwendung, während der Reaktor gegen den Umgebungsdruck offen war. Als Betriebsparameter wurde bei allen Versuchen jeweils der Gesamtvolumenstrom \dot{V} und das O_2/RL -Verhältnis in den gleichen Grenzen verändert. Ein dritter Parameter variierte in Abhängigkeit von der Fragestellung.

4.4.3 Chemische Aspekte der Reaktionstechnik

4.4.3.1 Veränderung der Terpinenkonzentration

In den ersten Arbeiten sollte der Einfluss der Terpinenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden. Dazu wurde die Ausgangskonzentration des Terpinens variiert. Zusätzlich zur Standardkonzentration von 0,14 mol/L wurden Konzentrationen von 0,28 mol/L und 0,68 mol/L eingesetzt. Sollte die Terpinenkonzentration ein limitierender Faktor sein, so ist zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhter Terpinenkonzentration steigt.

Durch Auswertung der Messungen konnte die folgende Modellgleichung zur Beschreibung der Ergebnisse erhalten werden:

$$\begin{aligned}\sqrt{\Delta c} = & +0,233 - 0,067 \cdot \dot{V} \\ & + 0,019 \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}} + 5,719 \cdot 10^{-3} \cdot \dot{V}^2 \\ & - 5,006 \cdot 10^{-4} \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}}^2.\end{aligned}\tag{4.6}$$

Abbildung 4.13 veranschaulicht die Messergebnisse. Sowohl aus den Darstellungen als auch aus der Modellgleichung geht hervor, dass keine Abhängigkeit von der Terpinenkonzentration beobachtet werden kann. Die umgesetzte Konzentration an Terpinen hängt demnach nur von den eingestellten Betriebsbedingungen ab. Bei Verwendung der Terpinen-Standardkonzentration steht demnach ausreichend Terpinen zur Verfügung.

Wie bei den Machbarkeitsstudien lässt sich der Umsatz und damit die umgesetzte Konzentration an α -Terpinen durch den Volumenstrom und das O_2/RL -Verhältnis beeinflussen. Bei niedrigen Volumenströmen und hohen O_2/RL -Verhältnissen können die größten umgesetzten Konzentrationen beobachtet werden. Dies kann zum einen den längeren Verweilzeiten durch die geringen Volumenströme und zum anderen den herabgesetzten Eduktströmen durch das hohe O_2/RL -Verhältnis zugeschrieben werden.

4.4.3.2 Veränderung der Sauerstoffkonzentration

Nachdem bereits der Einfluss der Terpinenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht wurde, rückte in den nächsten Experimenten der Einfluss des Sauerstoffs in den Vordergrund. Durch Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase sollte untersucht werden, ob die Verfügbarkeit von Sauerstoff ein limitierender Faktor für die Reaktion ist.

Der Sauerstoffpartialdruck konnte variiert werden, indem zum einen der Anteil von O_2 und zum anderen der Druckabfall über das Reaktorsystem verändert wurde. Da alle bisherigen Messungen mit reinem Sauerstoff ($c_{\text{O}_2} \approx 0,045$ mol/L) und Umgebungsdruck am Reaktorausgang durchgeführt wurden, wurden nun jeweils Experimente mit verändertem O_2 -Partialdruck durchgeführt. Ein niedrigerer Partialdruck konnte durch die Verwendung von Druckluft realisiert werden ($c_{\text{O}_2} \approx 0,01$ mol/L). Durch Installation eines Druckhalteventils (Öffnungsdruck $p = 20$ psi = 1,38

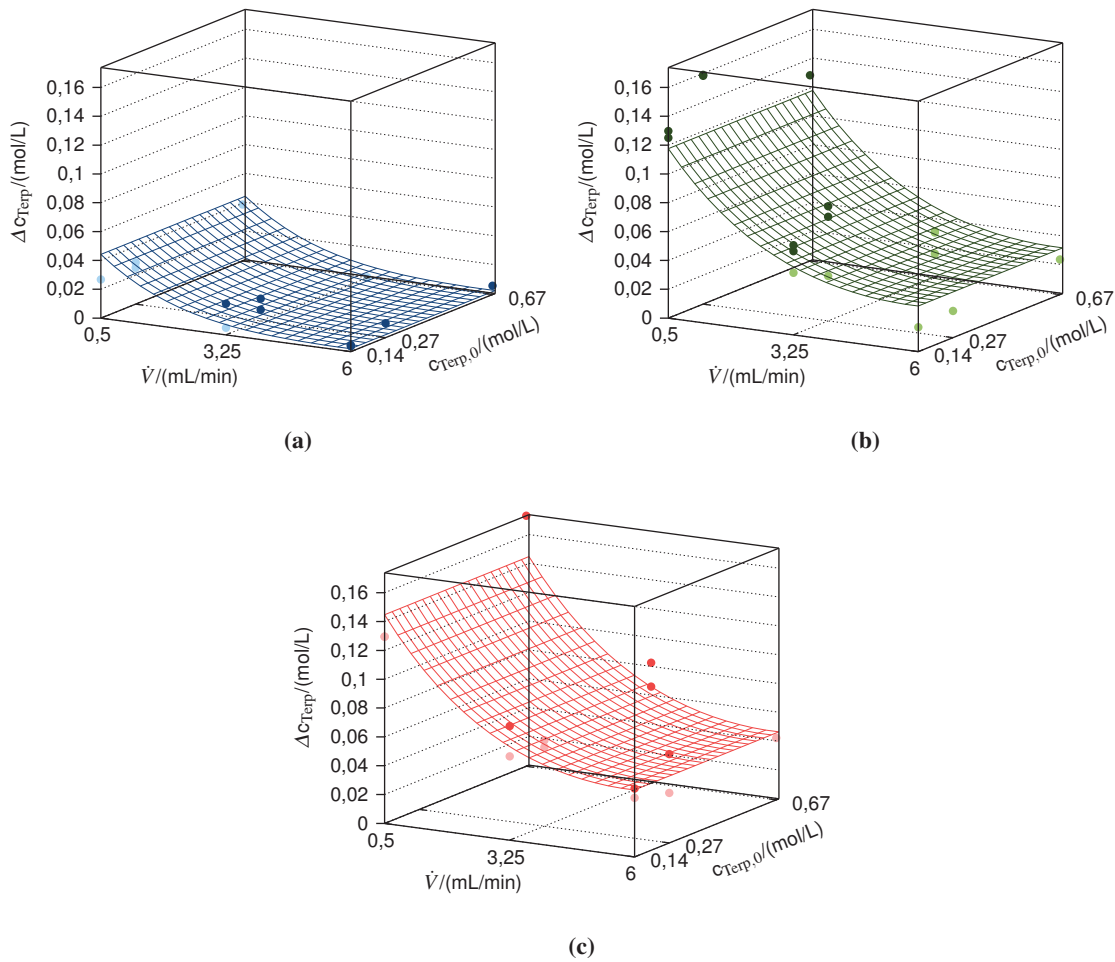


Abbildung 4.13: Umgesetzte Konzentration von α -Terpinen in Abhängigkeit der Terpinenkonzentration, des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms. (a) $r_{O_2/RL} = 0,5$; (b) $r_{O_2/RL} = 10,25$; (c) $r_{O_2/RL} = 20$.

bar) konnte die Sauerstoffkonzentration/der Partialdruck von reinem Sauerstoff auf 236 % gesteigert werden ($c_{O_2} \approx 0,1$ mol/L). Die Kompression des Gases wurde für die Volumenströme unter erhöhtem Druck mit Hilfe der idealen Gasgleichung korrigiert, um gleiche Strömungsverhältnisse zu gewährleisten.

Als Modellgleichung konnte Gleichung 4.7 bestimmt werden. In Abbildung 4.14 sind die Messergebnisse und die Hyperflächen der Modellgleichung graphisch dargestellt.

$$\begin{aligned} \text{logit}(\Delta c) = & -0,934 - 1,009 \cdot \dot{V} \\ & + 0,428 \cdot r_{O_2/RL} - 0,013 \cdot \dot{V} \cdot r_{O_2/RL} \\ & + 0,087 \cdot \dot{V}^2 - 0,011 \cdot r_{O_2/RL}^2. \end{aligned} \quad (4.7)$$

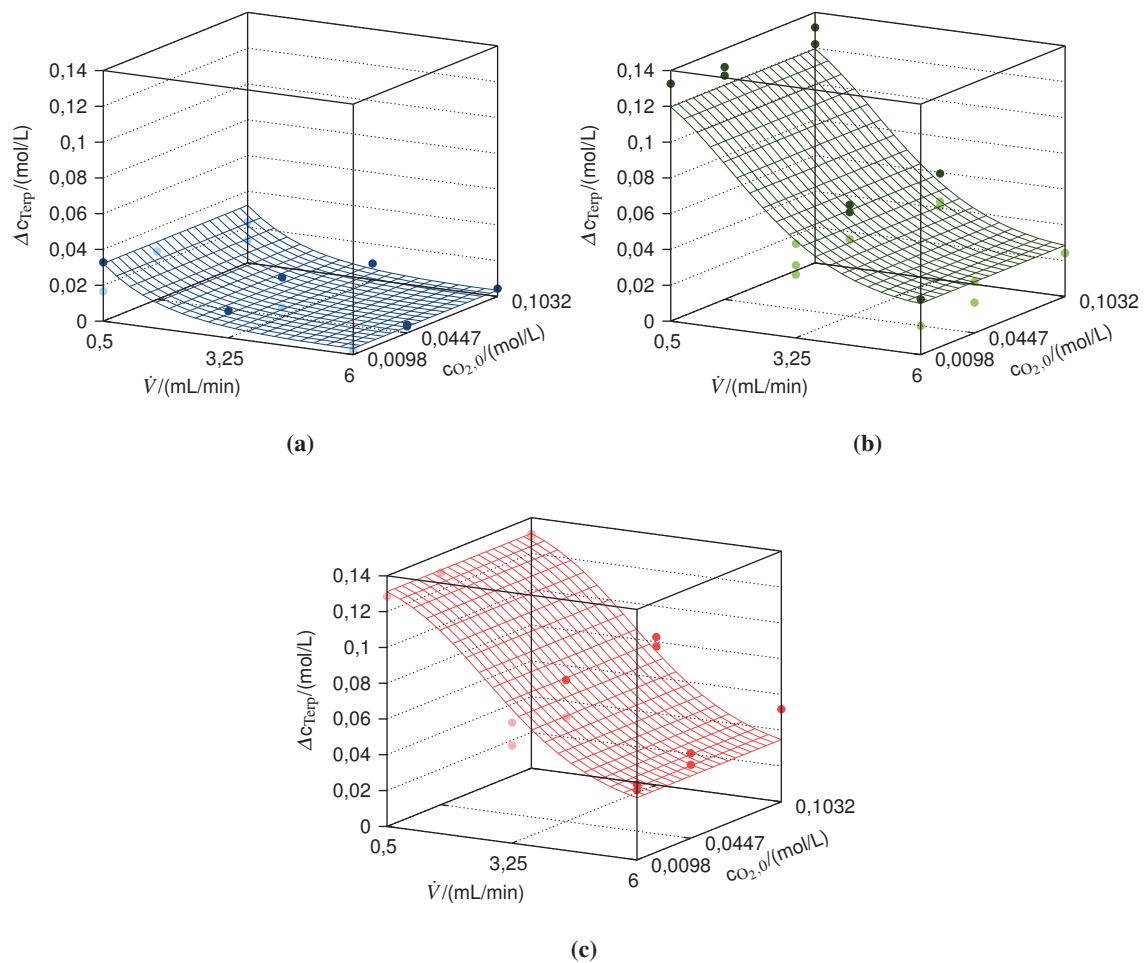


Abbildung 4.14: Umgesetzte Konzentration von α -Terpinen in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration, des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms. (a) $r_{O_2/RL} = 0,5$; (b) $r_{O_2/RL} = 10,25$; (c) $r_{O_2/RL} = 20$.

Wie für die Terpinenkonzentration wird auch für die Sauerstoffkonzentration kein signifikanter Einfluss auf die umgesetzte Terpinenkonzentration gefunden. Eine Stofftransportlimitierung zwischen der Gasphase und der Flüssigphase sowie in der Flüssigphase kann damit ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass für die Ascaridol-Synthese im untersuchten Betriebsbereich und bei Verwendung der zur Verfügung stehenden OLEDs keine Limitierung auf stofflicher Seite nachgewiesen werden kann.

4.4.3.3 Einfluss des Lösungsmittels

Die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff wird stark durch das Lösungsmittel beeinflusst. In protonenfreien Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff ist die Lebensdauer am höchsten (s. Tabelle 4.5). Sie sinkt mit steigender Anzahl an Protonen, steigender (C-H-)Acidität und Polarität. In der homologen Reihe der unverzweigten Alkohole ist das verwendete Methanol der Vertreter mit der höchsten Polarität. Aus diesem Grund lag es nah, weitere Lösungsmittel mit geringerem pK_S -Wert für die Reaktion einzusetzen. Allerdings musste eine gewisse Polarität des Lösungsmittels gewährleistet bleiben, damit sich ausreichend Bengalrosa im Lösungsmittel löst. Aus diesem Grund schieden beispielsweise chlorierte Lösungsmittel aus. Stattdessen wurden die längerkettigen Alkohole Isopropanol und tertiär-Amylalkohol gewählt. Die Lebensdauern von 1O_2 in den reinen Lösungsmitteln sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die Lebensdauer mit der Anzahl der Kohlenstoffatome zunimmt. Um eine ausreichende Löslichkeit des Farbstoffes sicher zu stellen, wurden die längerkettigen Alkohole mit Wasser in einem Volumenverhältnis von 9:1 (Alkohol:Wasser) gemischt.

Durch Auswertung der Messergebnisse ergab sich folgende Modellgleichung:

$$\begin{aligned} \logit(\Delta c) = & -0,044 - 1,379 \cdot \dot{V} \\ & + 0,388 \cdot r_{O_2/RL} - 0,011 \cdot \dot{V} \cdot r_{O_2/RL} \\ & + 0,141 \cdot \dot{V}^2 - 9,877 \cdot 10^{-3} \cdot r_{O_2/RL}^2. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Es ist zu erkennen, dass das Lösungsmittel keinen signifikanten Einfluss auf die umgesetzte Konzentration an Terpinen hat. Für diese Beobachtung kommen zwei Ursachen in Frage. Zum einen ist es möglich, dass die [4+2]-Cycloaddition so schnell abläuft, dass jeglicher freier 1O_2 sofort abgefangen wird und die Lebensdauer nur eine untergeordnete Rolle spielt^[67]. Zum anderen kann es sein, dass die Zugabe von Wasser die Unterschiede in der Lebensdauer verringert und nur so geringe Unterschiede verursacht, die im Rahmen der Messungenauigkeit nicht zu beobachten sind.

Lösungsmittel	$\tau_{^1O_2}$
Methanol	$1 \cdot 10^{-5}$
Ethanol	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Isopropanol	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Tetrachlorkohlenstoff	$28 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4.5: Lebensdauer von 1O_2 in unterschiedlichen Lösungsmitteln^[67].

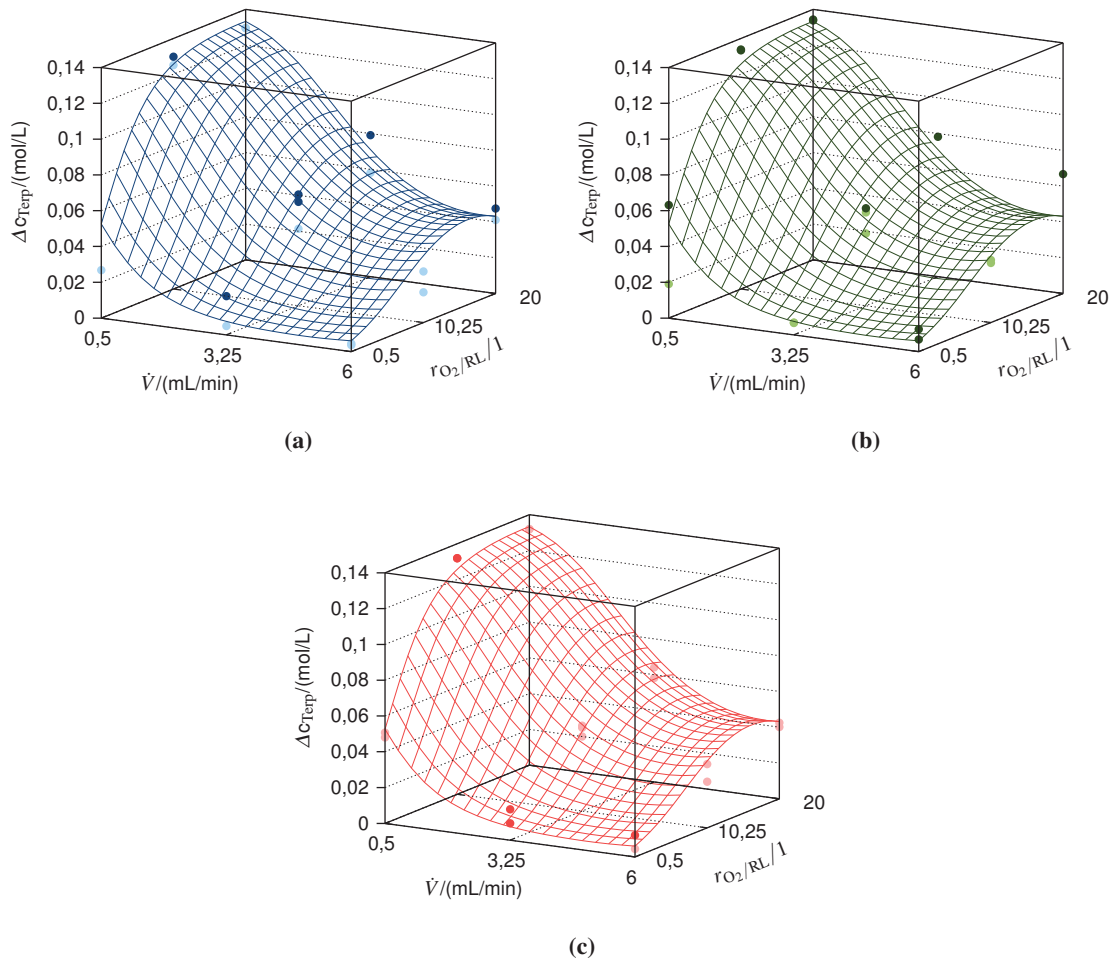


Abbildung 4.15: Umgesetzte Konzentration von α -Terpinen in Abhängigkeit des Lösungsmittels, des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms. (a) Methanol; (b) i-Propanol; (c) Amylalkohol.

4.4.3.4 Einfluss der Temperatur

Die Reaktionsgeschwindigkeit photochemischer Reaktionen weisen im Allgemeinen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit auf, da die Aktivierungsenergie ausschließlich durch Wechselwirkung mit Photonen zur Verfügung gestellt wird. Aus diesem Grund werden Photoreaktionen häufig auch als „kalte Reaktionen“ bezeichnet. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ascaridol-Synthese ist trotz dieser Tatsache interessant, da die Temperatur auch stoffliche Eigenschaften beeinflusst.

Aus verfahrenstechnischer Sicht wird vor allem die Viskosität der Fluide beeinflusst. Mit sinkender Temperatur nimmt diese für Flüssigkeiten zu. Der Temperatureinfluss auf die Viskosität des Gases kann im untersuchten Stoffsystem vernachlässigt werden, da die Viskosität des Sauerstoffs



Abbildung 4.16: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit.

etwa um den Faktor 50 geringer ist als die Viskosität des Lösungsmittels Methanol. Ein Ansteigen der Viskosität hat in erster Linie einen Einfluss auf das Verweilzeitverhalten. Der Druckabfall über die Flüssigkeitstropfen nimmt zu. Dies bewirkt eine stärkere Kompression des Gases, wodurch der effektive Volumenstrom des TAYLOR-Flows reduziert und die Verweilzeit verlängert wird.

Bei niedriger Temperatur ist weiterhin die BROWNSche Molekularbewegung verringert. Die Häufigkeit der Stöße von $^1\text{O}_2$ -Molekülen mit dem Lösungsmittel nimmt ab und die $^1\text{O}_2$ -Lebensdauer und damit auch die Wahrscheinlichkeit eines aktiven Stoßes mit dem Substrat steigt. Allerdings nimmt mit sinkender Temperatur auch die Diffusionsgeschwindigkeit ab, was bei unzureichender Konvektion zu einer entsprechenden Stofftransportlimitierung führen kann. Auch auf die Sauerstofflöslichkeit im Methanol hat die Temperatur einen Einfluss. Der HENRY-Koeffizient nimmt mit sinkender Temperatur zu. Wenn von einem ausreichend schnellen Stofftransport von der Gasphase in die Flüssigphase ausgegangen werden kann, so steigt bei tiefen Temperaturen die Konzentration an gelöstem $^3\text{O}_2$. Durch eine größere Sauerstoffkonzentration in der Lösung sollte die Häufigkeit der Stöße des $^3\text{O}_2$ mit dem angeregten Sensibilisator erhöht werden, wodurch auch die Konzentration an $^1\text{O}_2$ steigen und die Reaktion schneller ablaufen würde.

Durch die kompakten Abmessungen der Module war es möglich, einen Reaktorstapel mit drei Modulen in einem herkömmlichen (Tief-)Kühlschrank zu betreiben (s. Abb. 4.16). In jedem Modul war jeweils eine OLED verbaut. Die Temperatur konnte sowohl im Innenraum des Kühlschranks als auch im Inneren des Reaktors mit Hilfe von Thermoelementen kontrolliert werden. Zusätzlich war eine Überwachung der Strömungsverhältnisse in den Zulauf, Ablauf- und Verbindungsschläuchen durch entsprechende Kameras auch bei geschlossener Kühlschrankschranktür möglich.

Im Vergleich zu den bisherigen Experimenten musste für Messungen unterhalb von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ auf den internen Standard n-Dodecan verzichtet werden, da dieser bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erstarrt. Dadurch war ein reproduzierbarer Betrieb des Reaktors mit internem Standard nicht mehr gewährleistet. Es konnte

aber bereits gezeigt werden, dass die Ergebnisse mit und ohne internen Standard vergleichbare Ergebnisse liefern (s. Abschnitt 4.1.3).

Für Temperaturen von 20 °C (Raumtemperatur), 10 °C und -20 °C konnten Messwerte erhalten werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.17 zusammengefasst. Die eingezeichneten Hyperflächen resultieren aus folgender Modellgleichung:

$$\begin{aligned} \Delta c_{\text{Terp}} = & +0,052 - 0,023 \cdot \dot{V} \\ & + 9,075 \cdot 10^{-3} \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}} - 5,387 \cdot 10^{-4} \cdot \dot{V} \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}} \\ & + 2,401 \cdot 10^{-3} \cdot \dot{V}^2 - 1,985 \cdot 10^{-4} \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}}^2. \end{aligned} \quad (4.9)$$

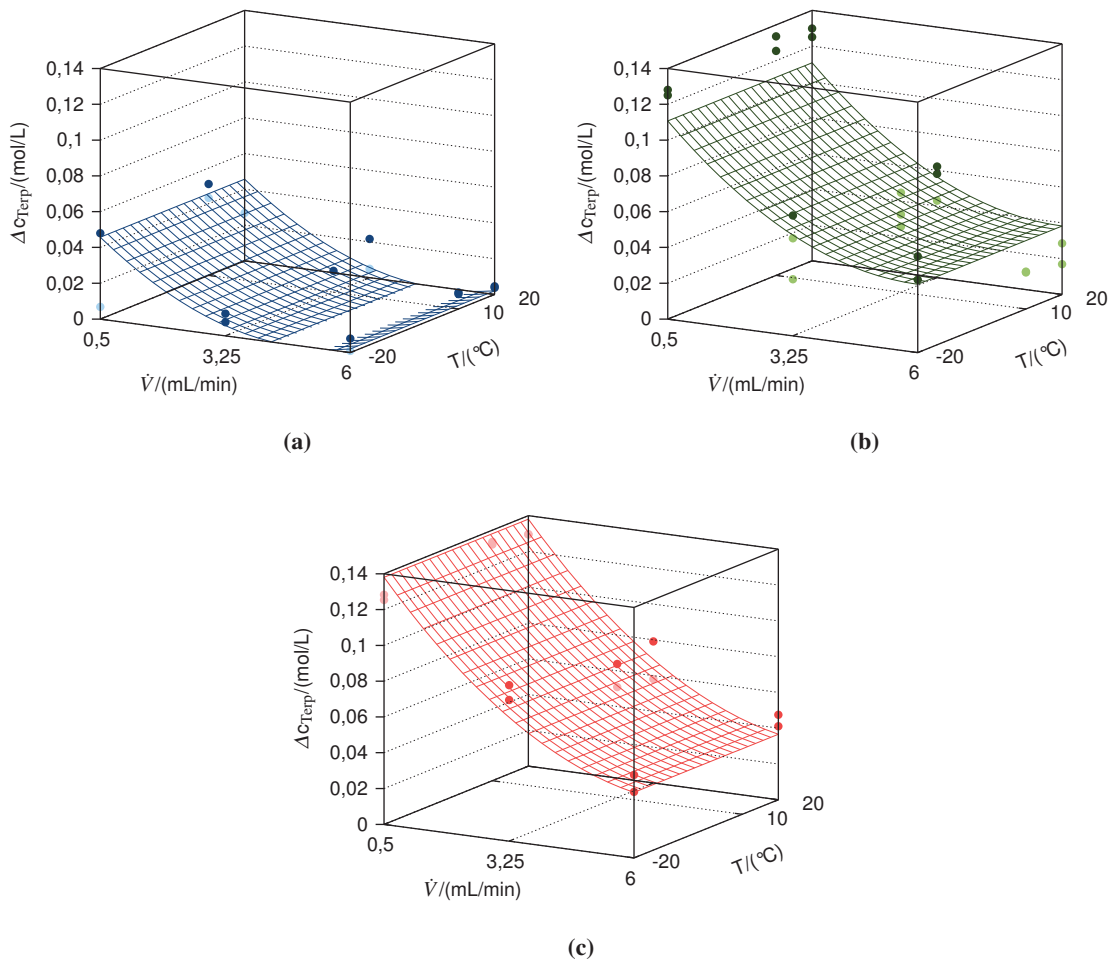


Abbildung 4.17: Umgesetzte Konzentration von α -Terpinen in Abhängigkeit der Temperatur, des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms. (a) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 0,5$; (b) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 10,25$; (c) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 20$.

Anhand der graphischen Darstellung und der entsprechenden Modellgleichung wird klar, dass kein signifikanter Temperatureinfluss festzustellen ist. Dies deutet darauf hin, dass sich zum einen das Verweilzeitverhalten bei Variation der Temperatur nicht signifikant ändert. Zum anderen wird auch kein Hinweis auf einen Einfluss der oben angesprochenen Stoffeigenschaften auf die Reaktion gefunden. Aus ganzheitlicher Sicht ist deshalb der Betrieb bei Raumtemperatur optimal, da kein zusätzlicher Energieaufwand für eine Kühlung nötig ist.

4.4.3.5 Veränderung des Sensibilisators

Ein kritischer Parameter der Durchführung von photosensibilisierten Reaktionen ist die Auswahl des Sensibilisators. Erst eine ausreichend große Schnittmenge zwischen dem Absorptionsspektrum des Sensibilisators und dem Emissionsspektrum der Lichtquelle ermöglicht die erfolgreiche Durchführung. Aus diesem Grund sollte als nächster Punkt der Einfluss des Sensibilisators auf die Reaktion untersucht werden.

Als erstes wurde der Standardsensibilisator Bengalrosa gegen Methylenblau als Farbstoff ausgetauscht. Im Gegensatz zum Bengalrosa absorbiert Methylenblau im roten Bereich des sichtbaren Spektrums. Die Konzentration des Farbstoffes wurde so gewählt, dass die maximale Extinktion des Methylenblaus der maximalen Extinktion bei Verwendung von Bengalrosa in der Standardkonzentration entsprach. Die jeweiligen Spektren sind in Abbildung 4.18 wiedergegeben. Die Ergebnisse für Umsetzungen mit Methylenblau als Sensibilisator sind in Abbildung 4.19b veranschaulicht.

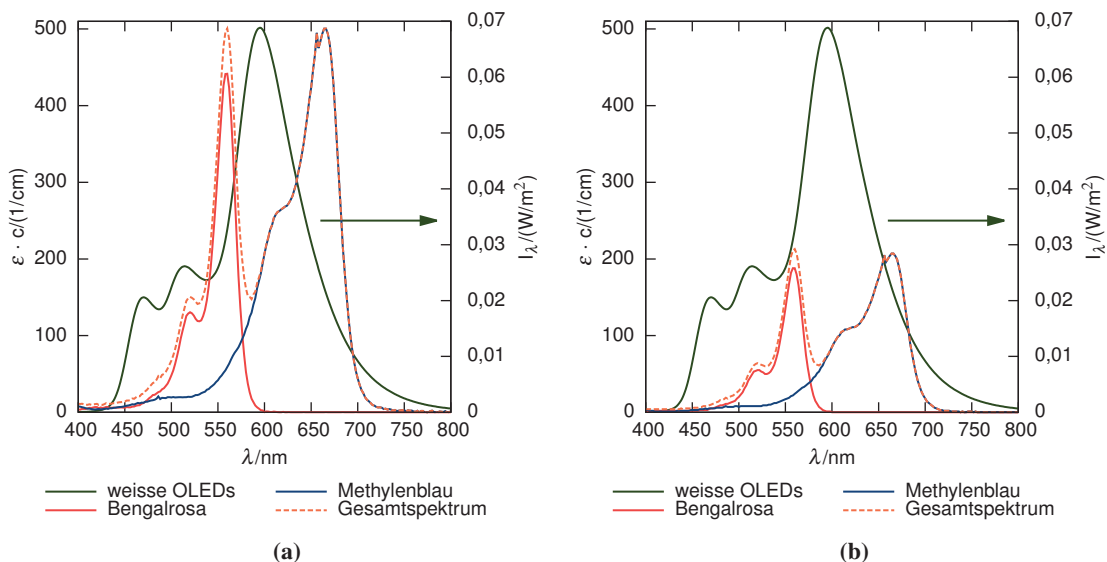


Abbildung 4.18: Theoretische UV/VIS Spektren der Farbstoffe und Farbstoffgemische im Vergleich zum Emissionsspektrum der OLEDs. Die Spektren wurden aus den von der Wellenlänge abhängigen Extinktionskoeffizienten und der eingestellten Konzentration berechnet. (a) $c_{\text{ges}} = 0,0117 \text{ mol/L}$; (b) $c_{\text{ges}} = 0,0049 \text{ mol/L}$.

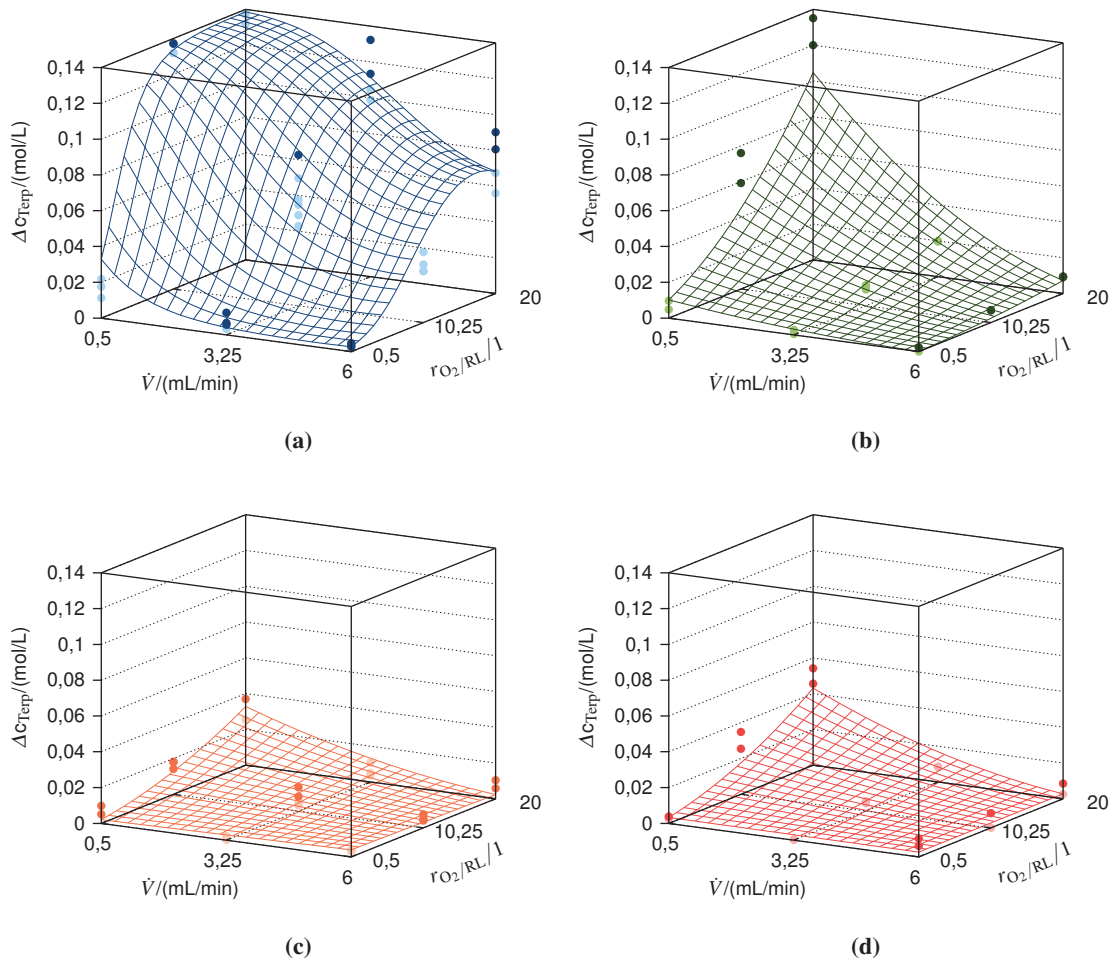


Abbildung 4.19: Umgesetzte Konzentration von α -Terpinen in Abhängigkeit des Sensibilisators, des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms. (a) Bengalrosa $c_{ges} = 0,0049 \text{ mol/L}$; (b) Methylenblau $c_{ges} = 0,0049 \text{ mol/L}$; (c) Bengalrosa und Methylenblau $c_{ges} = 0,0117 \text{ mol/L}$; (d) Bengalrosa und Methylenblau $c_{ges} = 0,0049 \text{ mol/L}$.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen für Bengalrosa (s. Abb. 4.19a) zeigt, dass die umgesetzte Konzentration des Terpinens bei Verwendung von Methylenblau deutlich niedriger ist. Eine Ursache für diese Beobachtung könnte in der verkleinerten Schnittmenge der Absorptions- und Emissionsspektren liegen. Eine weitere Ursache könnte die geringere Quantenausbeute des Methylenblaus bei der Erzeugung von 1O_2 sein.

Um eine ausreichende Übereinstimmung der Emissions- und Absorptionsspektren zu gewährleisten, wurde für weitere Versuche ein Gemisch aus Bengalrosa und Methylenblau eingesetzt.

Die Konzentration des Methylenblaus wurde so gewählt, dass das Extinktionsmaximum des Methylenblaus den selben Wert aufwies, wie der des Bengalrosas bei Verwendung der Standardkonzentration (s. Abb. 4.18a). In den durchgeführten Versuchen betrug die Gesamtkonzentration an Sensibilisatoren 0,0117 mol/L. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.19c dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die umgesetzten Konzentrationen des Terpinens bei Verwendung dieses Sensibilisatorgemisches noch deutlich geringer sind als bei der alleinigen Verwendung von Methylenblau. Die Ursache für dieses Verhalten ist möglicherweise die Wechselwirkung der Sensibilisatormoleküle untereinander. So ist auch von der Fluoreszenz bekannt, dass zu hohe Konzentrationen des Farbstoffs zur Verringerung/Auslöschung der Fluoreszenz führt. Die Farbstoffmoleküle werden nicht mehr durch elektronische Übergänge, sondern durch Stöße mit anderen Farbstoffmolekülen deaktiviert. Wie bereits zu Beginn erläutert wurde (s. Abschnitt 2.2.2) sind die Fluoreszenz und die Photosensibilisierung konkurrierende Prozesse, wodurch auch ein ähnliches Verhalten bei der Quenchung zu erwarten ist.

Zur Verringerung der Selbstquenchung wurde die Gesamtkonzentration der Sensibilisatoren für die nächsten Versuche angepasst. Die Gesamtkonzentration wurde so gewählt, dass sie der Standardkonzentration des Bengalrosa entsprach ($c = 0,0049$ mol/L). Da so die gleiche Anzahl an Farbstoffmolekülen pro Volumen realisiert wurde, sollte das Ausmaß der Selbstquenchung auf dem gleichen Niveau liegen wie bei der alleinigen Verwendung von Bengalrosa. Zusätzlich wurde auch wieder das Verhältnis der Farbstoffe zueinander so angepasst, dass die beiden Peakmaxima dieselbe Extinktion aufweisen. Es ist leicht zu erkennen, dass die Fläche unter den Spektren deutlich kleiner ist als beim vorangegangenen Versuch. Insgesamt sollten damit prinzipiell auch weniger Photonen absorbiert werden können (bei gleichem Photonenstrom).

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.19d zu sehen. Es wird deutlich, dass auch mit diesen Farbstoffkonzentrationen weniger Terpinen umgesetzt wird als bei Verwendung von Bengalrosa. Der Vergleich der Messungen mit hoher und niedriger Farbstoffkonzentration zeigt, dass die Ergebnisse sehr ähnlich sind. Allein bei einem Volumenstrom von 0,5 mL/min und hohen O_2/RL -Verhältnissen werden bei Verwendung einer niedrigeren Farbstoffkonzentration größere Mengen an Terpinen umgesetzt als bei Verwendung einer höheren Farbstoffkonzentration.

Die Untersuchungen zur Verwendung eines weiteren Sensibilisators lassen sich damit wie folgt zusammenfassen: Methylenblau eignet sich für die Synthese von Ascaridol bei Verwendung der zur Verfügung stehenden OLEDs nicht. Auch ein Gemisch von Methylenblau mit Bengalrosa konnte nicht erfolgreich eingesetzt werden. Die Ursachen wurden allerdings nicht weitergehend untersucht, da dies für die eigentliche Charakterisierung des Reaktionssystems als nicht zweckmäßig erschien.

4.4.3.6 Diskussion

Die Untersuchung der chemischen Parameter zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit weder durch die Veränderung der Konzentration von α -Terpinen noch der Konzentration des Sauerstoffs beeinflusst wird. Eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den verfügbaren Photonenstrom ist damit wahrscheinlich.

Auch bei Verwendung alternativer Lösungsmittel kann kein Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nachgewiesen werden.

Die Variation der Reaktionstemperatur hat ebenfalls keinen Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ist typisch für photochemische Reaktionen. Auch eine Veränderung des Stofftransports durch die Temperatur kann damit nicht nachgewiesen werden.

Der Wechsel des Sensibilisators ist mit großen Umsatzeinbrüchen verbunden. Werden Sensibilisatorgemische aus Metylenblau und Bengalrosa für die Reaktion eingesetzt, so ist eine weitere Abnahme der umgesetzten Konzentration zu verzeichnen.

Die Abhängigkeit des Umsatz und der umgesetzte Konzentration an α -Terpinen vom Volumenstrom und dem O₂/RL-Verhältnis entspricht den Ergebnissen der Untersuchungen mit den orangenen OLEDs. Bei niedrigen Volumenströmen und hohen O₂/RL-Verhältnissen werden die größten umgesetzten Konzentrationen beobachtet.

Damit kann festgehalten werden, dass unter den gegebenen Bedingungen chemische Faktoren fast keinen Einfluss auf die Reaktion haben. Lediglich bei der Wahl des Sensibilisators sind Veränderungen nachweisbar.

4.4.4 Apparatetechnische Aspekte der Reaktionstechnik

4.4.4.1 Veränderung der Anzahl an OLEDs mit drei Modulen

Die Verfügbarkeit von Photonen ist ein kritischer Parameter für die Durchführung photochemischer Reaktionen. Der Photonenstrom kann im verwendeten Reaktionssystem zum einen durch die entsprechenden elektrischen Betriebsparameter der Lichtquelle beeinflusst werden und zum anderen durch die Verwendung einer unterschiedlichen Anzahl von OLEDs pro Modul. Üblicherweise sind der Umsatz und die Selektivität Maximierungsziele, da so der Aufarbeitungsaufwand verringert wird. Aus diesem Grund wurden die elektrischen Betriebsparameter so gewählt, dass sie innerhalb der Gerätespezifikationen einen maximalen Photonenstrom pro OLED gewährleisten. Durch die eingesetzten Module war der Abstand der OLEDs vom Reaktor konstant 4 mm. Damit muss zur Veränderung des Photonenstroms die Anzahl der OLEDs variiert werden.

Wird nur ein Reaktormodul eingesetzt, so ergeben sich prinzipiell 2 Messpunkte: Es können eine OLED oder zwei OLEDs eingebaut werden. Da diese Anzahl als nicht ausreichend erachtet wurde, wurde ein 3-fach Stapel der Reaktormodule eingesetzt. So konnten insgesamt vier verschiedene Konfigurationen realisiert werden:

- eine OLED pro drei Verweiler; Bestrahlung von oben
- zwei OLEDs pro drei Verweiler; Bestrahlung von oben und unten
- drei OLEDs pro drei Verweiler; Bestrahlung jedes Verweilers von oben
- sechs OLEDs pro drei Verweiler; Bestrahlung jedes Verweilers jeweils von oben und unten

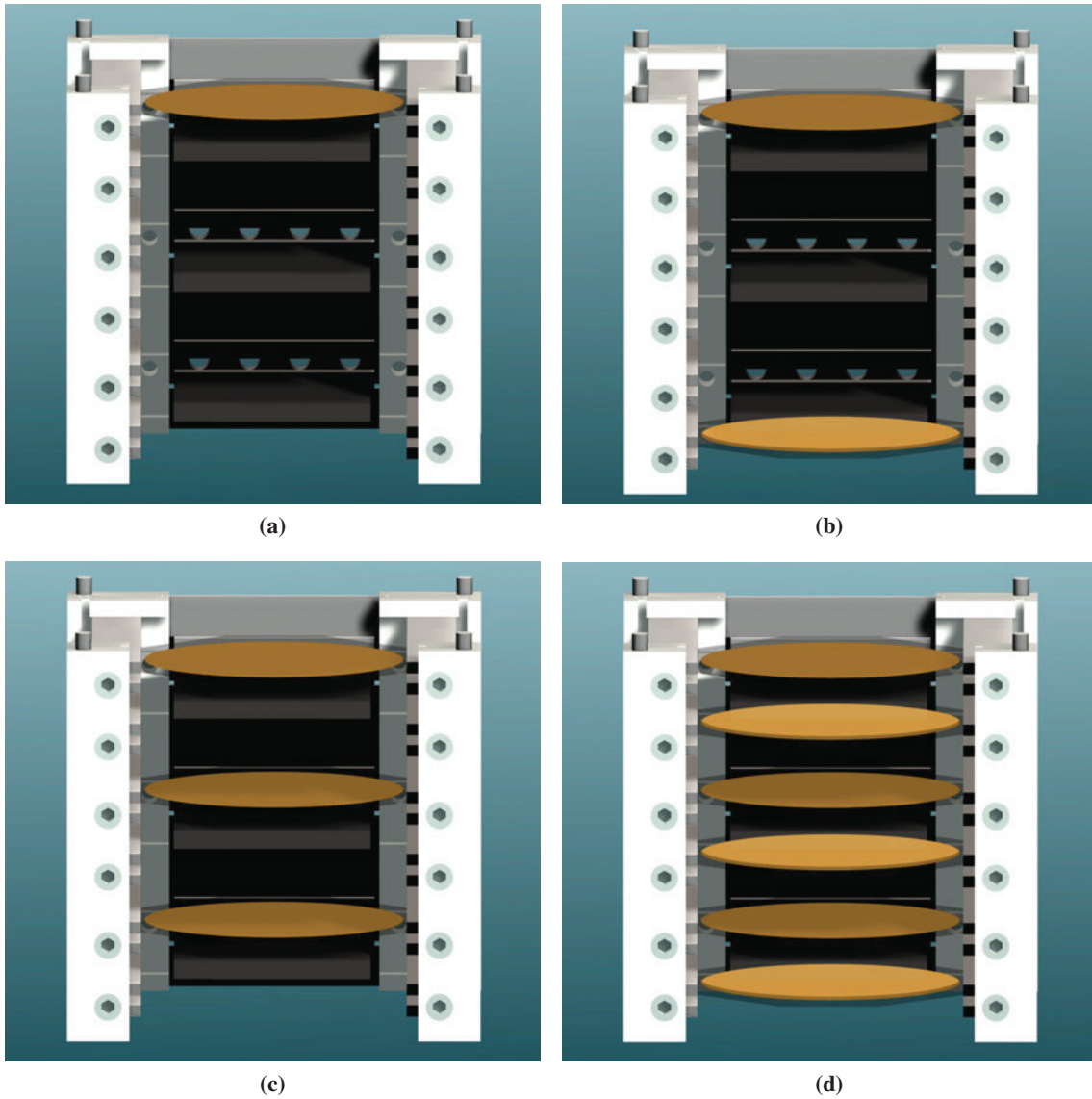


Abbildung 4.20: Versuchsaufbau mit variierender Anzahl an weißen OLEDs. (a) 1 OLED; (b) 2 OLEDs; (c) 3 OLEDs; (d) 6 OLEDs.

Die einzelnen Konfigurationen sind in Abbildung 4.20 schematisch dargestellt. Durch die unveränderte Verwendung von drei Verweilern konnte sicher gestellt werden, dass für alle Konfigurationen die Strömungsverhältnisse und das Verweilzeitverhalten gleich sind.

Nach Auswertung der Ergebnisse anhand der umgesetzten Konzentration ergab sich folgende Modellfunktion:

$$\begin{aligned}
 \text{logit}(\Delta c) = & -2,361 - 1,094 \cdot \dot{V} \\
 & + 0,405 \cdot r_{O_2/RL} + 0,286 \cdot \text{OLEDs} \\
 & - 0,0126 \cdot \dot{V} \cdot r_{O_2/RL} + 0,111 \cdot \dot{V}^2 \\
 & - 9,223 \cdot 10^{-3} \cdot r_{O_2/RL}^2.
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

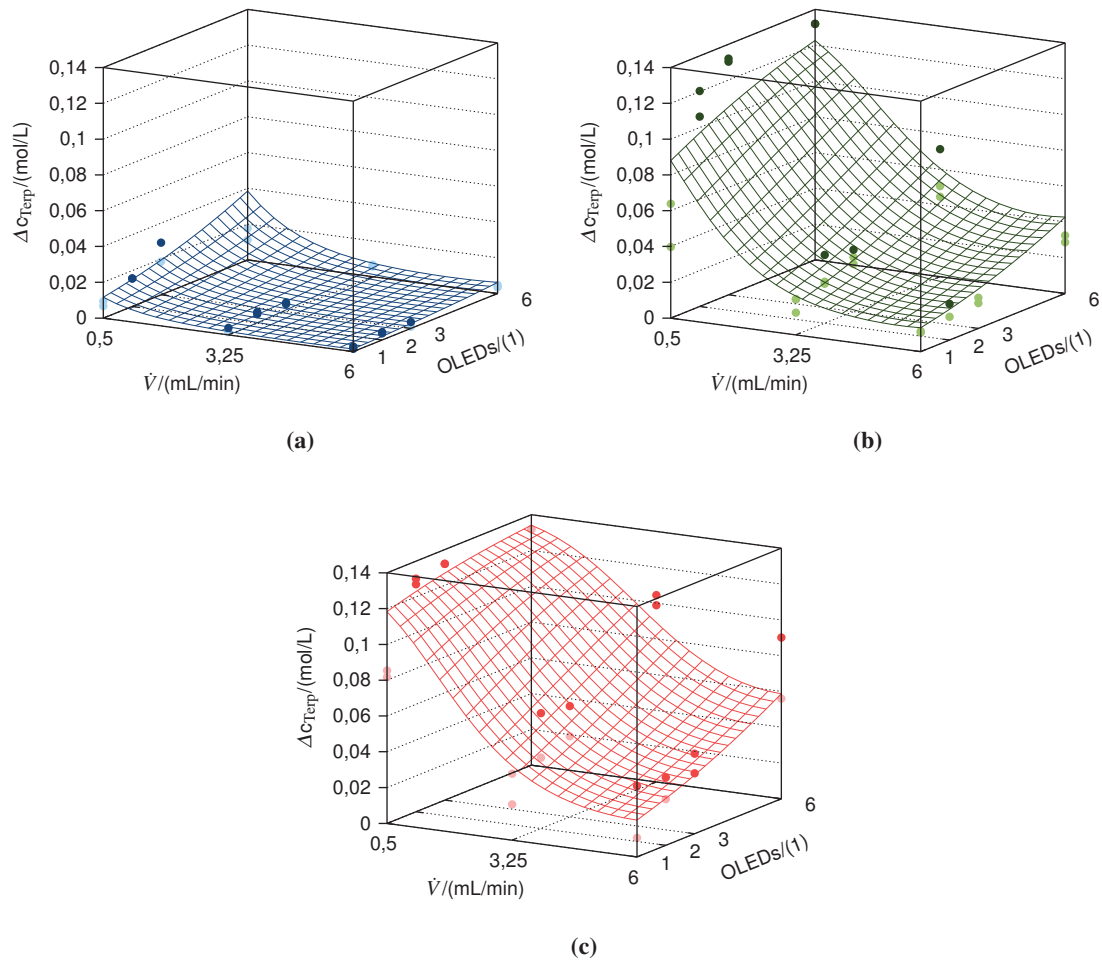


Abbildung 4.21: Umgesetzte Konzentration von α -Terpinen in Abhängigkeit der Anzahl an OLEDs, des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms. (a) $r_{O_2/RL} = 0,5$; (b) $r_{O_2/RL} = 10,25$; (c) $r_{O_2/RL} = 20$.

Wie bei den vorhergehenden Versuchen ergibt sich auch bei diesen Versuchen wieder eine Abhängigkeit vom Volumenstrom und vom O_2/RL -Verhältnis (s. Abb. 4.21). Dies ist zu erwarten, da diese Wechselwirkungen den Einfluss der Strömungsverhältnisse und des Verweilzeitverhaltens widerspiegeln und somit Einfluss auf die Makrokinetik haben.

Der Einfluss der OLEDs geht in der Gleichung in lediglich einen Term ein. Werden der Volumenstrom und das O_2/RL -Verhältnis festgesetzt, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang der Form

$$\text{logit}(\Delta c) = m \cdot N_{\text{OLED}} + n. \quad (4.11)$$

Der Anstieg beträgt $m = 0,286$. In Tabelle 4.6 sind die entsprechenden Achsenabschnitte für alle untersuchten Betriebsparameterkombinationen zusammengefasst. Der Achsenabschnitt nimmt

\dot{V} \ $r_{O_2/RL}$	0,5	10,25	20
0,5	- 2,684	0,240	1,410
3,25	- 4,571	-1,985	-1,151
6,00	- 4,787	- 2,538	-2,042

Table 4.6: Achsenabschnitte n der Abhängigkeit der umgesetzten Konzentration als Funktion der Anzahl der OLEDs.

hierbei mit dem O_2/RL -Verhältnis (s. auch Gl. 4.10) zu, während er mit steigendem Volumenstrom abnimmt. Die umgesetzte Konzentration steigt damit zunehmendem O_2/RL -Verhältnis und sinkendem Volumenstrom.

In Abbildung 4.21c fällt auf, dass bei einem hohen O_2/RL -Verhältnis von 20 und einem niedrigen Volumenstrom eher eine asymptotische Annäherung der umgesetzten Konzentration an einen Maximalwert zu beobachten ist, als ein linearer Zusammenhang. Dies erscheint auch plausibel, da in der Lösung nur rund 0,14 mol/L Terpinen gelöst waren. Es ist demnach nicht möglich, eine größere umgesetzte Konzentration zu erzielen.

Insbesondere die Verwendung von zwei OLEDs statt einer OLED führt zu einem starken Ansteigen der umgesetzten Konzentration. Dies deutet darauf hin, dass bei Verwendung einer OLED deutlich größere Verluste auftreten, als bei Verwendung einer größeren Anzahl an Lichtquellen. Sowohl bei einem O_2/RL -Verhältnis von 10,25 als auch bei einem O_2/RL -Verhältnis von 20 wird das Terpinen vollständig umgesetzt, wenn 3 OLEDs bei einem Volumenstrom von 0,5 mL/min eingesetzt werden. Für weitere Untersuchungen ist es demnach ausreichend, dass pro Modul nur eine OLED eingesetzt wird.

Anhand dieser Betriebsparameter ist auch ersichtlich, dass die ermittelten Korrelationen nicht allgemeingültig extrapoliert werden können. Hierfür sind zwei Randbedingungen verantwortlich: Das O_2/RL -Verhältnis und der Volumenstrom, da beide Parameter keine elementaren Größen sind. In Kapitel 4.4.4.6 wird detailliert auf diese Zusammenhänge eingegangen.

4.4.4.2 Vergleich der weißen OLEDs mit einer Wolframlampe

Um die Leistungsfähigkeit der OLEDs besser einschätzen zu können, erfolgten vergleichende Untersuchungen unter Verwendung einer 60 W Wolframlampe. Dazu wurde ein 3-fach Stapel von oben aus 10 cm Abstand zum ersten Verweiler bestrahlt. Erste Vorversuche zeigten, dass unter diesen Bedingungen zunächst kein stabiler Betrieb möglich war. Durch die Wolframlampe wurde der 1. Verweiler so stark erwärmt, dass das Lösungsmittel verdampfte. Um eine ausreichende Wärmeabfuhr zu gewährleisten, wurde ein Lüfter installiert. Mit dieser Kühlung konnte ein stabiler Betrieb realisiert werden. Der entsprechende Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.22 abgebildet.

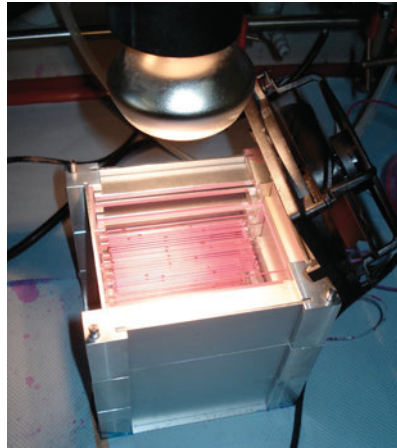


Abbildung 4.22: Versuchsaufbau zur Testung des Reaktorsystems unter Verwendung einer Wolframlampe.

Die Auswertung ergab folgende Korrelation:

$$\begin{aligned} \text{logit}(\Delta c) = & -1,562 - 0,088 \cdot \dot{V} \\ & + 0,664 \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}} - 0,021 \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}}^2. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Die Ergebnisse sind in [Abbildung 4.23](#) zusammen mit den Ergebnissen für zwei OLEDs pro Modul dargestellt. Es ist offensichtlich, dass durch die Verwendung der Wolframlampe bei den meisten Versuchsbedingungen Vollumsatz erreicht wird. Interessant ist, dass es lediglich eine lineare Abhängigkeit der umgesetzten Konzentration vom Volumenstrom gibt. Bei allen Versuchen mit den OLEDs war es notwendig, die Zusammenhänge zusätzlich mit einem quadratischen Term zu beschreiben. Diese Veränderung ist ein Indiz für einen Wechsel des limitierenden Faktors. Wird allerdings nur ein O_2/RL -Verhältnis von 0,5 betrachtet, so sind die Unterschiede zwischen der Verwendung einer Wolframlampe und den OLEDs nicht signifikant. Der nutzbare Photonenstrom ist in diesem Fall offensichtlich sehr ähnlich.

Durch Verwendung der Wolframlampe statt der OLEDs kann erwartungsgemäß ein größerer Umsatz generiert werden. Interessant ist von diesem Standpunkt her die Frage nach der Effizienz des Prozesses. Die Wolframlampe benötigt rund das 13,5-fache an elektrischer Energie. Insbesondere bei einem O_2/RL -Verhältnis von 0,5 wird aber nur ein geringfügig größerer Umsatz erzielt. Für eine genau Bilanzierung der Energieeffizienz werden allerdings mittlere Verweilzeiten benötigt, da die Raumzeit bei variierenden O_2/RL -Verhältnissen nicht für eine korrekte Beschreibung geeignet ist (s. [Abschnitt 4.2.2.3](#)).

4.4.4.3 Einfluss der Reflexion

Der organische Halbleiter der OLEDs emittiert isotrop in alle Richtungen. Aus diesem Grund sind die verwendeten OLEDs auf der Rückseite verspiegelt. Dadurch wird sicher gestellt, dass

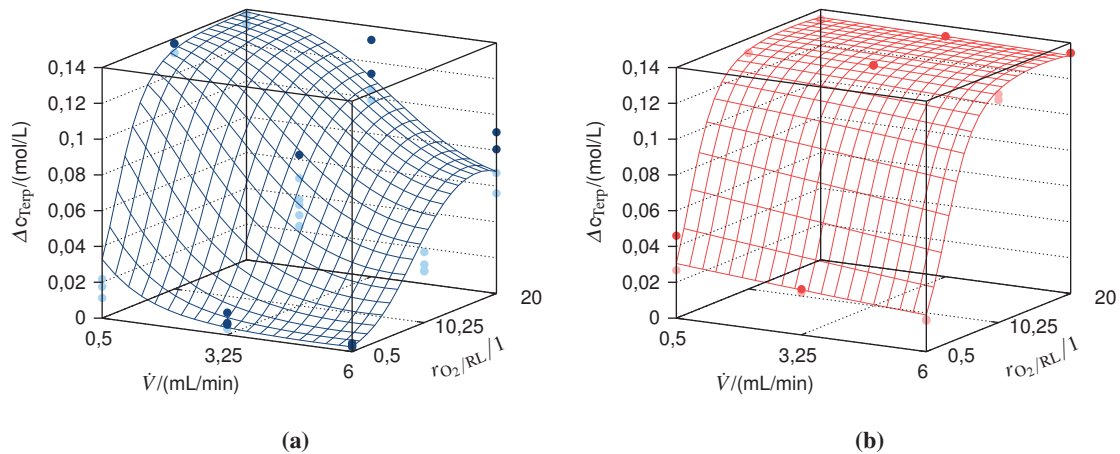


Abbildung 4.23: Umgesetzte Konzentration von α -Terpinen in Abhängigkeit der Lichtquelle, des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms. (a) zwei OLEDS pro Modul; (b) Wolframlampe.

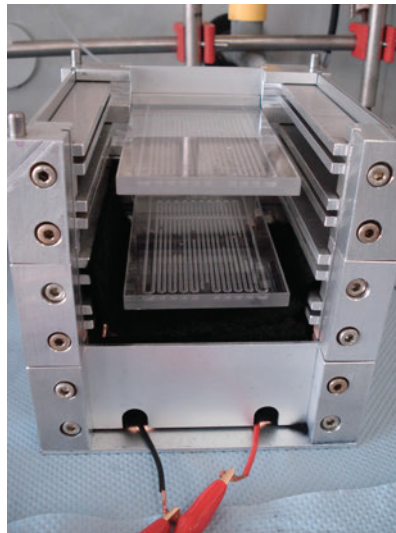


Abbildung 4.24: 3-fach Stapel mit teilweise eingebautem Vlies.

das gesamte Licht in eine Richtung abgestrahlt wird. Werden die OLEDS in den Reaktormodulen eingesetzt, bewirken die verspiegelte Rückseite und die reflektieren Blenden der Module, dass die Photonen eines darüber liegenden Moduls reflektiert werden (s. auch Abb. 4.12a). Nicht absorbierte Photonen können so erneut mit dem Sensibilisator wechselwirken.

Zur Quantifizierung des Einflusses der Reflexion wurden Messungen mit verringerter Reflexion im Reaktorstapel durchgeführt. Dazu wurden die einzelnen Module mit schwarzem Vlies ausgelegt. Abbildung 4.24 veranschaulicht den Versuchsaufbau.

Bei der statistischen Auswertung war es notwendig, die Reflexion als kategorischen Faktor zu

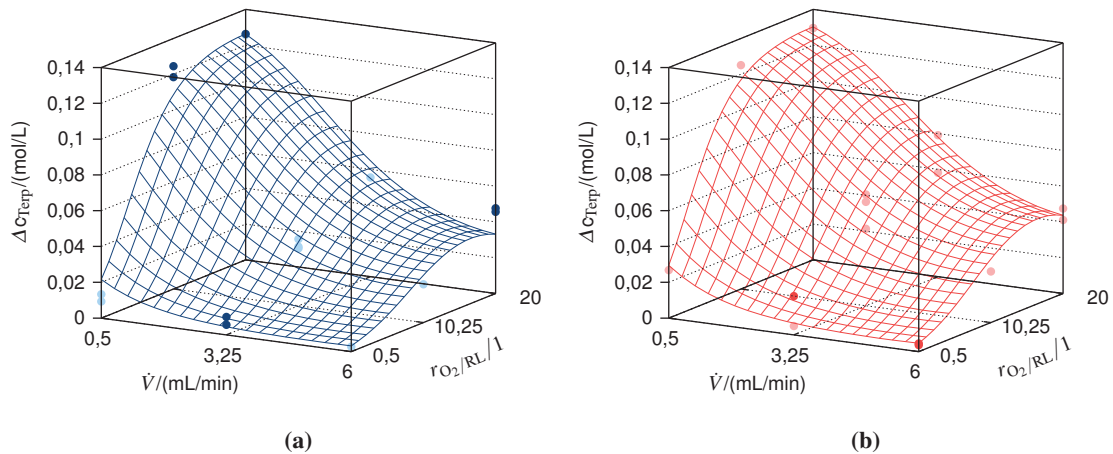


Abbildung 4.25: Umgesetzte Konzentration von α -Terpinen in Abhängigkeit des Reflexionsgrades, des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms. (a) mit Vlies; (b) ohne Vlies.

integrieren, da ein Reflexionsgrad nicht bekannt war. Für die Versuche mit und ohne Reflexion ergab sich somit jeweils eine separate Gleichung:

$$\begin{aligned} \text{logit}(\Delta c) = & -1,461 - 0,941 \cdot \dot{V} \\ & + 0,421 \cdot r_{O_2/RL} - 0,013 \cdot \dot{V} \cdot r_{O_2/RL} \\ & + 0,089 \cdot \dot{V}^2 - 0,010 \cdot r_{O_2/RL}^2, \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \text{logit}(\Delta c) = & -1,081 - 0,941 \cdot \dot{V} \\ & + 0,421 \cdot r_{O_2/RL} - 0,013 \cdot \dot{V} \cdot r_{O_2/RL} \\ & + 0,089 \cdot \dot{V}^2 - 0,010 \cdot r_{O_2/RL}^2. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Gleichung 4.13 gilt hierbei für die Versuche mit reduzierter Reflexion und Gleichung 4.14 für die Versuche mit normaler Reflexion. Es ist zu erkennen, dass sich beide Gleichungen nur durch den wechselwirkungslosen Term unterscheiden, d.h. unabhängig vom Ausmaß der Reflexion ergibt sich die gleiche Hyperfläche. Durch die Veränderung des Reflexionsgrades wird die Hyperfläche auf der Y-Achse verschoben. Abbildung 4.25 verdeutlicht dies.

Indem für beide Gleichungen dieselben Werte der Variablen eingesetzt werden, kann der Unterschied zwischen den Versuchen mit und ohne Vlies ermittelt werden. Die Differenz zwischen den Ergebnissen der beiden Versuchsanordnungen beträgt 0,0091 mol/L. Die Reflexion im 3-fach Stapel erhöht demnach die umgesetzte Konzentration um diesen Betrag. Insbesondere bei niedrigen O_2/RL -Verhältnissen kann der Einfluss auf bis zu 50 % der umgesetzten Konzentration ansteigen.

4.4.4.4 Veränderung der Reaktoranzahl mit zwei OLEDs pro Modul

Bei der Charakterisierung von Reaktoren ist das Verweilzeitverhalten des Reaktors ein entscheidender Parameter. Prinzipiell kann die Verweilzeit mittels zwei verschiedener Parameter beeinflusst werden: dem Volumenstrom und dem inneren Volumen des Reaktors.

Die Variation der Verweilzeit durch unterschiedliche Volumenströme wurde bereits bei den OLED-Displays und den orangenen OLEDs durchgeführt. In Kombination mit Gas-Flüssig-Strömungen hat der Volumenstrom allerdings nicht nur einen Einfluss auf die Verweilzeit, sondern beeinflusst auch den Stofftransport. Eine erhöhter Volumenstrom führt zu einer verstärkten Zirkulation in den einzelnen Segmenten, insbesondere in der Flüssigphase. Dadurch werden die Konzentrationsgradienten zwischen den beiden Fluiden größer, da die gesteigerte Konvektion zu einem schnelleren Transport der Moleküle in das Innere des Tropfens führt.

Um den reinen Einfluss der Verweilzeit einschätzen zu können, ist die Veränderung des Reaktortolumens die geeignetere Methode. Bei konstanten Strömungsbedingungen kann davon ausgegangen werden, dass sich der Stofftransport im Gleichgewichtszustand befindet und beobachtete Veränderungen auf die (Makro-)Kinetik der Reaktion zurückzuführen sind.

Bei photochemischen Reaktionen wird die Situation allerdings durch die benötigte Photonen als Reaktionspartner komplexer. Da die Reaktion nur abläuft, solange Photonen verfügbar sind und diese nicht in der Lösung aufkonzentriert werden können, muss eine kontinuierliche Bestrahlung gewährleistet werden. Um Rückschlüsse auf die beobachtete Makrokinetik ziehen zu können, ist es deshalb notwendig, dass die „Konzentration“ der Photonen (Photonenstrom) konstant gehalten wird. Bei Verwendung der Reaktormodule kann diese Randbedingung dadurch gewährleistet werden, dass in jedem Modul dieselbe Anzahl an OLEDs eingesetzt wird.

Bei Bestückung der Reaktormodule mit jeweils 2 OLEDs konnten mit den zur Verfügung stehenden OLEDs drei Module vollständig ausgestattet werden. Unter diesen Voraussetzungen konnten Untersuchungen mit 1, 2 und 3 Modulen durchgeführt werden. Nach statistischer Auswertung ergab sich für die umgesetzte Terpinen-Konzentration folgende Modellfunktion:

$$\begin{aligned} \text{logit}(\Delta c) = & -2,628 - 1,131 \cdot \dot{V} \\ & + 0,381 \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}} + 0,476 \cdot N_{\text{Mod}} \\ & - 0,017 \cdot \dot{V} \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}} + 0,030 \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}} \cdot N_{\text{Mod}} \\ & + 0,121 \cdot \dot{V}^2 - 9,646 \cdot 10^{-3} \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}}^2. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.26 graphisch dargestellt. Im Vergleich zu den Ergebnissen der orangenen OLEDs ist zunächst auffällig, dass eine Abhängigkeit der umgesetzten Konzentration von der Anzahl der Verweiler beobachtet werden kann. Eine Vergrößerung der Anzahl der Verweiler führt zu einer Vergrößerung der umgesetzten Konzentration, die gesamte Hyperfläche hebt sich. Dies ist das erwartete Verhalten, wenn ein ausreichend großer Photonenstrom zur Verfügung

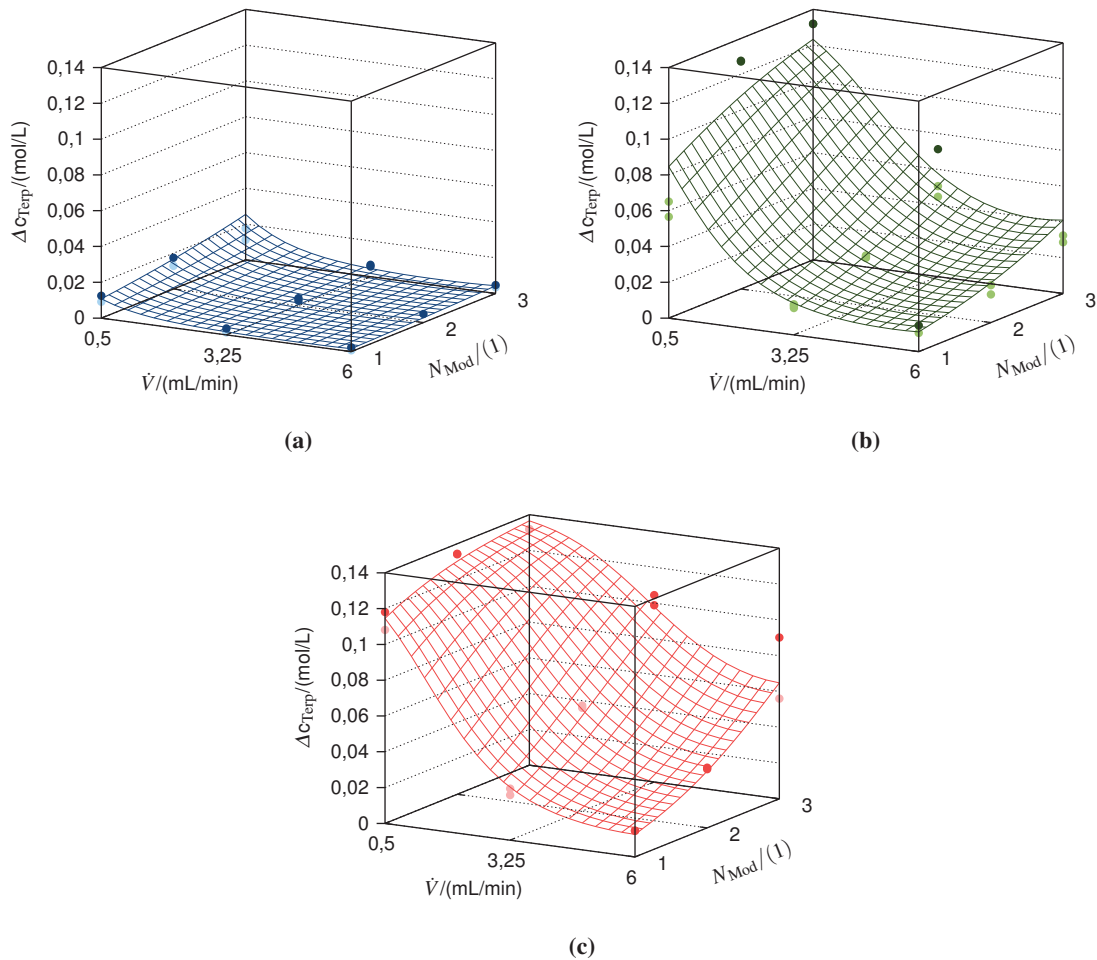


Abbildung 4.26: Umgesetzte Konzentration von α -Terpinen in Abhängigkeit der Anzahl der Verweiler, des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms. bei Verwendung von zwei OLEDs pro Modul. (a) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 0,5$; (b) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 10,25$; (c) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 20$.

steht und die Kinetik nicht durch eine unzureichende Konzentration eines (chemischen) Reaktionspartners limitiert wird. Wie bei den orangenen OLEDs wird die umgesetzte Stoffmenge noch durch den Volumenstrom und das O_2/RL -Verhältnis beeinflusst.

4.4.4.5 Veränderung der Reaktoranzahl mit einer OLED pro Modul

Zur Erweiterung des zugänglichen Bereichs an Verweilzeiten ist es möglich, pro Modul nur eine OLED einzusetzen. Mit der zur Verfügung stehenden Anzahl an Lichtquellen konnten so sechs Module bestückt und das maximale Reaktorvolumen im Vergleich zu den vorherigen Experimenten verdoppelt werden. Alle Module wurden jeweils so konfiguriert, dass die OLED den Verweiler

4.4. REAKTIONSTECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT OREBEOS CDW-031 OLEDS

von oben bestrahlt. Nach entsprechender Modellanpassung konnte folgende Modellgleichung erhalten werden:

$$\begin{aligned} \text{logit}(\Delta c) = & -2,874 - 0,946 \cdot \dot{V} \\ & + 0,400 \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}} + 0,622 \cdot N_{\text{Mod}} \\ & - 0,018 \cdot \dot{V} \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}} - 0,055 \cdot \dot{V} \cdot N_{\text{Mod}} \\ & + 0,119 \cdot \dot{V}^2 - 8,440 \cdot 10^{-3} \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}}^2. \end{aligned} \quad (4.16)$$

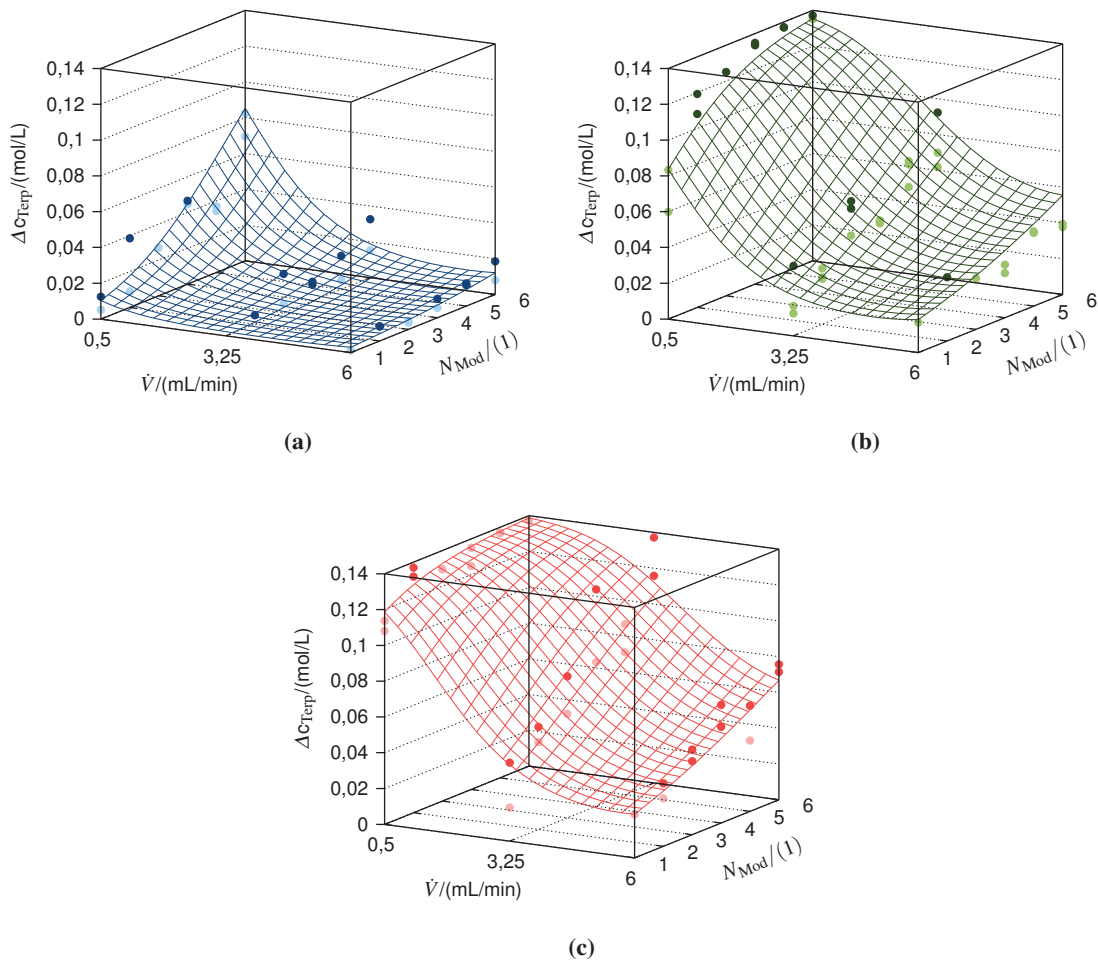


Abbildung 4.27: Umgesetzte Konzentration von α -Terpinen in Abhängigkeit der Anzahl der Verweiler, des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms bei Verwendung einer OLED pro Modul. (a) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 0,5$; (b) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 10,25$; (c) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 20$.

Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 4.27 grafisch dargestellt. Es wird deutlich, dass die umgesetzte Konzentration, wie auch bei Verwendung von 2 OLEDs pro Modul, linear von der Anzahl der Module/Verweiler abhängt:

$$\text{logit}(\Delta c) = m \cdot N_{\text{Mod}} + n. \quad (4.17)$$

Im Unterschied zu den Experimenten mit zwei OLEDs pro Modul wird beim Einsatz einer OLED pro Modul keine Wechselwirkung zwischen der Anzahl der Verweiler und dem O₂/RL-Verhältnis beobachtet (Produkt beider Variablen in der Modellgleichung; s. Gl. 4.15). Stattdessen ergibt sich bei der Verwendung einer OLED pro Modul eine Wechselwirkung zwischen der Anzahl der Verweiler und dem Volumenstrom (s. Gl. 4.16). Aufgrund dieses Unterschieds ist es nicht ohne weiteres möglich, die resultierenden Gleichungen allgemeingültig zwischen den beiden Konfigurationen zu vergleichen. Aus diesem Grund wurde für alle untersuchten Betriebspunkte der Achsenabschnitt n und die Steigung m für beide Konfigurationen berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Im Zusammenhang mit den berechneten Werten sei darauf hingewiesen, dass diese nicht direkt für die umgesetzte Konzentration an Terpinen gelten, sondern für die entsprechende logit-Funktion (s. Gleichung 4.17).

Wie aus Tabelle 4.7 abgelesen werden kann, ist die Steigung der Gleichung bei Verwendung von zwei OLEDs pro Modul bis auf eine Ausnahme immer größer als bei Verwendung einer OLED pro Modul. Durch ein zusätzliches Modul wird demnach bei Verwendung von zwei OLEDs eine größere Umsatzsteigerung beobachtet als bei Verwendung einer OLED pro Modul. Für den Achsenabschnitt gilt dies bei Volumenströmen von 3,25 mL/min und 6 mL/min ebenfalls.

Insgesamt kann an diesem Punkt festgehalten werden, dass sich der Gesamtergebnisraum der Versuche mit einer OLED pro Modul nur gering vom Gesamtergebnisraum der Versuche mit zwei OLEDs unterscheidet. Bei Verwendung von 6 Modulen mit je einer OLED werden bei hohen

$\dot{V}/\text{mL}/\text{min}$	Verh.O ₂ /RL/l	n_1	n_2	m_1	m_2
0,5	0,5	-2,98	-3,124	0,595	0,492
0,5	10,25	-0,361	-0,201	0,595	0,786
0,5	20	0,424	1,118	0,595	1,081
3,25	0,5	-4,866	-4,52	0,444	0,492
3,25	10,25	-2,716	-2,091	0,444	0,786
3,25	20	-2,399	-1,267	0,444	1,081
6	0,5	-4,923	-4,112	0,293	0,492
6	10,25	-3,241	-2,178	0,293	0,786
6	20	-3,393	-1,848	0,293	1,081

Tabelle 4.7: Vergleich der Abhängigkeiten der umgesetzten Konzentration von der Anzahl der Verweiler bei festgesetzten Betriebsbedingungen (m_1, n_1 : 1 OLEDs; m_2, n_2 : 2 OLEDs).

O₂/RL-Verhältnissen ähnlich Ergebnisse erhalten wie bei der Verwendung von 3 Modulen mit je zwei OLEDs. Dies deutet daraufhin, dass nur die Gesamtzahl der absorbierten Photonen ausschlaggebend ist. Damit ist weiterhin die Anzahl der Photonen der limitierende Faktor. Interessant sind Versuche bei einem O₂/RL-Verhältnis von 0,5. Hier lässt sich beobachten, dass bei der Verwendung von 6 Modulen mit einer OLED mehr Terpinen umgesetzt wird als mit einer Konfiguration, bei der drei Module mit je zwei OLEDs verwendet werden. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, da bei beiden Konfigurationen dieselben Photonenströme zur Verfügung stehen. Offensichtlich gewinnt hier ein bisher nicht untersuchter Faktor an Einfluss. Möglicherweise verändert sich die mittlere Verweilzeit nicht proportional mit der Anzahl der Verweiler. Eine längere Verweilzeit würde das beobachtete Verhalten erklären (s. auch Abschnitt 4.4.4.6). Der Einfluss der Reflexion ist in diesem Zusammenhang vermutlich auch nicht zu vernachlässigen. Der Reflexionsgrad ist bei Verwendung einer OLED größer. Die verspiegelte Rückseite der OLEDs, auf die die Photonen treffen, wenn sie nicht im Reaktor absorbiert wurden, reflektiert mehr Photonen als die emittierende Seite der OLEDs. Doch eben diese emittierende Seite wird bestrahlt, wenn zwei OLEDs in einem Modul eingebaut sind.

Werden Experimente mit der gleichen Anzahl an Modulen verglichen, so wird bei Verwendung von zwei OLEDs eine größere umgesetzte Konzentration beobachtet. Diese Beobachtung ist plausibel, da beim Einsatz von zwei OLEDs pro Modul ein größerer Photonenstrom verfügbar ist, wodurch die Reaktion schneller abläuft.

4.4.4.6 Verweilzeit

Für eine vollständige Charakterisierung des Reaktorsystems ist es notwendig, die realen Verweilzeiten bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu kennen. Aus diesem Grund erfolgten Verweilzeitmessungen des Gesamtsystems bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen.

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.28 schematisch dargestellt. Vor und nach dem Reaktor waren Durchflusszellen für UV/VIS-Detektoren installiert, um das Verweilzeitsignal aufzunehmen. Bei den Messungen wurde mit einer Impulsmarkierung gearbeitet. Als Farbstoff wurde, wie bei den Reaktionen, Bengalrosa eingesetzt. Die Probenschleife eines 6-Wege-Ventils wurde dazu mit der farbstoffmarkierten Reaktionslösung gefüllt. Die gepumpte Trägerflüssigkeit dagegen enthielt keinen Farbstoff. Dadurch war es möglich, das Verweilzeitsignal nach dem Öffnen des 6-Wege-Ventils mit den angeschlossenen Detektoren zu registrieren. Abgesehen vom Vorhandensein des Farbstoffs in den Lösungen hatten beide Lösungen die gleiche Zusammensetzung wie die Reaktionslösungen, die für die Synthese verwendet wurden. Zusätzlich wurde auch das Verweilzeitverhalten bei Verwendung von i-Propanol und t-Amylalkohol als Lösungsmittel untersucht. Hierbei kamen wieder mit Wasser versetzte Lösungen zum Einsatz (s. Abschnitt 4.4.3.3).

Die erhaltenen Rohdaten für das Eingangs- und das Ausgangssignal sind in Abbildung 4.29 exemplarisch für einen ausgewählten Satz an Betriebsbedingungen dargestellt. Es ist zu erkennen,

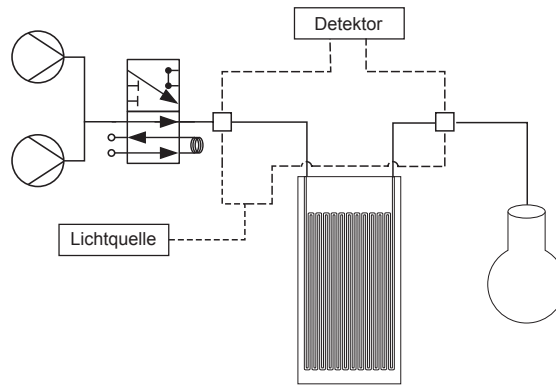


Abbildung 4.28: Allgemeines Fließschema der Verweilzeitmessungen.

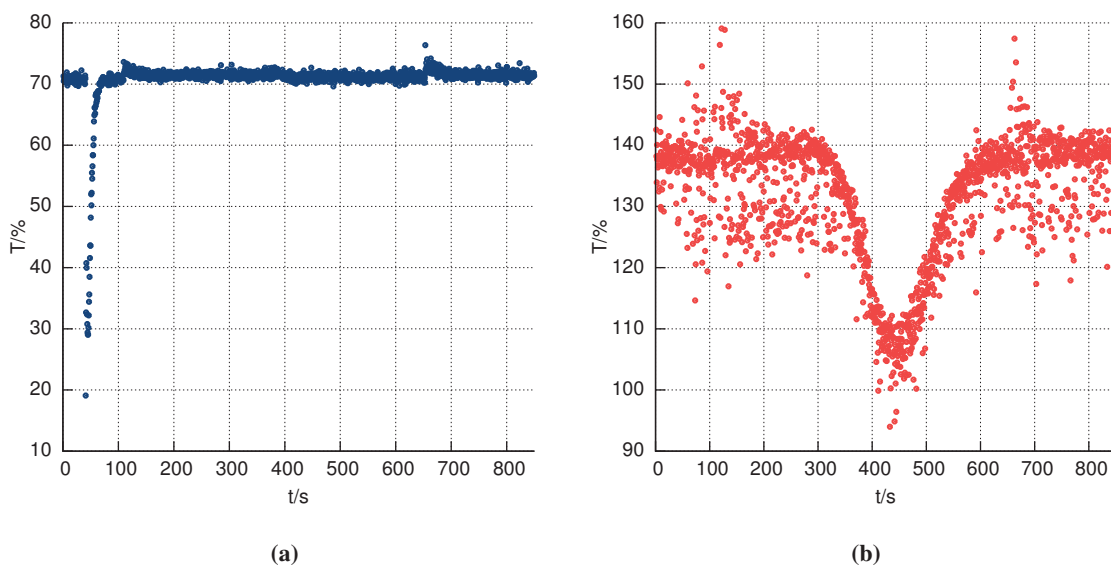


Abbildung 4.29: Eingangs- und Ausgangssignal der Verweilzeitmessung bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel, einem Volumenstrom von $\dot{V} = 6 \text{ mL/min}$ und einem O_2/RL -Verhältnis von 10,25. (a) Eingangssignal; (b) Ausgangssignal.

dass die Signale relativ stark rauschen. Dieses Verhalten wurde durch den TAYLOR-Flow verursacht (s. auch Abb. 4.12b). Aufgrund der sich abwechselnden Fluidsegmente variiert die Absorbanz. Unabhängig hiervon kann leicht nachvollzogen werden, dass sowohl das Eingangssignal als auch das Ausgangssignal symmetrisch sind. Die mittlere Verweilzeit entspricht damit der wahrscheinlichsten Verweilzeit – dem Maximum des Signals. Zur alleinigen Bestimmung der mittleren Verweilzeiten reicht diese Erkenntnis aus. Wird die mittlere Verweilzeit des Eingangssignals von der mittleren Verweilzeit des Ausgangssignals abgezogen, so wird die mittlere Verweilzeit im Reaktor erhalten.

Die mittleren Verweilzeiten für unterschiedliche Betriebsbedingungen und Lösungsmittel können mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \log(\tau) = & + 2,727 - 0,450 \cdot \dot{V} \\ & + 0,040 \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}} + 0,130 \cdot N_{\text{Mod}} \\ & + 3,862 \cdot 10^{-3} \cdot \dot{V} \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}} + 8,923 \cdot 10^{-3} \cdot \dot{V} \cdot \eta_{\text{LM}} \\ & + 0,036 \cdot \dot{V}^2 - 1,059 \cdot 10^{-3} \cdot r_{\text{O}_2/\text{RL}}^2. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Die mittlere Verweilzeit ist damit abhängig vom Volumenstrom, dem O₂/RL-Verhältnis, der Anzahl an Verweilern und der Viskosität des Lösungsmittels. Diese Zusammenhänge spiegeln die Wechselwirkungen wider, die bereits bei den vorhergehenden Untersuchungen gefunden wurden. In Abbildung 4.30 sind die Ergebnisse bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel und in Abbildung 4.31 die Ergebnisse für i-Propanol und t-Amylalkohol als Lösungsmittel dargestellt.

Mit steigendem O₂/RL-Verhältnis nimmt auch die mittlere Verweilzeit zu. Dies deckt sich mit den bereits in Abschnitt 4.2.2.3 ausgeführten Beobachtungen. Durch Erhöhung des Volumenstroms hingegen wird die mittlere Verweilzeit verringert.

Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass die Korrelation bei hohen Volumenströmen die Messergebnisse gut beschreibt. Bei einem Volumenstrom von 0,5 mL/min ist die Vorhersagequalität schlechter. Dies gilt insbesondere für eine hohe Anzahl an Verweilern. Hierfür können zwei Ursachen angeführt werden: Erstens legt das stark unterschiedliche Verhalten eine Veränderung des Strömungsbildes nahe. Zweitens erfolgt die statistische Anpassung der mittleren Verweilzeit mit Hilfe des Programms derart, dass die Abweichungen des Modells von den Messwerten minimiert werden. Der Schwerpunkt bei der Anpassung der Modellgleichung liegt damit bei den Betriebsparametern, bei denen ähnliche Verhältnisse vorliegen. Da nur die Messwerte bei einem O₂/RL-Verhältnis von 0,5 abweichen, ist das Gewicht der Messwerte bei hohen O₂/RL-Verhältnissen doppelt so groß und die Modellgleichung wird primär an diese Betriebsbedingungen angepasst.

Der Effekt der Zunahme der mittleren Verweilzeit bei niedrigen Volumenströmen ist bei Verwendung von Methanol besonders ausgeprägt. Bei Verwendung von i-Propanol und t-Amylalkohol verringert sich der Unterschied. Möglicherweise sorgen die abnehmenden Polaritäten dieser Lösungsmittel für eine verringerte Wechselwirkung mit der Kanalwand. Ein weiterer Faktor, der die Verweilzeit beeinflusst, ist die Viskosität. Durch eine erhöhte Viskosität kann die Stabilität der Flüssigkeitstropfen steigen. Dies führt zu einer Verschiebung des Betriebspunktes, an dem sich das Strömungsverhalten ändert und einer kürzeren mittleren Verweilzeit.

Um den Grad der Rückvermischung bestimmen zu können, wurden an die Verweilzeitspektren verschiedene einfache Verweilzeitmodelle angepasst. Als Modelle wurden ein Rührkesselmodell und ein Dispersionsmodell verwendet. Das Rührkesselmodell beschreibt das Verweilzeitverhalten

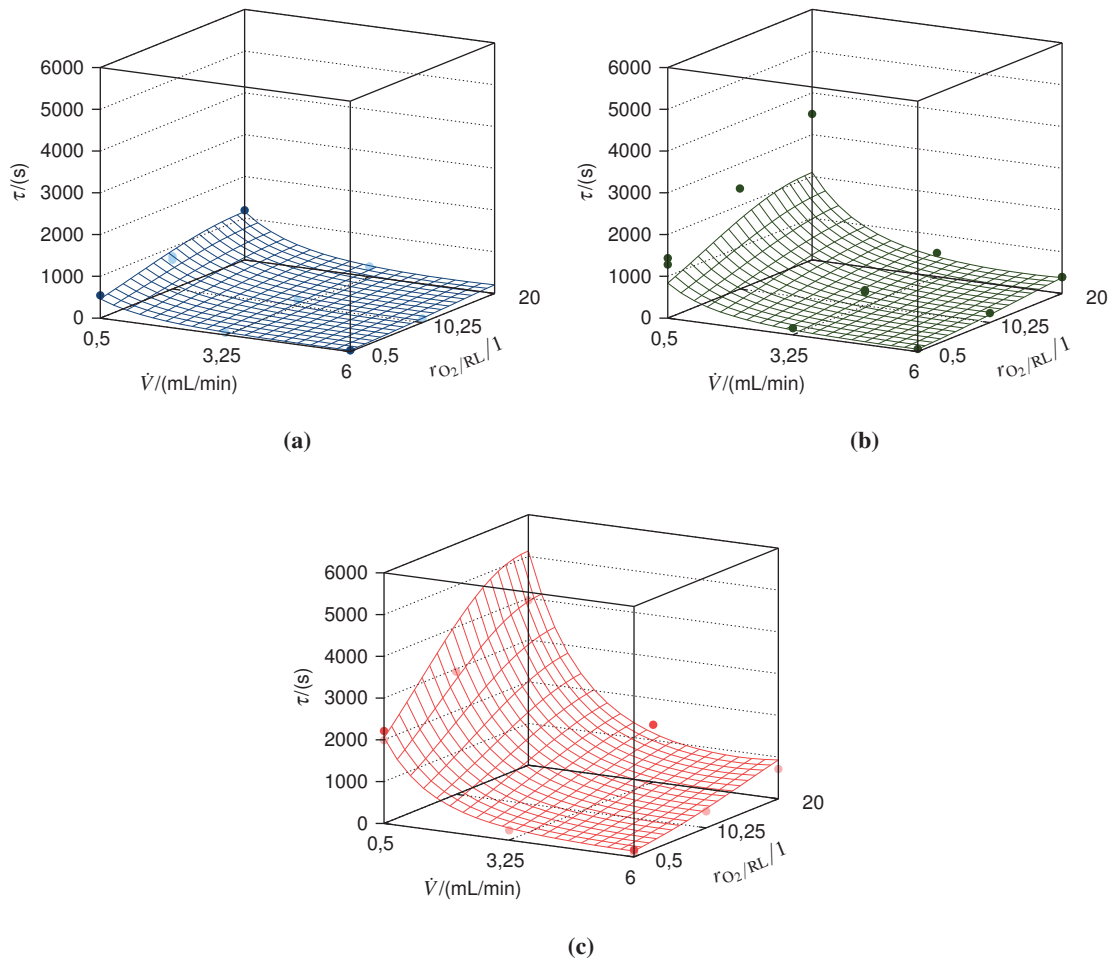


Abbildung 4.30: Mittlere Verweilzeiten in Abhängigkeit der Anzahl der Verweiler, des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel. (a) 1 Modul; (b) 3 Module; (c) 6 Module.

des Reaktors als das Verweilzeitverhalten einer Rührkesselkaskade. Der einzige Anpassungsparameter ist die Anzahl der Rührkessel N_{Kessel} [14]:

$$E(\vartheta) = \frac{N_{\text{Kessel}}^N}{(N_{\text{Kessel}} - 1)!} \cdot \vartheta^{N_{\text{Kessel}}-1} \cdot \exp(-N_{\text{Kessel}} \cdot \vartheta), \quad (4.19)$$

$$\vartheta = \frac{t}{\tau}. \quad (4.20)$$

Für die zeitliche Komponente wird in diesem Fall die dimensionslose Zeit ϑ verwendet, die sich aus der realen Zeit t und der mittleren Verweilzeit τ ergibt.

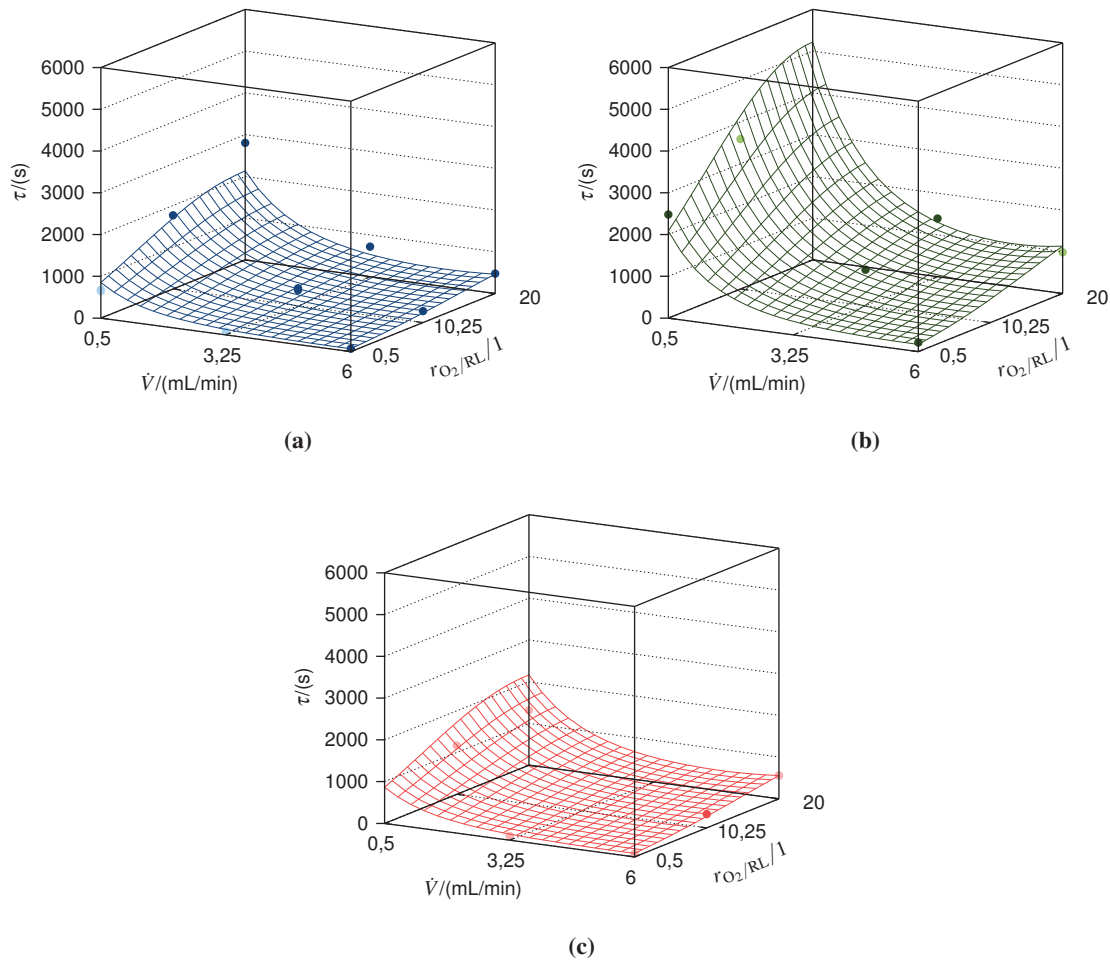


Abbildung 4.31: Mittlere Verweilzeiten in Abhängigkeit der Anzahl der Verweiler, des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms bei Verwendung von Isopropanol und tertiär-Amylalkohol als Lösungsmittel. (a) 3 Module mit Isopropanol; (b) 6 Module mit Isopropanol; (c) 3 Module mit Amylalkohol.

Das Dispersionsmodell hingegen beschreibt das Verweilzeitverhalten anhand der axialen Dispersion. Als Anpassungsparameter kommt die Bodensteinzahl Bo zum Einsatz^[14]:

$$E(\vartheta) = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{Bo}{\pi \cdot \vartheta}} \exp\left(\frac{-(1-\vartheta)^2 \cdot Bo}{4\vartheta}\right), \quad (4.21)$$

$$Bo = \frac{u \cdot l_{\text{Reakt}}}{D_{\text{ax}}}. \quad (4.22)$$

Die Bodensteinzahl setzt das Produkt der Reaktorlänge l und der Strömungsgeschwindigkeit u mit der axialen Dispersion D_{ax} ins Verhältnis. Unter dem Begriff axiale Dispersion werden hierbei alle

Prozesse zusammengefasst, die zur Vermischung in axialer Richtung beitragen. Die Bodensteinzahl ist damit ein Maß für die Rückvermischung in einem Rohr. Je größer die Bodensteinzahl ist, desto geringer ist die Rückvermischung.

Die Approximation der Funktionen an die Messwerte erfolgte mit Hilfe eines Programmes in der Statistik Programmiersprache R (s. Abschnitt B). Um die mathematische Anpassung zu vereinfachen, wurde zunächst versucht, das Rauschen der Messungen zu filtern. Allerdings konnte die Messwerte weder durch eine exponentielle Glättung noch durch eine Zeitreihenzerlegung nach HOLT und WINTERS ausreichend gefiltert werden. Eine korrekte Anpassung der Modellgleichungen konnte so nicht gewährleistet werden^[88].

Aus diesem Grund wurde ein anderes Vorgehen gewählt. Zunächst wurde die wahrscheinlichste Verweilzeit (Maximum des Verweilzeitspektrums) und die (mittlere) Höhe der Basislinie manuell bestimmt. Als Wert der Basislinie y_0 wurde der Median der Messwerte berechnet, die charakteristisch um den Basiswert schwankten.

Danach wurde für einen Satz an Anpassungsparametern jeweils die Modellgleichung über die gesamte zeitliche Domäne einer Messung gelöst. Durch die sich anschließende Normierung der erhaltenen Modellgleichung $E(\vartheta)$ und der Messwerte $y(\vartheta)$ auf den Bereich von 0 bis 1 konnte die Modellgleichung mit den Messwerten verglichen werden. Als mathematische Größe für das Maß der Übereinstimmung wurde die Fehlerquadratsumme gewählt:

$$FQS = \sum_{i=1}^n (E(\vartheta_i) - y(\vartheta_i))^2. \quad (4.23)$$

Um sinnvolle Fehlerquadratsummen berechnen zu können, war es zusätzlich noch notwendig, Messwerte zum Teil auszublenden. Dazu wurden zunächst alle Messwerte, bei denen der Modellwert kleiner als 0,01 (Signal kleiner als 1 % des Maximums) war, gelöscht. Damit wurden alle Messwerte, die in einem zeitlichen Bereich lagen, in dem durch die Modellgleichungen keine Signale beschrieben werden können, als Rauschen bzw. Messfehler definiert. Im nächsten Schritt wurden diese Werte durch gleichverteilte Zufallswerte $P(y)$ ersetzt, die um die Basislinie streuten (weißes Rauschen). Eine Rauschbandbreite von $\pm 1,5$ % um die Basislinie y_0 erwies sich als geeignet.

$$y' = y_0 + P(y) \cdot |y_0 \cdot 0.015|, \quad (4.24)$$

$$P(y) = [0, 1]. \quad (4.25)$$

Mit dieser Anpassung wurde eine Korrektur der Fehlerquadratsumme notwendig. In der Form von Gleichung 4.23 ist eine Reduzierung des Datensatzes nicht vorgesehen. Durch das Einfügen des Rauschens um die Basislinie werden nun aber Messwerte erzeugt, die per Definition eine geringe Abweichung von der Modellgleichung haben. Um diese künstlich niedrigen Fehlerquadratsummen zu korrigieren, wurden zur Berechnung der Fehlerquadratsumme lediglich die Messwerte

mit einbezogen, die größer oder gleich 0,01 waren. Dadurch wird sichergestellt, dass die Modellgleichung an eine möglichst große Anzahl an Messwerten angepasst wird. Die Nutzung der Fehlerquadratsumme ohne entsprechende Korrektur würde diese Gewichtung nicht gewährleisten.

Zur verfeinerten Bestimmung des „optimalen“ Parameters wurde für weitere Anpassungen der Parameterbereich ausgewählt, der zwischen den Parametern mit den beiden kleinsten Fehlerquadratsummen lag. Durch anschließende Bestimmung des Parameters mit der kleinsten spezifischen Fehlerquadratsumme konnte die beste Übereinstimmung des Modells mit den Messwerten identifiziert werden. Abbildung 4.32 veranschaulicht den Anpassungsalgorithmus.

Die Auswertung der Modellanpassungen ergab, dass das Dispersionsmodell für die Beschreibung des Verweilzeitverhaltens des untersuchten Systems besser geeignet ist als das Rührkesselmodell. Dies ist einerseits leicht visuell beim Vergleich der Diagramme (s. Abb. 4.33) und quantitativ anhand der (spezifischen) Fehlerquadratsummen zu erkennen. Das Rührkesselmodell ist nicht in der Lage, sehr enge Verweilzeitverteilungen abzubilden. Doch gerade diese können beim TAYLOR-Flow realisiert werden. Die Entwicklung der Fehlerquadratsumme während der Anpassung unterschiedlicher Parameter verdeutlicht dies. Während für das Dispersionsmodell ein ausgeprägtes Minimum gefunden wird (s. Abb. 4.33b), nimmt die spezifische Fehlerquadratsumme beim Rührkesselmodell zwar ab, aber das Minimum kann im mathematisch zugänglichen Bereich nicht erreicht werden. Die Kurve sinkt bis zum Erreichen des höchsten getesteten Wertes ab (s. Abb. 4.33d). Aus diesem Grund wurde für die weiteren Auswertungen das Dispersionsmodell gewählt.

Die Abhängigkeit der Bodensteinzahl von den Betriebsbedingungen und der Anzahl an Verweilern bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel ist in Abbildung 4.34 für das Eingangssignal und in Abbildung 4.35 für das Ausgangssignal dargestellt.

Die Auswertung der Ergebnisse für das Eingangssignal zeigt, dass die Bodensteinzahl mit steigendem Volumenstrom und sinkendem O_2/RL -Verhältnis zunimmt. Der Grad der Rückvermischung sinkt demnach in der selben Art und Weise ab. Die Veränderung der Messwerte in Abhängigkeit von der Anzahl der Verweiler wird durch den variierenden Druckverlust des Gesamtsystems verursacht. Hierdurch verändert sich die Länge der Einlaufstrecke, die zur Stabilisierung der Strömungsverhältnisse benötigt wird. Trotz des geringen Abstandes der Durchflusszelle vom 6-Wege-Ventil ist bei geringen Volumenströmen und hohen O_2/RL -Verhältnissen eine kleine Bodensteinzahl beim Eingangssignal und damit eine hohe Rückvermischung zu beobachten. Dies ist auf einen Druckstoß beim Öffnen des Ventils zurückzuführen. Vor dem Öffnen des Ventils hat sich zwischen den Pumpen und dem Ventil/Reaktor ein Gleichgewichtsdruck eingestellt, der im Betrag dem Druckverlust über den gesamten Reaktor entspricht. In der Probenschleife hingegen herrscht Umgebungsdruck, da die Schleife zur Umgebung offen ist. Durch Öffnen des Ventils wird dieser Druckunterschied abgebaut und das Gas entspannt. Dadurch entstehen hohe Strömungsgeschwindigkeiten und die Phasengrenzen werden kurzzeitig zerstört. Dies führt zu einer verstärkten Rückvermischung. Dieser Effekt ist bei einem O_2/RL -Verhältnis von 0,5 geringer ausgeprägt, da durch den hohen Flüssigkeitsanteil die Auswirkung der Dekompression des Gases geringer ist.

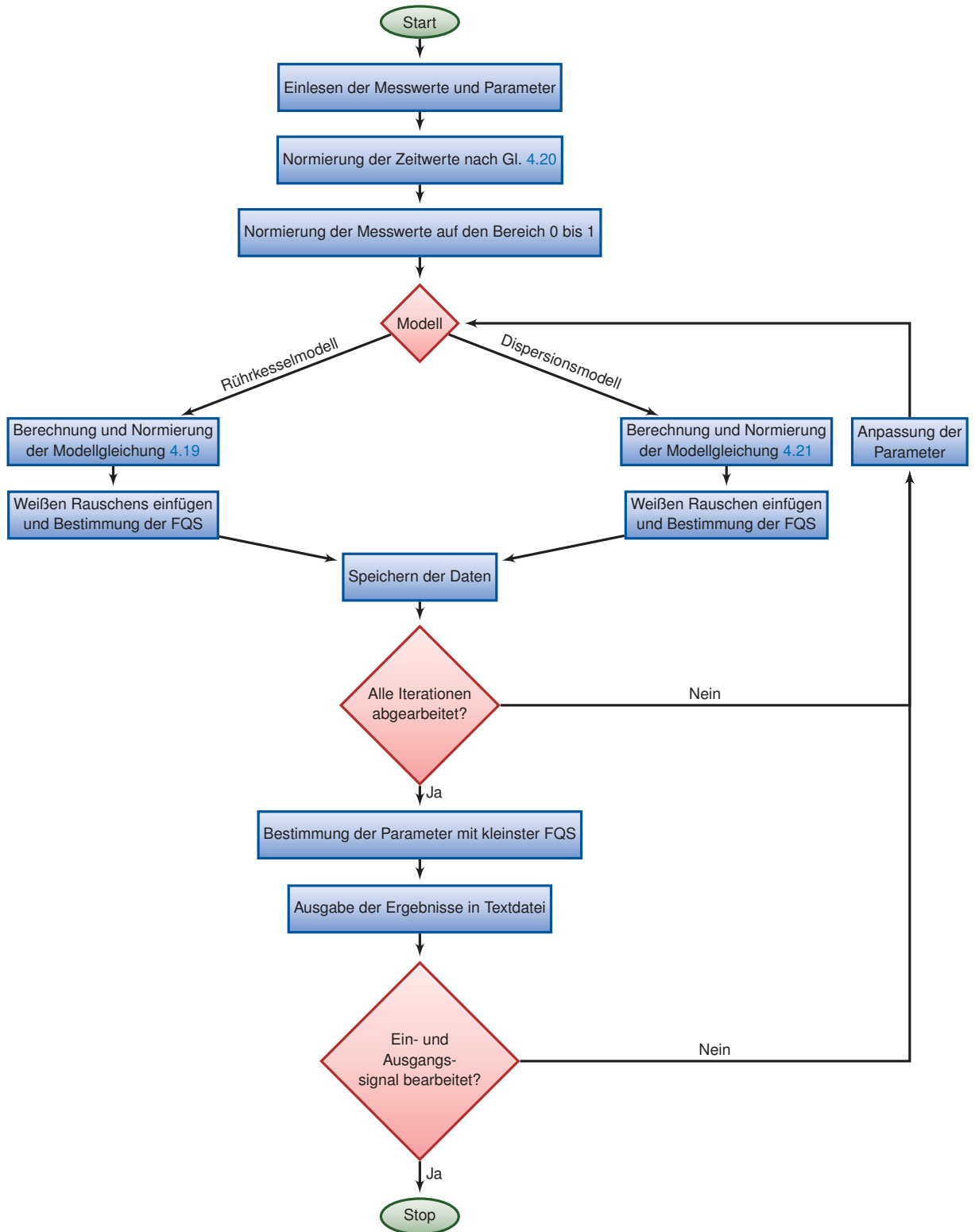


Abbildung 4.32: Ablaufschema der Modellanpassung.

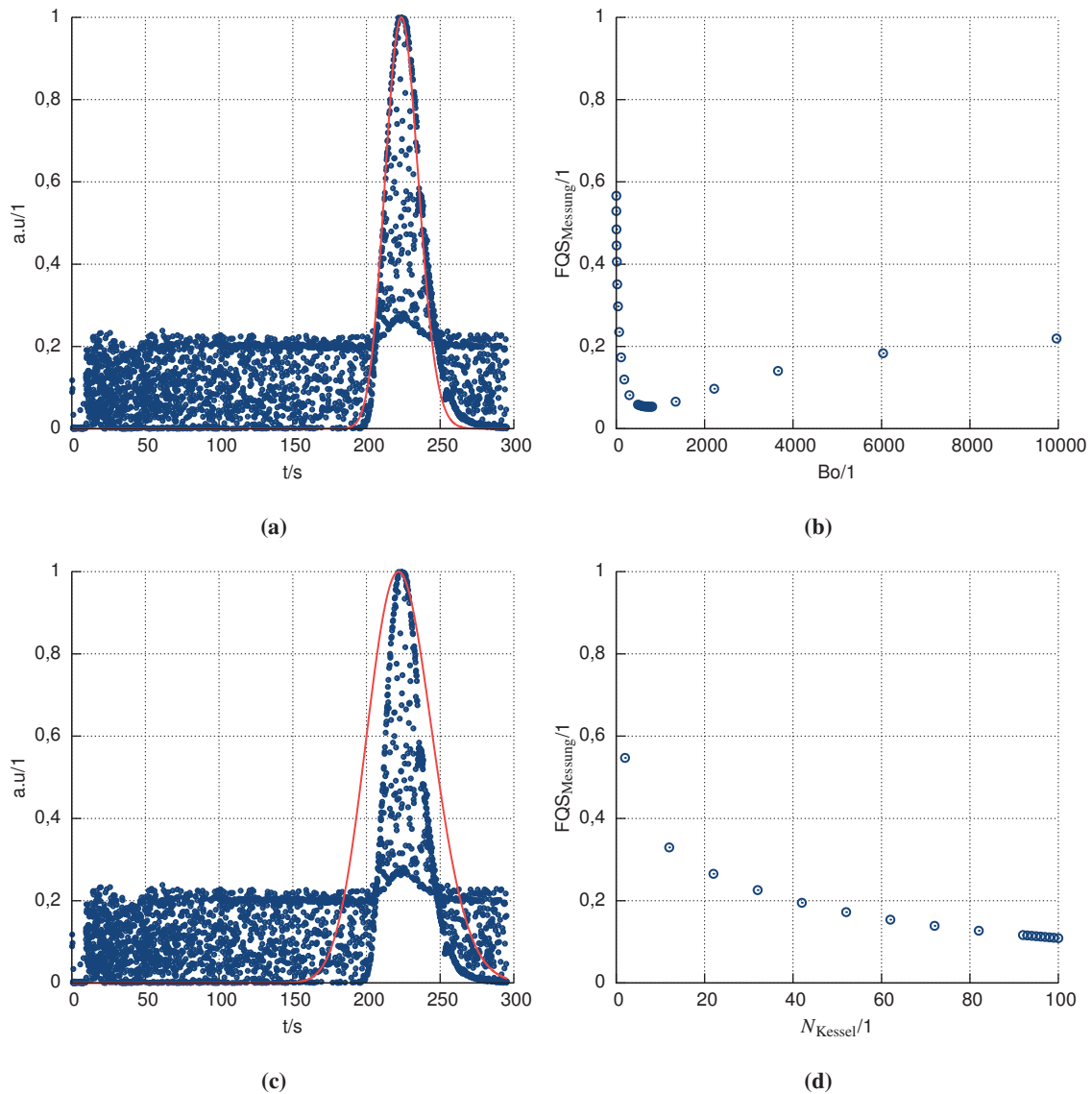


Abbildung 4.33: Exemplarischer Vergleich der optimalen Parameter des 4.33a Dispersionsmodells ($FQS = 5,33 \cdot 10^{-2}$) mit dem Rührkesselmodell ($FQS = 1,07 \cdot 10^{-1}$). Als Lösungsmittel wurde Isopropanol genutzt. Der Reaktor wurde mit 6 Modulen betrieben, der Volumenstrom betrug 6 mL/min und das O_2/RL -Verhältnis war 0,5. (a) Dispersionsmodell; (b) Entwicklung der Fehlerquadratsummen bei Verwendung des Dispersionsmodells; (c) Rührkesselmodell; (d) Entwicklung der Fehlerquadratsummen bei Verwendung des Rührkesselmodells.

Die Ergebnisse für das Ausgangssignal zeigen, dass die Bodensteinzahl vor allem vom O_2/RL -Verhältnis abhängt. Nur bei einem O_2/RL -Verhältnis von 0,5 ist auch eine Abhängigkeit vom Volumenstrom zu erkennen. Mit Hilfe einer Modellfunktion konnte dieses Verhalten allerdings nicht vollständig abgebildet werden. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass sich die Strömungsverhältnisse bei einer Verringerung des O_2/RL -Verhältnisses von 10,25 auf 0,5 verändern. Die Strömung geht von einem *Annular-Flow* in einen *TAYLOR-Flow* über, was auch optisch zu beobachten ist.

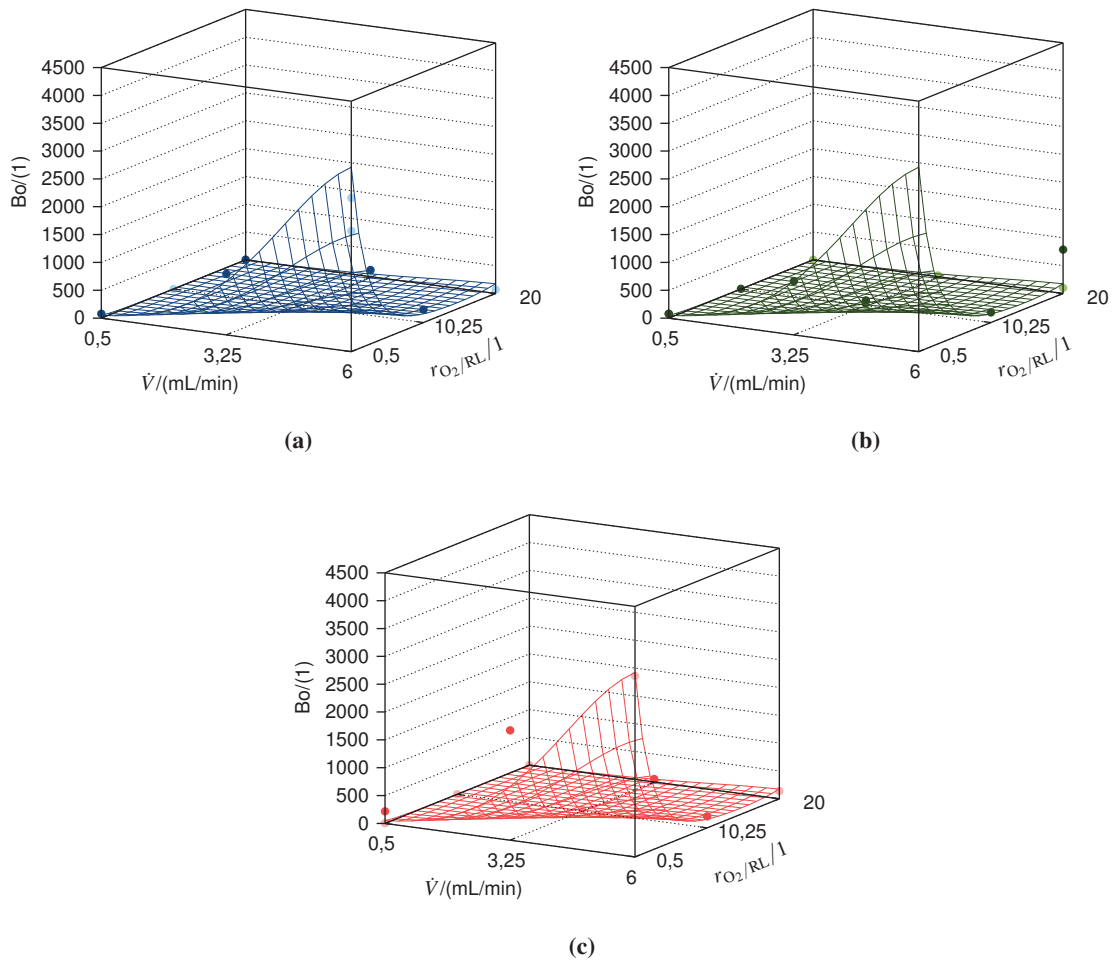


Abbildung 4.34: Bodensteinzahlen der Eingangssignale in Abhängigkeit des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel. (a) 1 Modul; (b) 3 Module; (c) 6 Module.

Die Bodensteinzahlen bei hohen O_2/RL -Verhältnissen sind relativ klein. Es sind auch keine signifikanten Abhängigkeiten von den Betriebsbedingungen zu beobachten. Die Ursache hierfür ist die Instabilität der Tropfen, die zu einem häufigen Zusammenbrechen der Tropfen führt. Die unterschiedlichen Zusammenhänge für das Eingangs- und das Ausgangssignal deuten darauf hin, dass die Ergebnisse am Rektorausgang nicht signifikant von den Einlaufeffekten am Reaktoreingang beeinflusst werden.

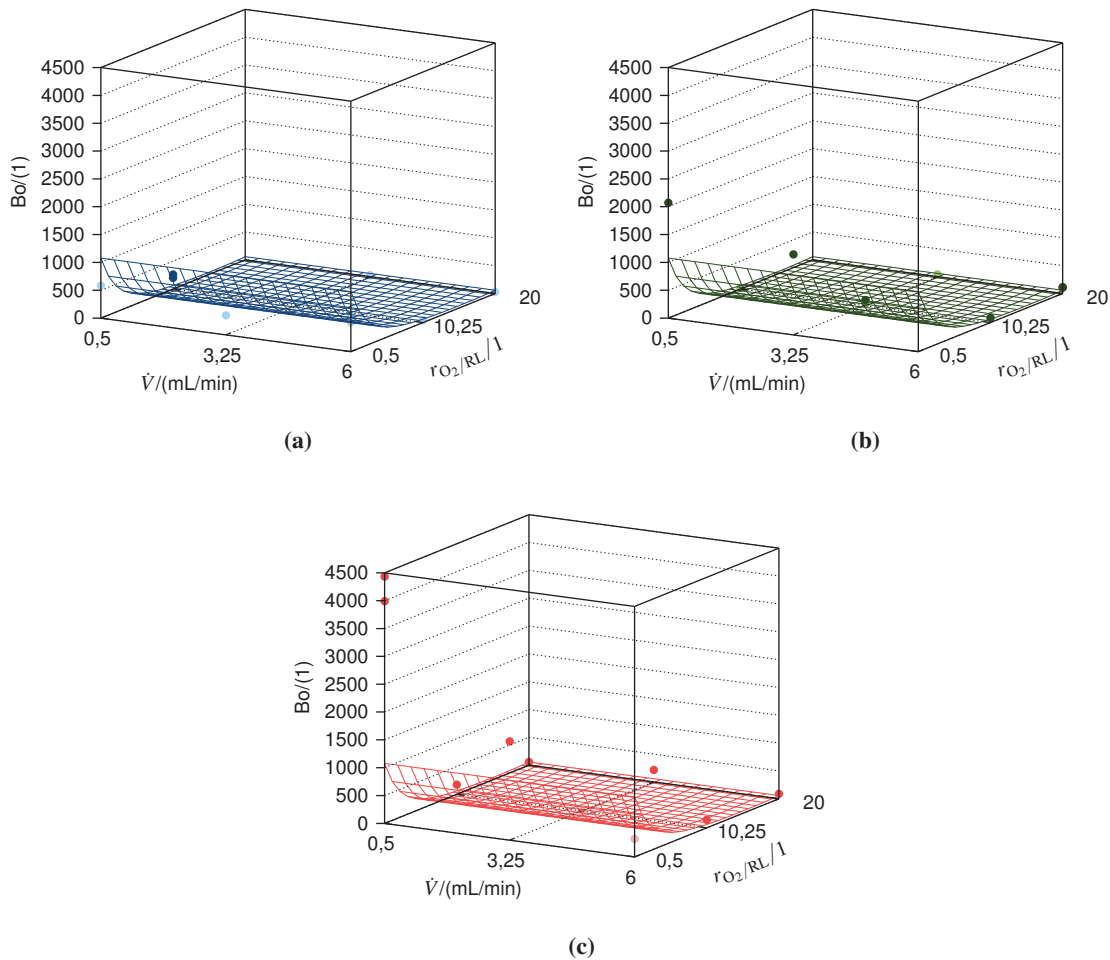


Abbildung 4.35: Bodensteinzahlen der Ausgangssignale in Abhängigkeit des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel. (a) 1 Modul; (b) 3 Module; (c) 6 Module.

Aufgrund der Sonderstellung der Ergebnisse bei einem O_2/RL -Verhältnis von 0,5 wurden diese Ergebnisse noch separat ausgewertet. Die Zusammenhänge für das Eingangs- und das Ausgangssignal sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Für das Eingangssignal wurde folgende Gleichung ermittelt:

$$Bo = -581,929 + 499,394 \cdot \dot{V} + 106,696 \cdot N_{Mod}. \quad (4.26)$$

Die Bodensteinzahl des Eingangssignals steigt mit steigendem Volumenstrom. Aufgrund der geringen Entfernung zwischen dem Ventil und der Durchflusszelle ist der Einfluss von dispersiven Effekten bei größeren Volumenströmen geringer. Die Abhängigkeit der Bodensteinzahl von der

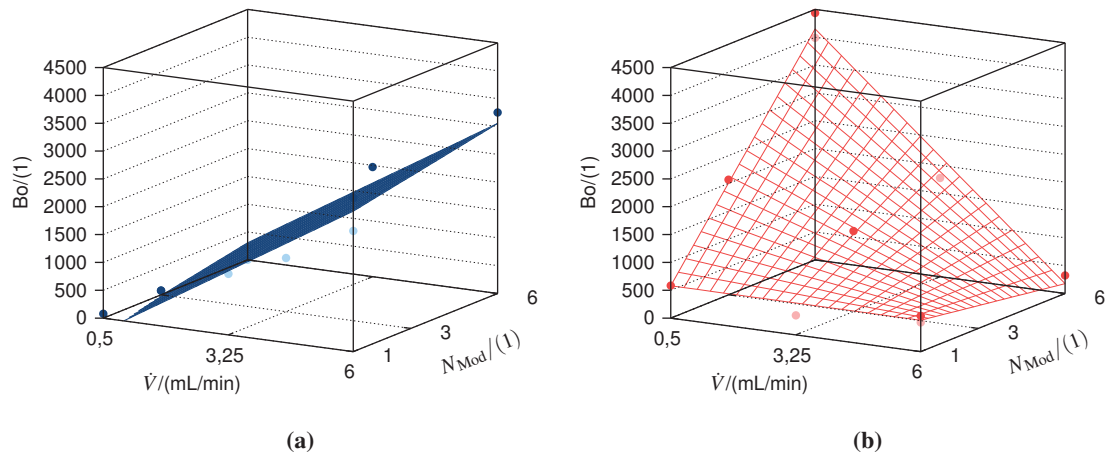


Abbildung 4.36: Bodensteinzahlen der Eingangs- und Ausgangssignale in Abhängigkeit des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel und einem O_2/RL -Verhältnis von 0,5. (a) Eingangssignal; (b) Ausgangssignal.

Anzahl der Verweiler ist geringer ausgeprägt als die Abhängigkeit vom Volumenstrom. Der steigende Druckverlust bei zunehmender Anzahl an Verweilern sorgt durch die Entspannung des Gases für eine größere Strömungsgeschwindigkeit und damit für eine geringere Rückvermischung.

Für die Beschreibung der Bodensteinzahl am Reaktorausgang konnte folgender Zusammenhang bestimmt werden:

$$Bo = -204,115 + 140,901 \cdot \dot{V} + 785,938 \cdot N_{Mod} - 143,896 \cdot \dot{V} \cdot N_{Mod}. \quad (4.27)$$

Demnach ist die Bodensteinzahl am Reaktorausgang deutlich stärker von den Betriebsbedingungen abhängig als am Reaktoreingang. Die Bodensteinzahl sinkt mit zunehmendem Volumenstrom. Die Rückvermischung nimmt also mit dem Ansteigen des Volumenstroms zu. Wahrscheinlich führt ein ausgeprägter Flüssigkeitsfilm bei hohen Volumenströmen zu einer verstärkten Rückvermischung („cross-talk“; s. Abschnitt 2.5.2).

Die Ursache für die steigende Bodensteinzahl und damit einer Abnahme der Rückvermischung bei steigender Anzahl an Verweilern ist nicht ganz klar. In einphasigen Systemen ist typischerweise eine Zunahme der Rückvermischung bei steigender Reaktorlänge zu beobachten. Ein Grund für die verringerte Rückvermischung könnte eine Zunahme der Konvektion in den Flüssigkeitstropfen sein. Durch Verlängerung der Verweilzeitstrecke steht mehr Zeit zur Ausbildung der inneren Zirkulation zur Verfügung. Es ist aus der Literatur bekannt, dass die inneren Zirkulationen in Flüssigkeitstropfen die Rückvermischung verringern^[40].

Es lässt sich damit zusammenfassen, dass mit Hilfe von Verweilzeitmessungen die Abhängigkeit des Verweilzeitverhaltens vom O_2/RL -Verhältnis, dem Volumenstrom und dem Lösungsmittel bestimmt werden konnte. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass es bei Verringerung des O_2/RL -Verhältnisses von 10,25 auf 0,5 zu einer Veränderung der Strömungsverhältnisse kommt. Auf Grundlage einer Modellanpassung war es möglich für alle untersuchten Bedingungen die Bodensteinzahl zu bestimmen. Die Resultate dieses Vorgehens untermauern die Annahme, dass es durch das Verändern des O_2/RL -Verhältnisses zu einer Änderung der Strömungsverhältnisse kommt. Die Rückvermischung am Reaktorausgang ist bei Verwendung geringer Volumenströme und einem O_2/RL -Verhältnis von 0,5 am geringsten und nimmt zusätzlich mit steigender Anzahl an Modulen ab.

4.4.4.7 Perfluorhexan als Sauerstoffträger

Wie bereits ausgeführt wurde, ist das Fördern des Sauerstoffs mit Schwierigkeiten verbunden (s. Abschnitt 4.2.2.3 und auch 4.4.4.6). Aus diesem Grund wurde nach einer alternativen Möglichkeit zur Bereitstellung des Sauerstoffs gesucht.

Perfluorierte Lösungsmittel haben die Eigenschaft, sehr große Mengen an Sauerstoff lösen zu können. Deshalb sollte in weiteren Arbeiten untersucht werden, ob es möglich ist, den Sauerstoff nicht über die Gasphase, sondern über ein perfluoriertes Lösungsmittel für die Reaktion zur Verfügung zu stellen. Als Lösungsmittel wurde dabei Perfluorhexan gewählt, da es eine sehr hohe Sauerstofflöslichkeit von 55 mL O_2 pro 100 mL Perfluorhexan aufweist^[89-91]. In der Literatur wurde bereits gezeigt, dass Photooxidationen erfolgreich in perfluorierten Lösungsmitteln durchgeführt werden können^[92].

Das Perfluorhexan wurde vor den Versuchen bei -78°C mit Sauerstoff gesättigt. Aufgrund des hohen Dampfdrucks von 29,28 kPa bei 25°C war es notwendig, die Temperatur beim Einleiten zu erniedrigen, damit das Lösungsmittel nicht zu schnell ausgetragen wurde. Für die Umsetzungen konnten sechs in Reihe geschaltete Module mit je einer OLED verwendet werden. Die Reaktionslösung und das Perfluorhexan wurden am Reaktorausgang aufgefangen. Da sich beide Flüssigkeiten nicht mischen, war eine einfache Trennung der beiden Phasen möglich. Das Perfluorhexan konnte so erneut eingesetzt werden. Um den Einfluss der Rückführung auf die Umsätze einschätzen zu können, wurde die Löslichkeit der Edukte und Produkte im Perfluorhexan bestimmt. Es stellte sich heraus, dass bei Vermischung der Reaktionslösung mit der gleichen Menge an Perfluorhexan weniger als 10 % der Edukte und Produkte in die Perfluorhexan-Phase übergehen. Bei einer Rezyklierung der Sauerstoffträger-Phase kann davon ausgegangen werden, dass sich die Konzentrationen der Stoffe im Lösungsgleichgewicht befinden. Die Löslichkeit der Stoffe in der Perfluorhexan-Phase sollte deshalb keinen Einfluss auf die Ergebnisse haben. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass sich der Sensibilisator Bengalrosa nicht im Perfluorhexan löst. Die Reaktion läuft deshalb nur in der Methanol-Phase ab.

$\dot{V}/(\text{mL}/\text{min})$	$r_{\text{O}_2}/\text{RL}/1$	U/%
0,50	0,5:1	26,0
3,25	0,5:1	15,1
6,00	0,5:1	47,9
0,50	1,5:1	39,0
3,25	1,5:1	17,6
6,00	1,5:1	29,6

Tabelle 4.8: Ergebnisse der Versuche mit Perfluorhexan als Sauerstoffträger.

Durch den hohen Dampfdruck und die große Menge an gelöstem Sauerstoff gast die Flüssigkeit sehr schnell aus. Da die Befüllung der Spritzenpumpen über den erzeugten Unterdruck in den Spritzen realisiert wird, führte dies zu einem Ausgasen während des Füllvorgangs. Um diesem Effekt entgegen zu wirken, wurden die Spritzen sehr langsam befüllt ($\dot{V} \leq 0,5 \text{ mL}/\text{min}$), wodurch sich die Versuchszeiten stark verlängerten. Ein weiteres Problem stellte die Inkompatibilität des Perfluorhexans mit den Dichtungen der 3-Wege-Ventile der Pumpe dar. Das Lösungsmittel bewirkte, dass die Dichtungen zerstört wurden und die Dichtheit der Ventile nicht mehr gewährleistet war. Aus diesem Grund wurden statt der automatischen 3-Wege-Ventile der Pumpe manuelle 3-Wege-Hähne eingesetzt.

Trotz dieser Probleme war es möglich, einige Versuche erfolgreich durchzuführen. Die Betriebsbedingungen wurden so angepasst, dass die Konzentration des Sauerstoffs im perfluorierten Lösungsmittel berücksichtigt wurde. Außerdem wurden niedrigere O_2/RL -Verhältnisse gewählt, um den Bedarf an Sauerstoffträger zu begrenzen. Aufgrund der Materialprobleme konnte allerdings nur eine geringe Anzahl an Versuchen durchgeführt werden. Auf Wiederholungsversuche wurde aus diesem Grund auch verzichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Wegen der geringen Anzahl an Versuchen soll auf eine zu weitgehende Interpretation der Resultate verzichtet werden. Insgesamt kann aber festgehalten werden, dass perfluorierte Lösungsmittel als Sauerstoffträger eingesetzt werden können. Abhängig von den Betriebsbedingungen werden auch relativ hohe Umsätze erzielt. Bei Verwendung eines Gesamtvolumenstroms von 6 mL/min und einem O_2/RL -Verhältnis von 0,5 werden sogar knapp 96 % des theoretisch möglichen Umsatzes erreicht. Allerdings fällt auf, dass die Umsätze bei einem Volumenstrom von 3,25 mL/min niedriger sind als bei einem Volumenstrom von 6 mL/min. Dies gilt für beide untersuchte O_2/RL -Verhältnisse. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung ist die Wechselwirkung zwischen Verweilzeit und Stofftransport. Während bei einem kleinen Volumenstrom eine lange Verweilzeit gewährleistet ist, sind die Zirkulationen im Inneren der Tropfen weniger ausgeprägt. Dies kann zu einer Stofftransportlimitierung des gelösten Sauerstoffs führen. Bei Verwendung eines hohen Volumenstroms ist die Situation genau umgekehrt. Es ist damit möglich, dass bei einem Volumenstrom von 3,25 mL/min der innere Stofftransport in den Tropfen noch zu gering ist, um einen ausreichend schnellen Stofftransport sicher zustellen. Auf der anderen Seite reicht die Reaktionszeit nicht für einen hohen Umsatz aus.

Damit lässt sich zusammenfassen, dass perfluorierte Lösungsmittel als Sauerstoffträger für Photooxygenierungen geeignet sind. Bei weiteren Versuchen sollte allerdings ein Lösungsmittel mit niedrigerem Dampfdruck genutzt werden. Perfluordecalin würde sich hierfür beispielsweise anbieten. Zusätzlich sollte das Fördersystem für das perfluorierte Lösungsmittel überdacht werden. Eine Förderung durch einen erhöhten Druck im Vorlagebehälter würde das Problem des Ausgasens beim Aufziehen der Spritzen umgehen. Eine Steuerung des Volumenstroms könnte mit Massenflussreglern gewährleistet werden. Mit einem derartigen System wäre es dann möglich zu untersuchen, wie sich unterschiedliche Betriebsbedingungen auf den Stofftransport, die Verweilzeit und damit auf die Makrokinetik auswirken.

4.4.4.8 Diskussion

Anhand der Ergebnisse lässt sich nachweisen, dass der Photonenstrom der limitierende Faktor ist. Mit der Verwendung zusätzlicher OLEDS steigt die umgesetzte Konzentration. Gleiches gilt bei Verwendung einer Wolframlampe anstatt der OLEDS. Hervorzuheben ist weiterhin der Einfluss der Reflexion auf die umgesetzte Konzentration, der abhängig von den Betriebsparametern sehr große Auswirkungen haben kann.

Der modulare Ansatz des Photoreaktors ermöglicht eine einfache Anpassung des Reaktorvolumens und damit der Verweilzeit. Die Verlängerung der Verweilzeit durch die Verwendung zusätzlicher Module bewirkt erwartungsgemäß eine Zunahme der umgesetzte Konzentration des α -Terpinens.

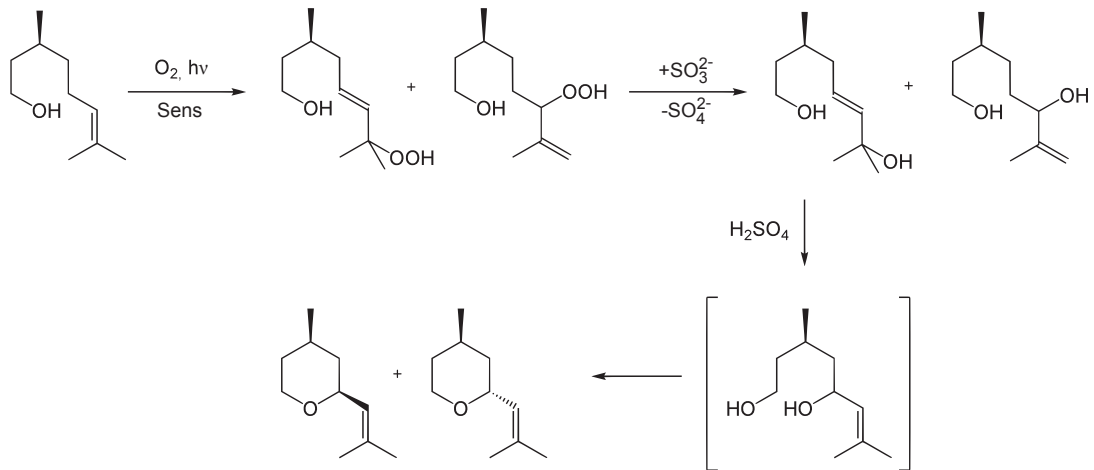
Mit der Bestimmung des Verweilzeitverhaltens bei einer unterschiedlichen Anzahl an Modulen und verschiedenen Lösungsmitteln ist der Grundstein für eine Bilanzierung des Reaktors gelegt. Zusätzlich kann mit der Anpassung eines Dispersionsmodells an die Messwerte der Grad der Rückvermischung im Reaktor beurteilt werden. So konnte nachgewiesen werden, dass sich die Strömungsverhältnisse bei Verringerung des O_2/RL -Verhältnisses von 10,25 auf 0,5 verändern. Die Strömung geht von einem *Annular-Flow* in einen *TAYLOR-Flow* über.

Weiterhin war es möglich zu demonstrieren, dass Perfluorhexan als alternatives Trägerfluid für den benötigten Sauerstoff bei Photooxygenierungen eingesetzt werden kann.

4.4.5 Alternative Edukte

4.4.5.1 Synthese von Rosenoxid

Rosenoxid ist ein industriell wichtiger Duftstoff, der über eine SCHENCK-En-Reaktion zugänglich ist^[16]. Bei der technischen Herstellung wird in der ersten Stufe (-)-Citronellol mit 1O_2 unter Photosensibilisation umgesetzt. Die entstehenden isomeren Hydroperoxide werden in der nächsten Stufe mit $NaSO_3$ reduziert und es entstehen die korrespondierenden Allylalkohole. Durch Umsetzung mit H_2SO_4 wird zunächst das Umlagerungsprodukt erhalten und anschließend durch Dehydratisierung das (-)-Rosenoxid (s. Schema 4.1). Alternativ zur photochemischen 1O_2 Erzeugung kann auch der thermische Weg genutzt werden^[93].



Schema 4.1: Industrielle Syntheseroute von (-)-Rosenoxid ausgehend vom Citronellol.

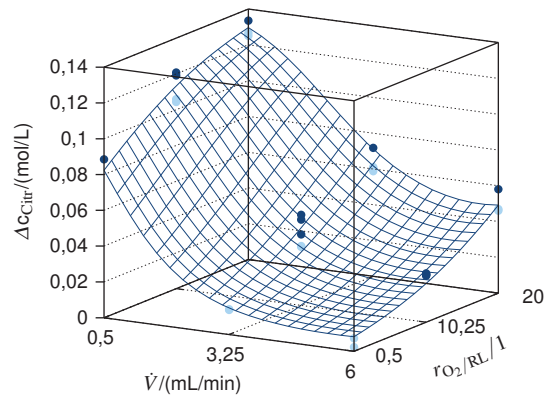


Abbildung 4.37: Umgesetzte Konzentrationen des Citronellols in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen.

Für die Versuche konnten sechs Module mit je einer OLED eingesetzt werden. Um die Vergleichbarkeit zu den bisher durchgeführten Reaktionen zu gewährleisten, wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie bei der Ascaridol-Synthese gewählt. Die Konzentration des Citronellols wurde auf 0,14 mol/L eingestellt und Bengalrosa als Sensibilisator verwendet. Die Analytik wurde wie bei der Ascaridol-Synthese mittels Gaschromatographie durchgeführt. Die Ergebnisse für zwei voneinander unabhängige Messreihen sind in Abbildung 4.37 dargestellt.

Die abgebildete Hyperfläche ist mit folgender Gleichung berechenbar:

$$\begin{aligned} \text{logit}(\Delta c) = & +0,955 - 1,364 \cdot \dot{V} \\ & + 0,111 \cdot r_{O_2/RL} + 0,122 \cdot \dot{V}^2. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Verglichen mit den Ergebnissen für die Herstellung von Ascaridol wird bei der Umsetzung von Citronellol im Allgemeinen eine geringere Menge an Edukt umgesetzt (vgl. mit Abschnitt 4.4.4.5: Abb. 4.27 und Gleichung. 4.16). Da die Reaktionsbedingungen bei beiden Reaktionen gleich waren, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der eigentlichen En-Reaktion geringer ist als die der [4+2]-Cycloaddition bei der Ascaridol-Synthese.

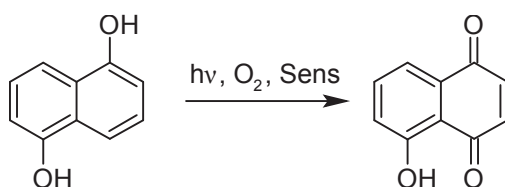
Es ist damit gelungen auch Citronellol unter Verwendung von OLEDs umzusetzen. Hervorzuheben ist vor allem der kontinuierliche Betrieb. Es erscheint leicht realisierbar, die Folgeschritte bis hin zum Rosenoxid in einem einzigen System durchzuführen. Dazu ist es lediglich notwendig, zwei zusätzliche Mischer und Verweilzeitstrecken an den Photoreaktor zu koppeln.

4.4.5.2 Umsetzung von 1,5-Dihydroxynaphthalin

Ausgehend von Naphthochinon-Derivaten ist eine Reihe von biologisch aktiven chinoiden Verbindungen zugänglich^[94;95]. Für diese Klasse an Substanzen stellt 5-Hydroxy-4-Naphthochinon (Juglon) das Grundbauelement dar. Juglon kann unter anderem photosensibilisiert aus 1,5-Dihydroxynaphthalin Singulett-Sauerstoff hergestellt werden (Schema 4.2)^[96].

Da auch bei dieser Reaktion $^1\text{O}_2$ in ein organisches Grundgerüst eingeführt wird, lag es nah auch diese Reaktion in die Untersuchungen einzubeziehen. Wie bei der Umsetzung des Citronellols wurden wieder 6 Reaktormodule mit je einer OLED eingesetzt. Die Konzentration des 1,5-Dihydroxynaphthalin konnte allerdings nicht auf 0,14 mol/L wie bei den anderen Substraten eingestellt werden, da die Löslichkeit des Naphthalins nur bei 0,12 mol/L lag. Das Naphthalin färbte die Reaktionslösung braun-schwarz. Um einen Einfluss auf die Absorption auszuschließen, wurde das UV/VIS-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen (s. Abb. 4.38). Es ist zu erkennen, dass sich die Form des Spektrums nur sehr gering verändert. Nur bei einer Wellenlänge von rund 390 nm ist ein zusätzlicher Peak zu beobachten. Die Umsätze konnten erneut mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.38 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die umgesetzten Konzentrationen des Eduktes im Vergleich zu den beiden bisher untersuchten Substanzen deutlich niedriger sind. So werden maximal 0,02 mol/L umgesetzt. Dies entspricht etwa 14 % Umsatz. Die Resultate zeigen keine signifikante Abhängigkeit vom Volumenstrom. Allein eine Abhängigkeit vom O_2/RL -Verhältnis wird beobachtet. Dies steht im Kontrast zu den Ergebnissen der anderen Substrate, bei denen eine Abhängigkeit vom Volumenstrom beobachtet wird. Es ist damit sehr wahrscheinlich, dass sich der limitierende Schritt verändert hat.



Schema 4.2: Synthese von Juglon.

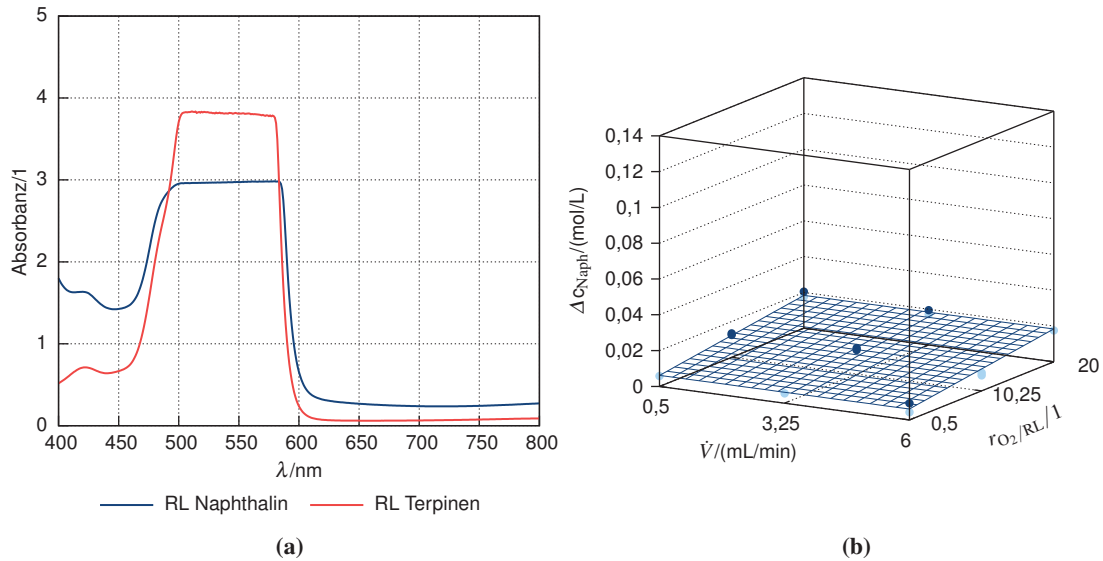


Abbildung 4.38: (a) UV/VIS-Spektrum der Reaktionslösung mit Terpinen und Naphthalin und (b) umgesetzte Konzentration von Naphthalin in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen.

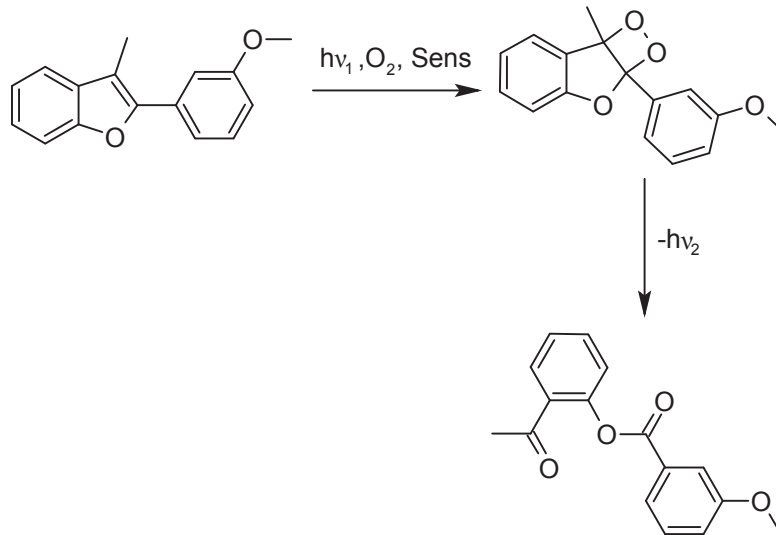
4.4.5.3 Umsetzung von 2-(3-Methoxyphenyl)-3-Methyl-1-Benzofuran

1,2-Dioxetane sind heterocyclische Peroxide, die beim Zerfall Licht emittieren können. Eine solche Chemielumineszenz ist beispielsweise die Ursache für das Leuchten von Glühwürmchen. 1,2-Dioxetane sind synthetisch durch eine [2+2]-Cycloaddition mit $^1\text{O}_2$ zugänglich und können in der Diagnostik als Lumineszenzmarker eingesetzt werden^[97].

Aus diesem Grund erschien es sinnvoll, auch die Synthese dieser Stoffklasse mit Hilfe von OLEDs zu untersuchen. Durch die kompakten Abmessungen des Reaktors ergibt sich die Möglichkeit die Substanzen bei Bedarf vor Ort herzustellen. Dies ist aufgrund der teils geringen Lebensdauern der Dioxetane von entscheidendem Vorteil.

Die Untersuchungen erfolgten am Beispiel der Umsetzung von 2-(3-Methoxyphenyl)-3-Methyl-1-Benzofuran mit $^1\text{O}_2$. Der Singulett-Sauerstoff addiert sich hierbei in einer [2+2]-Cycloaddition an die Doppelbindung des Furanrings. Bei Temperaturerhöhung zerfällt das entstandene Peroxid unter Ringöffnung und Emission von Licht (s. Schema 4.3).

Für die Reaktion wurden 3,03 mmol des Benzofurans in 25 mL Methanol aufgenommen. Dies ergibt eine Konzentration von 0,12 mol/L. Nach ersten Vorversuchen stellte sich heraus, dass die Umsätze auch bei einem hohen O_2/RL -Verhältnis relativ gering waren. So betrug der Umsatz bei Verwendung von 6 Reaktormodulen, einem Gesamtvolumenstrom von 0,5 mL/min und einem O_2/RL -Verhältnis von 10,25 lediglich rund 13 %. Bei Umsetzung von Terpinen unter denselben Bedingungen konnte hingegen Vollumsatz erzielt werden. Aus diesem Grund wurde die Anlage im Kreislauf betrieben, wodurch die absolute Verweilzeit erhöht werden konnte. Um auch eine hohe Auslastung des Reaktors zu gewährleisten, wurde ein O_2/RL -Verhältnis von 1 eingestellt.



Schema 4.3: Reaktionsschema der Umsetzung von 2-(3-Methoxyphenyl)-3-Methyl-1-Benzofuran mit 1O_2 und anschließende Zerfallsreaktion.

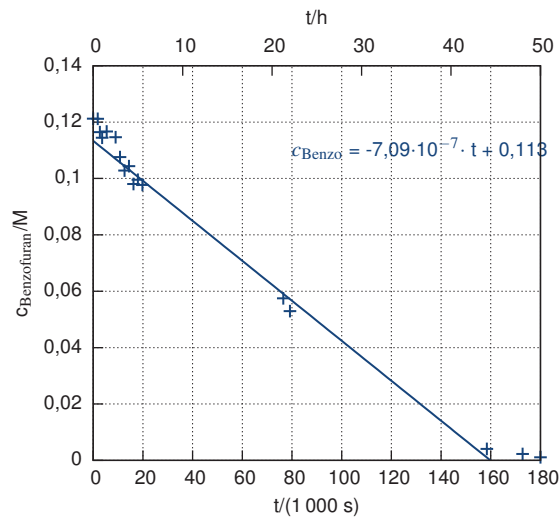


Abbildung 4.39: Konzentrations-Zeitdiagramm der Umsetzung von 2-(3-Methoxyphenyl)-3-Methyl-1-Benzofuran mit 1O_2 .

Dies ergibt ein auf die Volumenströme bezogenes O_2/RL -Verhältnis von 2,7. Durch diese Betriebsbedingungen konnte auch sicher gestellt werden, dass eine große Projektionsfläche der Reaktionslösung bereit gestellt wird. Um eine Abreaktion im Auffangbehälter zu unterbinden, wurde dieser in Alufolie eingewickelt und damit eine Bestrahlung durch Umgebungslicht unterbunden. Die Ergebnisse sind in [Abbildung 4.39](#) dargestellt.

Zu Beginn der Durchführung ist ein starkes Schwanken der Messwerte zu beobachten. Dies ist auf das geringe Gesamtvolumen der Reaktionslösung zurückzuführen. Hierdurch kam es in periodischen Abständen zu einem Trockenlaufen des Auffangbehälters und damit zu Gas in den

Spritzen. Durch geringfügiges Verdünnen der Reaktionslösung auf ein Gesamtvolumen von etwa 30 mL konnte ein stabiler Betrieb ohne Trockenlaufen gewährleistet werden.

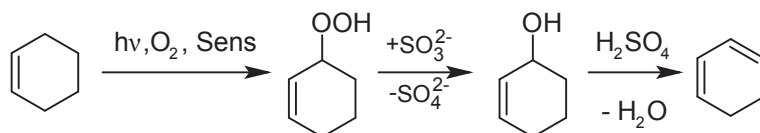
Aus den Messungen geht erneut hervor, dass eine Makrokinetik 0. Ordnung vorliegt (bezogen auf α -Terpinen). Durch lineare Regression konnte eine (Makro-)Geschwindigkeitskonstante von etwa $7,1 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass auch [2+2]-Cycloadditionen mit Hilfe von OLEDs in dem entwickelten Photoreaktor durchgeführt werden können. Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit (etwa eine Größenordnung) bedingt allerdings, dass im Vergleich zu den Terpinenumsetzungen eine längere Verweilzeit benötigt wird (siehe hierzu auch Abschnitt 4.4.6.1).

4.4.5.4 Umsetzung von Cyclohexen

Cyclohexen kann mit $^1\text{O}_2$ in einer SCHENCK-En-Reaktion zum entsprechenden Hydroperoxid umgesetzt werden^[98]. Nach Reduktion und anschließender Dehydratisierung ist über diesen Weg 1,3-Cyclohexadien zugänglich (s. Schema 4.4).

Die Versuche wurden wieder in der selben Art und Weise wie für die anderen Substrate durchgeführt. Die Analytik erfolgte mit Hilfe eines Gaschromatographen. Die Ergebnisse zeigten allerdings keinen Umsatz. Die Konzentration des Eduktes war unabhängig von den Betriebsbedingungen konstant. Dieses Verhalten ist nicht plausibel, da diese Syntheseroute mehrfach in der Literatur beschrieben ist. Möglicherweise eignet sich die verwendete GC-Methode nicht zur Analyse der Substanzen. Da dieses Reaktionssystem nicht im Hauptfokus der Untersuchungen stand, wurde auf eine weitere Untersuchung der Ursache für diese Beobachtungen verzichtet.



Schema 4.4: Umsetzung von Cyclohexen mit $^1\text{O}_2$ bis zum 1,3-Cyclohexadien.

4.4.5.5 Diskussion

Die Versuche belegen, dass die gegenwärtig verfügbaren OLEDs für die Durchführung aller mit Singulett-Sauerstoff zugänglichen Reaktionspfade geeignet sind. Auch der Zugang zu industriell interessanten Substanzen ist möglich. Insbesondere für die bedarfsabhängige Produktion vor Ort erscheint das modulare Reaktorkonzept mit Beleuchtung durch OLEDs interessant. Eine entsprechende Automatisierung dieses kontinuierlichen Systems ermöglicht eine Reduzierung des personellen Aufwands. Zusätzlich kann der benötigte Platzbedarf der Anlage aufgrund der kompakten Abmessungen der Module verringert werden.

4.4.6 Ganzheitliche Bewertung der Effizienz des Photoneneintrags

4.4.6.1 Kinetik

Mit Hilfe der bestimmten Verweilzeiten ist es möglich, die makroskopischen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion zu bestimmen. Durch einen Vergleich mit korrespondierenden Ergebnissen für eine Umsetzung im Rundkolben ist es möglich, die Effizienz des Photoneneintrags in die Reaktionslösung zu beurteilen.

Wird angenommen, dass die Reaktion des Singulett-Sauerstoffs mit dem Substrat ein Elementarschritt ist (s. Abb. 2.6), so kann dieser Schritt mit einem Zeitgesetz zweiter Ordnung abgebildet werden^[67]:



$$-\frac{d[\text{Terp}]}{dt} = k \cdot [\text{Terp}] \cdot [{}^1\text{O}_2]_{\text{ggw}}. \quad (4.30)$$

Für die Konzentration des ${}^1\text{O}_2$ ist hierbei die Gleichgewichtskonzentration zu verwenden, da dieser erst durch die vorgelagerte Photosensibilisierung erzeugt werden muss. Sofern diese Reaktion nicht durch die Konzentration eines Eduktes limitiert ist, sollte eine entsprechende Abhängigkeit der Terpinen-Konzentration von der Reaktionszeit beobachtet werden. In der Literatur wird für die Umsetzung von Terpinen mit Singulett-Sauerstoff eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 3,2 \cdot 10^7 \text{ L/mol/s}$ angegeben^[67]. Die eigentliche Addition des ${}^1\text{O}_2$ an das Terpinen ist demnach eine sehr schnelle Reaktion.

Für die Vergleichsexperimente in einem Rundkolben erfolgte die Beleuchtung zum einen mit einer Wolframlampe und zum anderen mit drei OLEDs, die um den Rundkolben angebracht waren. Der Abstand der Wolframlampe zum Rundkolben betrug bei den Versuchen 10 bzw. 15 cm. Die OLEDs wurden in minimalem Abstand zum Rundkolben positioniert. Die Versuchsaufbauten sind in Abbildung 4.40 veranschaulicht. Der Sauerstoff wurde durch eine Fritte in die Lösung eingeblasen. Durch starkes Rühren sollte eine ausreichende Kontaktfläche zwischen der Gasphase und der Flüssigphase sicher gestellt werden. Der Austrag des Lösungsmittels durch die Gaseinleitung und die Verdunstung sollte durch einen Rückflusskühler verringert werden. Da dieser Vorgang allerdings nicht vollständig unterbunden werden konnte, wurde in regelmäßigen Abständen das Lösungsmittel nachgefüllt. Zu unterschiedlichen Zeitpunkten erfolgten Konzentrationsbestimmungen.

Die Ergebnisse für die einzelnen Versuche mit dem Rundkolben sind in Abbildung 4.41a graphisch dargestellt. Zunächst ist auffällig, dass bei allen Versuchen lineare Zusammenhänge erhalten werden, d.h. bezüglich der Terpinenkonzentration wurde immer eine Reaktionskinetik 0. Ordnung gefunden. Die Geschwindigkeitskonstante (Anstieg der Regressionsgleichung) ist hierbei stark von der Positionierung der Lichtquellen abhängig. So wurde bei den ersten Versuchen mit der Wolframlampe (Versuch Wolframlampe 1) die Lichtquelle zunächst in einem Abstand von

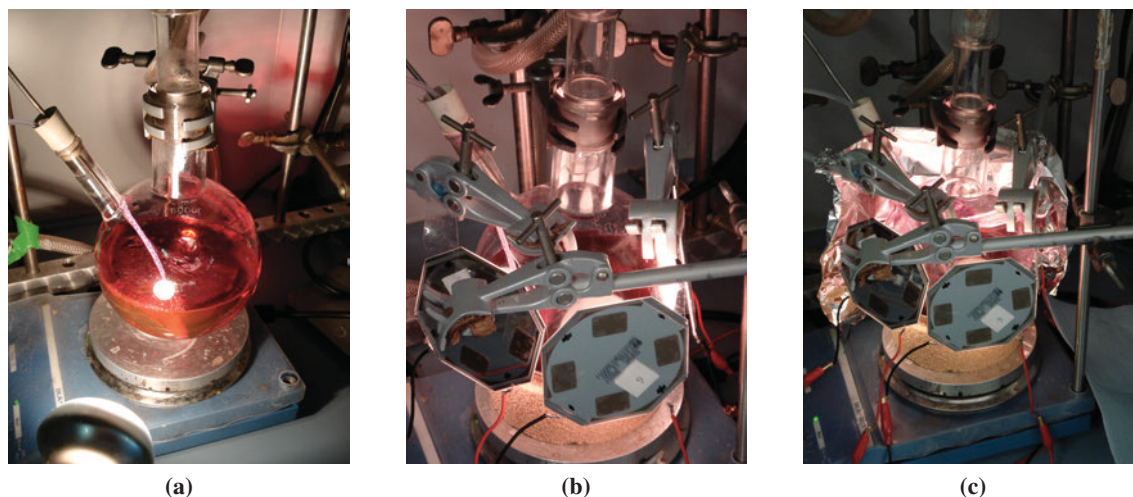


Abbildung 4.40: Versuchsaufbau zur Synthese von Ascaridol in einem Kolben. (a) Wolframlampe; (b) drei OLEDs; (c) drei OLEDs mit zusätzlich angebrachter Alufolie zur Reflexion.

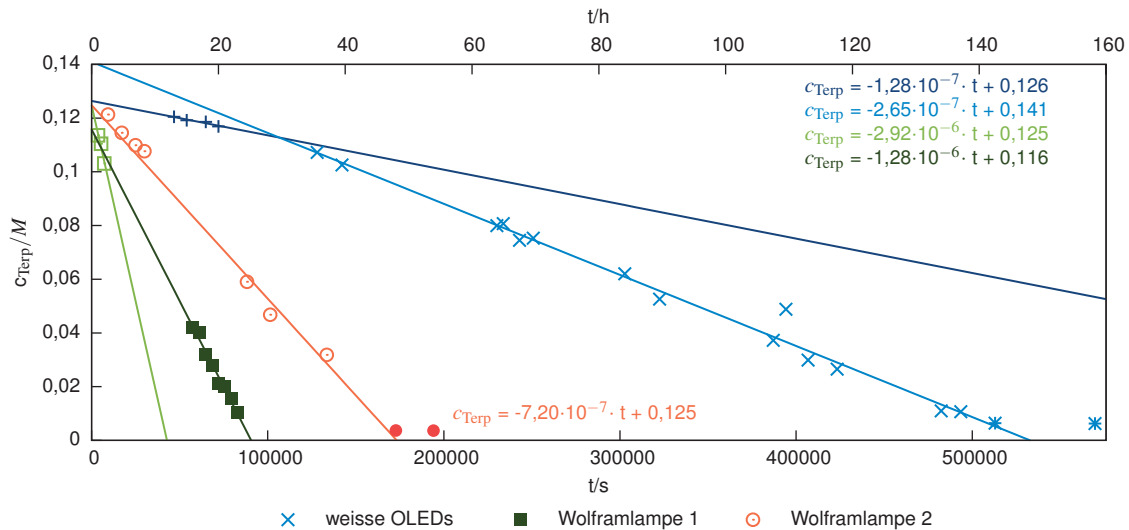
10 cm zum Rundkolben platziert. Durch die Wärmestrahlung der Wolframlampe erwärmte sich die Reaktionslösung auf etwa 37 °C. Hierdurch nahm der Austrag des Lösungsmittels stark zu. Aus diesem Grund wurde der Abstand zwischen der Lampe und dem Rundkolben nach dem dritten Messpunkt auf 15 cm vergrößert. Diese Veränderung ist deutlich zu erkennen. Die Geschwindigkeitskonstante verringert sich auf rund 44 % des vorhergehenden Wertes. Beim zweiten Versuch mit der Wolframlampe, bei dem der Versuchsaufbau neu aufgebaut wurde, wird eine noch geringere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, obwohl die Lampe wieder in einem Abstand von 15 cm platziert wurde. Vermutlich ist die Ursache für diese Beobachtung eine geringfügig unterschiedliche Ausrichtung, wodurch der Photonenstrom in der Reaktionslösung beeinflusst wird.

Erwartungsgemäß wird bei Verwendung von 3 OLEDs eine noch geringere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Für die ersten 4 Messpunkte liegt die Reaktionsgeschwindigkeit bei etwa 17 % der Reaktionsgeschwindigkeit des 2. Versuches mit der Wolframlampe. Aus diesem Grund wurde versucht die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern, indem hinter dem Rundkolben Alufolie als Reflektor angebracht wurde (s. Abb. 4.40). Der Effekt des Umbaus ist in der veränderten Steigung der Messwerte gut nachvollziehbar. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte durch diese Maßnahme auf rund 200 % des Ausgangswertes (etwa $2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) gesteigert werden.

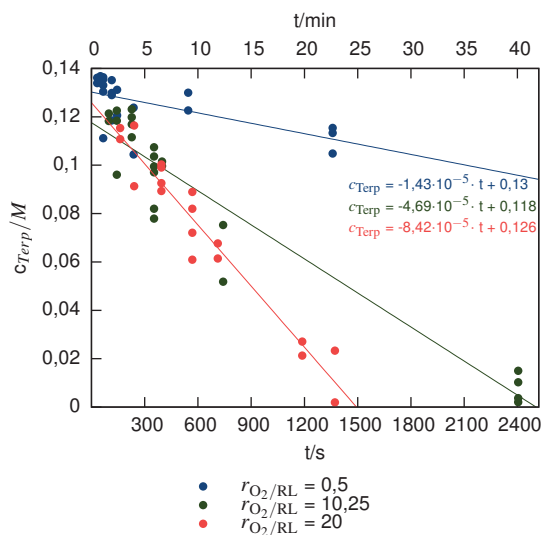
In Abbildung 4.41b sind die Ergebnisse für den Photomikroreaktor dargestellt. Bei diesen Versuchen kamen 3 Module zum Einsatz, in denen jeweils eine OLED installiert war. Es ist zu erkennen, dass der Anstieg m vom O_2/RL -Verhältnis abhängt. Wird ein hohes O_2/RL -Verhältnis eingestellt, so ist der Anstieg steiler, als bei einem niedrigen. Die Reaktion kann durch diesen Betriebsparameter von $3,33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ auf $8,42 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ beschleunigt werden.

Die Verwendung einer Wolframlampe mit dem Photomikroreaktor wurde bereits in Abschnitt 4.4.4.2 diskutiert. Auch diese Werte lassen sich aus kinetischer Sicht interpretieren. Dazu sind die

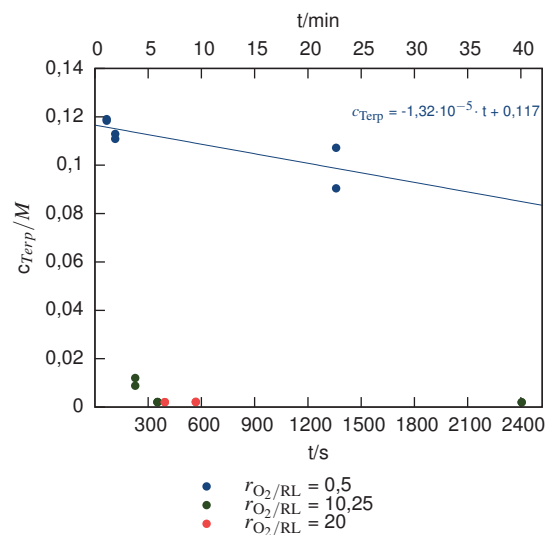
4.4. REAKTIONSTECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT OREBEOS CDW-031 OLEDS



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.41: (a) Konzentrations-Zeit-Diagramm für unterschiedliche Versuche im Rundkolben. (b) Konzentrations-Zeit-Diagramm für unterschiedliche O_2/RL -Verhältnisse im Photomikroreaktor bei Verwendung von 3 Modulen mit je einer OLED pro Modul. (c) Konzentrations-Zeit-Diagramm für unterschiedliche O_2/RL -Verhältnisse im Photomikroreaktor bei Verwendung von 3 Modulen und Bestrahlung mit einer Wolframlampe.

Ergebnisse in Abbildung 4.41c dargestellt. Die Messungen bei hohen O_2/RL -Verhältnis können nicht für eine Auswertung der Kinetik genutzt werden, da diese durch die Konzentration des Terpinens limitiert sind und keine Daten zu kürzeren Verweilzeiten vorliegen. Aus diesem Grund soll die Auswertung auf ein O_2/RL -Verhältnis von 0,5 beschränkt werden. Bei diesen Betriebsbedingungen wird eine Kinetik 0. Ordnung mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ beobachtet.

Diese Ergebnisse legen nahe, dass bei allen Lichtquellen die Konzentration des $^1\text{O}_2$ die Reaktionsgeschwindigkeit limitiert. Unter der Annahme, dass die Konzentration des Terpinens deutlich größer als die Gleichgewichtskonzentration des $^1\text{O}_2$ ist, kann die Konzentration des Terpinens mit der Geschwindigkeitskonstante zu einer neuen Konstante k' zusammengefasst werden:

$$-\frac{d[\text{Terp}]}{dt} = k' \cdot [^1\text{O}_2]_{\text{ggw}}. \quad (4.31)$$

Durch Integration ergibt sich folgendes Zeitgesetz:

$$[\text{Terp}] = -\underbrace{k' \cdot [^1\text{O}_2]_{\text{ggw}}}_{k''} \cdot t + [\text{Terp}]_0. \quad (4.32)$$

Bei allen Versuchen kam eine Reaktionslösung mit der gleichen Zusammensetzung zum Einsatz. Eine Veränderung der vorgelagerten Prozesse (s. Abb. 2.6) kann damit ausgeschlossen werden. Aufgrund des konstanten Photonenstroms der Lichtquellen kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass die Gleichgewichtskonzentration des $^1\text{O}_2$ über den gesamten Untersuchungszeitraum gleich bleibt. Der Wert dieser Konzentration ist nur von der Anzahl der Photonen abhängig, die in der Reaktionslösung absorbiert werden. Die Gleichgewichtskonzentration des $^1\text{O}_2$ kann damit zusammen mit der Geschwindigkeitskonstante k' als eine Konstante k'' betrachtet werden. Die Makrokinetik ist damit Pseudo-0. Ordnung. Dieses Verhalten spiegelt sich in den Ergebnissen wieder.

Da die Geschwindigkeitskonstante k und die Ausgangskonzentration des Terpinens bekannt sind, kann die Gleichgewichtskonzentration des $^1\text{O}_2$ aus dem Anstieg m der Regressionsgleichungen, der der zusammengefassten Geschwindigkeitskonstante k'' entspricht, berechnet werden:

$$[^1\text{O}_2]_{\text{ggw}} = \frac{m}{k \cdot [\text{Terp}]} = \frac{k''}{k \cdot [\text{Terp}]}. \quad (4.33)$$

Die berechneten Gleichgewichtskonzentrationen für die unterschiedlichen Reaktoren, Betriebsbedingungen und Lichtquellen sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Es wird deutlich, dass die Anfangskonzentration des Terpinens mit 0,14 mol/L deutlich größer als die Gleichgewichtskonzentration des $^1\text{O}_2$ ist ($\leq 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$). Die zuvor gemachten Annahmen stellen damit in sehr guter Näherung dar.

Zusätzlich zur Abhängigkeit der Singulett-Sauerstoff Konzentration von der Art der Lichtquelle ist zu erkennen, dass auch die Position der Lichtquelle einen entscheidenden Einfluss hat. Ein Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Versuche bei Verwendung eines Rundkolbens und einer Wolframlampe veranschaulicht dies (siehe auch Abschnitt 4.4.4.2).

Besonders interessant ist ein Vergleich zwischen den Reaktortypen. Selbst bei einem O_2/RL -Verhältnis von 0,5, bei dem die niedrigste Gleichgewichtskonzentration des $^1\text{O}_2$ zu beobachten

4.4. REAKTIONSTECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT OREBEOS CDW-031 OLEDs

Reaktor	Lichtquelle	Batch	$r_{O_2/RL} = 0,5$	$r_{O_2/RL} = 10,25$	$r_{O_2/RL} = 20$
Rundkolben	W-Lampe 1	$2,8 \cdot 10^{-13}$	–	–	–
	W-Lampe 2	$1,6 \cdot 10^{-13}$	–	–	–
	OLEDs	$5,9 \cdot 10^{-14}$	–	–	–
Mikroreaktor	OLEDs	–	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$
Mikroreaktor	W-Lampe	–	$2,9 \cdot 10^{-12}$	–	–

Tabelle 4.9: Gleichgewichtskonzentration des 1O_2 in verschiedenen Reaktoren unter Verwendung unterschiedlicher Lichtquellen und Betriebsbedingungen (in mol/L).

ist, ist die Konzentration im Photomikroreaktor bei Verwendung der OLEDs um zwei Größenordnungen größer als im Rundkolben und Verwendung der OLEDs. Die Gleichgewichtskonzentration ist sogar größer als bei Verwendung der Wolframlampe zur Beleuchtung des Rundkolbens. Durch die Verwendung eines größeren O_2/RL -Verhältnisses nimmt die 1O_2 -Gleichgewichtskonzentration weiter zu. Damit muss der Anteil der absorbierten Photonen gestiegen sein, da alle anderen Parameter unverändert blieben. Dies ist auf die veränderten Strömungsverhältnisse und einer damit einhergehenden Vergrößerung der Absorptionsfläche zurückzuführen (siehe auch Abschnitt 4.2.2.3 und 4.4.4.6). Werden die Konzentrationen bei Verwendung des Photomikroreaktors mit OLEDs mit den Ergebnissen bei Verwendung des Photomikroreaktors mit einer Wolframlampe verglichen, so ist zu erkennen, dass sich diese Ergebnisse nur geringfügig unterscheiden. Der absorbierte Photonenstrom muss demnach gleich sein.

4.4.6.2 Photonenbilanz

Bilanzierungsansatz

Emission der OLEDs Zur Bewertung der Effizienz des entwickelten Reaktors soll im Folgenden eine Photonenbilanz aufgestellt werden. Mit diesen Berechnungen sollte es unter anderem möglich sein, Optimierungspotentiale der einzelnen Reaktorkomponenten zu identifizieren.

Als Ausgangspunkt für die Bilanzierung kann die gemessene Bestrahlungsstärke I_λ der OLEDs in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ genutzt werden (für Details zur Messung s. Abschnitt A.5):

$$I_\lambda = \frac{\Phi_{e,\lambda}}{A}. \quad (4.34)$$

Hierbei ist A die emittierende Fläche und $\Phi_{e,\lambda}$ die Strahlungsleistung bei einer bestimmten Wellenlänge λ . Die Strahlungsleistung (Strahlungsenergie Q pro Zeit t) ergibt sich aus dem Quantenstrom bei einer bestimmten Wellenlänge ϕ_λ , dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c :

$$\Phi_{e,\lambda} = \frac{dQ}{dt} = \phi_\lambda \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda}. \quad (4.35)$$

Der Quantenstrom ist als Anzahl der Quanten/Photonen N_{Pho} pro Zeiteinheit t definiert:

$$\phi_{\lambda} = \frac{dN_{\text{Pho}}}{dt}. \quad (4.36)$$

Durch Umstellen von Gleichung 4.34 und Einsetzen in Gleichung 4.35 kann der Quantenstrom pro Fläche ϕ_{λ}/A aus der Bestrahlungsstärke I_{λ} berechnet werden:

$$\frac{\phi_{\lambda}}{A} = \frac{I_{\lambda} \cdot \lambda}{h \cdot c}. \quad (4.37)$$

Aus dieser Größe ergibt sich die Stoffmenge der emittierten Photonen $n_{\text{Pho},\lambda}$ pro Fläche A und Zeit t bei einer bestimmten Wellenlänge wie folgt:

$$\frac{\dot{n}_{\text{Pho},\lambda}}{A} = \frac{dn_{\text{Pho},\lambda}}{dt} \cdot \frac{1}{A} = \frac{\phi_{\lambda}}{A} \cdot \frac{1}{N_A}. \quad (4.38)$$

N_A ist hierbei die Avogadro-Konstante. Mit der Emissionsfläche A_{OLED} der OLEDs kann nun der von den OLEDs emittierte Photonenstrom \dot{n}_{Pho} über den Wellenlängenbereich λ_0 bis λ_1 berechnet werden:

$$\dot{n}_{\text{Pho}} = \frac{A_{\text{OLED}}}{N_A} \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \frac{\phi_{\lambda}}{A} d\lambda. \quad (4.39)$$

Schnittmenge der Emissions- und Absorptionsfläche Aufgrund der Unterschiede zwischen der Projektionsfläche des verwendeten Verweilers und der Emissionsfläche der eingesetzten OLEDs wird nur ein Teil des emittierten Lichtes in die Reaktionslösung eingestrahlt. Um den chemischen Teil der Reaktion weiter bilanzieren zu können, muss im folgenden Schritt die Anzahl der Photonen bestimmt werden, die in die Reaktionslösung eingetragen werden. Der Wirkungsgrad der Emissionsfläche η_A ergibt sich somit aus dem Verhältnis der Projektionsfläche der Verweilzeitkanäle A_{Verw} und der Emissionsfläche der OLEDs A_{OLED} :

$$\eta_A = \frac{A_{\text{Verw}}}{A_{\text{OLED}}}. \quad (4.40)$$

Damit lässt sich der in der Reaktionslösung verfügbare Photonenstrom $\dot{n}_{\text{Pho},A}$ mit folgender Gleichung berechnen:

$$\dot{n}_{\text{Pho},A} = \frac{A_{\text{OLED}} \cdot \eta_A}{N_A} \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \frac{\phi_{\lambda}}{A} d\lambda \quad (4.41)$$

$$= \frac{A_{\text{Verw}}}{N_A} \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \frac{\phi_{\lambda}}{A} d\lambda. \quad (4.42)$$

Schnittmenge der Emissions- und Absorptionsspektren Da das Absorptionsspektrum des Sensibilisators nicht genau mit dem Emissionsspektrum des Emitters übereinstimmt, ist es im

nächsten Schritt notwendig, den in die Reaktionslösung eingetragenen Photonenstrom um die Anzahl der nicht absorbierten Photonen zu korrigieren. Dazu kann der Anteil der absorbierten Photonen bei einer bestimmten Wellenlänge aus dem Absorptionsspektrum berechnet werden. Aufgrund der sehr hohen Sensibilisatorkonzentration in der Reaktionslösung gilt das LAMBERT-BEERsche Gesetz für die untersuchten Lösungen nicht. Es ist deshalb notwendig, die Absorption der Lösung experimentell zu bestimmen.

Der Anteil der nicht absorbierten Photonen kann aus der Definition der Extinktion bei einer bestimmten Wellenlänge E_λ abgeleitet werden:

$$E_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0}, \quad (4.43)$$

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-E_\lambda}. \quad (4.44)$$

Da gilt, dass die Summe aus absorbiertem Anteil und nicht absorbiertem Anteil 1 ergeben muss, lässt sich der Anteil der bei einer bestimmten Wellenlänge absorbierten Photonen $\eta_{Abs,\lambda}$ wie folgt berechnen:

$$\eta_{Abs,\lambda} = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - 10^{-E_\lambda}. \quad (4.45)$$

Somit lässt sich der tatsächlich absorbierte Photonenstrom $\dot{n}_{\Sigma,RL,abs}$ durch Kombination von Gleichung 4.45 und Gleichung 4.42 erhalten:

$$\dot{n}_{Pho,A,Abs} = \frac{A_{Verw}}{N_A} \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \frac{\phi_\lambda}{A} \cdot \eta_{Abs,\lambda} d\lambda \quad (4.46)$$

$$= \frac{A_{Verw}}{N_A} \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \frac{\phi_\lambda}{A} \cdot (1 - 10^{-E_\lambda}) d\lambda. \quad (4.47)$$

Quantenausbeute Nicht jedes Photon induziert eine chemische Reaktion. Aus diesem Grund ist es für die Bilanzierung notwendig, dass der absorbierte Photonenstrom mit der Quantenausbeute ϕ_{Quant} korrigiert wird:

$$\dot{n}_{Pho,A,Abs,Quant} = \frac{A_{Verw}}{N_A} \cdot \phi_{Quant} \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \frac{\phi_\lambda}{A} \cdot \eta_{Abs,\lambda} d\lambda. \quad (4.48)$$

Umgesetzter Stoffmengenstrom Als Ausgangspunkt der Bilanzierung der stofflichen Seite wurde die umgesetzte Konzentration von Terpinen gewählt. Dieses Vorgehen ermöglicht es, den direkten Bezug zu den physikalischen/verfahrenstechnischen Parametern zu ziehen, da Selektivitäten der Reaktion nicht einbezogen werden müssen. Bei der Reaktion wurden keine Nebenreaktionen beobachtet und auch in der Literatur sind keine entsprechenden Beobachtungen beschrieben. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass jedes Photon, das vom Sensibilisator absorbiert wird mit der entsprechenden Quantenausbeute ein 1O_2 -Molekül generiert und dieses quantitativ mit Terpinen reagiert. Diese Annahme wird auch durch die Untersuchungen des Einflusses der

Terpinenkonzentration verstärkt (s. Abschnitt 4.4.3.1), bei denen kein Zusammenhang der Ergebnisse mit der Anfangskonzentration des Terpinens gefunden wurde. Der Stoffmengenstrom des umgesetzten Terpinens ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\dot{n}_{Terp} = \dot{V} \cdot \Delta c_{Terp}. \quad (4.49)$$

Reflexion Der Einfluss der Reflexion auf die umgesetzte Konzentration des Eduktes wurde bereits im Abschnitt 4.4.4.3 experimentell untersucht. Anhand der Untersuchungen konnte bei Verwendung von 3 Modulen eine umgesetzte Konzentration an Terpinen von $\Delta c_{Refl} = 0,0091$ mol/L der Reflexion zugeschrieben werden. Bei den durchgeführten Versuchen wurden drei identische Module verwendet. Deshalb kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass der Anteil des zusätzlichen Umsatzes, den jedes Modul verursacht, gleich ist. Damit ergibt sich pro Modul eine durch Reflexion verursachte umgesetzte Konzentration von $\Delta c_{Refl} = 0,003$ mol/L.

Mit diesen Informationen kann die Reflexion mit in die Bilanz einbezogen werden. Dazu muss die durch Reflexion umgesetzte Konzentration von Terpinen von der insgesamt umgesetzten Konzentration abgezogen werden. Dementsprechend muss Gleichung 4.49 entsprechend korrigiert werden. Mit der Anzahl der Module N_{Module} ergibt sich somit folgender Zusammenhang:

$$\dot{n}_{Terp-Ref} = \dot{V} \cdot (\Delta c_{Terp} - \Delta c_{Refl} \cdot N_{Mod}). \quad (4.50)$$

Wirkungsgrade Die unterschiedlichen erhaltenen Photonenströme, die jeweils um einzelne Aspekte korrigiert wurden, können nun mit dem gemessenen Eduktstoffmengenstrom in Relation gesetzt werden. Hierdurch ergeben sich unterschiedliche Wirkungsgrade.

Integration der Bestrahlungsstärke (s. Gleichung 4.34) über den gesamten Wellenlängenbereich der Emission ergibt die summierte Bestrahlungsstärke. Durch den Bezug dieser auf die reale Emissionsfläche der OLEDs A_{OLED} wird die Leistung der elektromagnetischen Strahlung erhalten:

$$P_{\lambda} = A_{OLED} \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} I_{\lambda} d\lambda. \quad (4.51)$$

Durch den Bezug der durch die Lichtquelle erzeugten Leistung P_{λ} auf die zur Erzeugung benötigte elektrische Leistung P_{el} ergibt sich der (elektrische) Wirkungsgrad der Lichtquelle η_{el} :

$$\eta_{el} = \frac{P_{\lambda}}{P_{el}}. \quad (4.52)$$

Als erster Wirkungsgrad des eigentlichen Reaktorsystems ergibt sich der Gesamtwirkungsgrad bezogen auf die verfügbare Anzahl an Photonen. Dieser kann aus dem Gesamtphotonenstrom und dem Stoffmengenstrom des umgesetzten Eduktes berechnet werden:

$$\eta_{Pho} = \frac{\dot{n}_{Edukt}}{\dot{n}_{Pho}}. \quad (4.53)$$

Der elektrische Wirkungsgrad soll an dieser Stelle außen vorgelassen werden, da hierdurch nur der zur Verfügung stehende Photonenstrom verändert wird. Weiterhin wurden die OLEDs immer mit gleichen Betriebsparametern betrieben. Es ergibt sich somit ein Einflussfaktor, der in dieser Arbeit nicht beeinflusst wurde.

Mit dem Photonenstrom, der die Verweilzeitkanäle tatsächlich bestrahlt, ergibt sich ein Wirkungsgrad, der den Gesamtwirkungsgrad um das Verhältnis von Emissions- und Absorptionsfläche korrigiert:

$$\eta_{Pho,A} = \frac{\dot{n}_{Edukt}}{\dot{n}_{Pho,A}} = \frac{\eta_{Pho}}{\eta_A}. \quad (4.54)$$

Durch das Einbeziehen der Schnittmenge des Emissions- und des Absorptionsspektrums kann ein weiterer Einflussfaktor ausgeschlossen werden:

$$\eta_{Pho,A,Abs} = \frac{\dot{n}_{Edukt}}{\dot{n}_{Pho,A,Abs}} = \frac{\eta_{Pho}}{\eta_A \cdot \eta_{Abs}}. \quad (4.55)$$

Über eine entsprechend korrigierte Bilanz kann der Photonenwirkungsgrad $\eta_{Pho,A,Abs,Quant}$ des Reaktionssystems bestimmt werden:

$$\eta_{Pho,A,Abs,Quant} = \frac{\dot{n}_{Edukt}}{\dot{n}_{Pho,A,Abs,Quant}} = \frac{\eta_{Pho}}{\eta_A \cdot \eta_{Abs} \cdot \phi_{Quant}}. \quad (4.56)$$

Durch Verwendung von Gleichung 4.50 kann der Wirkungsgrad noch um die Reflexion korrigiert werden:

$$\eta_{Pho,A,Abs,Quant,Refl} = \frac{\dot{n}_{Terp-Refl}}{\dot{n}_{Pho,A,Abs,Quant}}. \quad (4.57)$$

Ein Vergleich mit Literaturdaten, bei denen Limitierungen ausgeschlossen wurden, kann beispielsweise genutzt werden, um eventuelle Limitierung im untersuchten Reaktor zu erkennen. Aus reaktionstechnischer Sicht ist insbesondere die Bestimmung der einzelnen Wirkungsgrade sehr interessant, da geringe Werte das Optimierungspotential des entsprechenden Bilanzraums aufzeigen.

Bilanzierungsergebnisse

Einzelwirkungsgrade Zur Beurteilung des Optimierungspotentials der verschiedenen Faktoren sollen die einzelnen Wirkungsgrade im Folgenden separat betrachtet werden. Die jeweiligen Werte sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

$\eta_{el}/\%$	$\eta_A/\%$	$\eta_{Abs}/\%$	$\phi_{Quant}/\%$
6,4	36,8	55,1	80

Tabelle 4.10: Einzelwirkungsgrade der verschiedenen Einflussfaktoren.

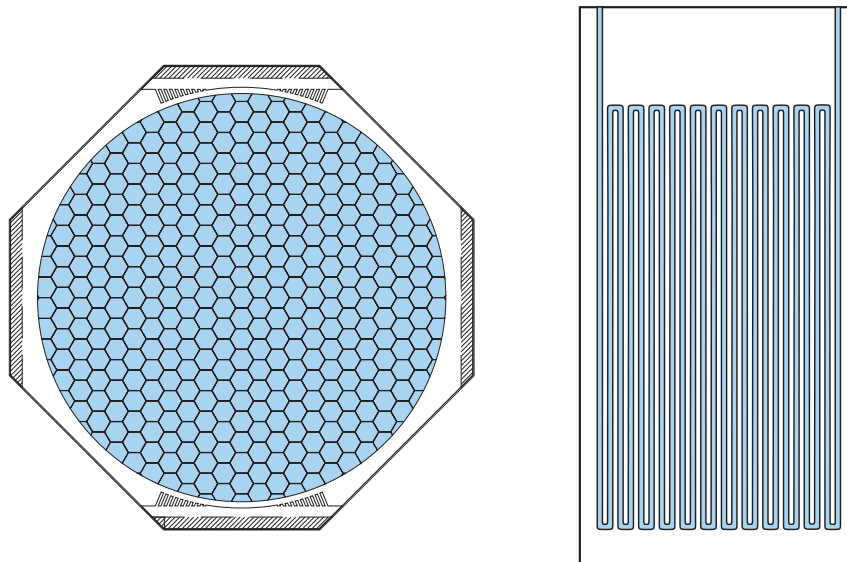


Abbildung 4.42: Emissionsfläche einer OLED und Projektionsfläche der Verweilzeitkanäle. Die Darstellung ist maßstabsgerecht und die relevanten Flächen sind blau hervorgehoben.

Der elektrische Wirkungsgrad der OLEDs liegt bei 6,4 % und ist damit größer als bei konventionellen Wolframlampen (≈ 3 %; s. Abschnitt 2.3).

Abbildung 4.42 veranschaulicht das Verhältnis der Emissionsfläche der OLEDs und der Projektionsfläche des Verweilzeitkanals maßstabsgerecht. Zur Verdeutlichung der relevanten Bereiche sind diese blau hervorgehoben. Es ergibt sich eine Übereinstimmung der beiden Flächen von 36,8 %.

Die Schnittmenge des Emissions- und des Absorptionsspektrums beträgt 55,1 % des Emissionsspektrums. Dieser Wert erscheint zunächst relativ hoch, da beide Spektren nicht sehr stark überlappen (s. Abbildung 4.3b). Hierbei ist aber zu beachten, dass das Absorptionsspektrum des Bengalrosas mit einer sehr geringen Konzentration aufgenommen und anschließend normiert wurde. In Abbildung 4.43 ist der durch die Reaktionslösung ($c_{RB} = 0,0049$ mol/L) absorbierte Anteil der Photonen dargestellt (primäre Y-Achse). Zusätzlich sind der von einer OLED emittierte, flächennormierte Photonstrom und der absorbierte, flächennormierte Photonstrom dargestellt (sekundäre Y-Achse).

Es ist zu erkennen, dass die emittierten Photonen im Bereich zwischen 300 und 600 nm fast vollständig absorbiert werden. Erst bei Wellenlängen größer 600 nm sinkt der absorbierte Anteil ab. Der Unterschied zwischen dem emittierten und dem absorbierten Photonstrom wird durch einen Vergleich der Flächen unter den jeweiligen Spektren deutlich.

Die Quantenausbeute von Bengalrosa zur Synthese von 1O_2 in Methanol beträgt 80 %^[99]. Dieser Wert ist abhängig vom Lösungsmittel und vom eingesetzten Sensibilisator. Da sich die Bilanzierung auf die Versuche mit Bengalrosa in Methanol beschränken sollen, ist dieser Wert für alle Betriebsparameter der Anlage konstant.

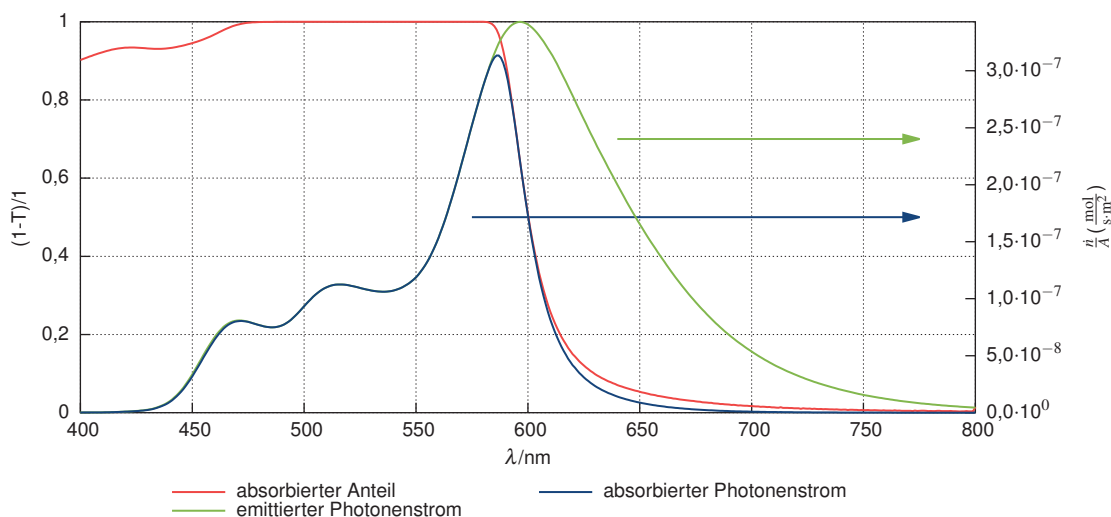


Abbildung 4.43: Absorbierter Anteil der Photonen in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Zusätzlich zur relativen Darstellung ist der emittierte Photonenstrom und der vom Sensibilisator absorbierte Photonenstrom abgebildet.

Anhand dieser Ergebnisse wird offensichtlich, dass reaktorseitig Bereiche, in denen sich keine Kanäle befinden, stark reduziert werden sollten. Bezogen auf die verwendeten Verweilzeitmodule könnte der Anteil der nutzbaren Photonen schon um etwa 60 % gesteigert werden. Beispielsweise könnte durch den Einbau eines zweiten Verweilers, dessen Verweilzeitkanäle derart verschoben sind, dass diese genau zwischen zwei Kanälen des Standardverweilers liegen, die Übereinstimmung von Absorptions- und Emissionsfläche stark gesteigert werden.

Für einen effizienten Einsatz der OLEDs sollte auch das Emissionsspektrum der Lichtquellen dem Absorptionsspektrum des Sensibilisators angepasst werden. Dies kann zum einen durch den Wechsel des Sensibilisators und zum anderen durch OLEDs mit einem anderen Emissionsspektrum realisiert werden. Das Optimierungspotential hierbei liegt im Idealfall bei 45 %.

Die Quantenausbeute des Sensibilisators kann primär durch einen Wechsel des Farbstoffes erreicht werden. Hierfür kommt beispielsweise Tetraphenylporphyrin in Betracht. Allerdings ist der Preis dieses Stoffes deutlich größer als der von Bengalrosa.

Abbildung 4.44 veranschaulicht die Anteile der einzelnen Einflussgrößen am Effizienzverlust. Als Bezugsgröße wurde die Energie verwendet, da bei Betrachtung einer Größe mit Bezug zur Stoffmenge die Wellenlänge mit einbezogen werden muss. Es ist offensichtlich, dass der größte Energieverlust durch den Wirkungsgrad der Lichtquelle bedingt wird. In der Reaktionslösung können nur noch 1,7 % der eingesetzten elektrischen Energie genutzt werden.

Gesamtwirkungsgrade In Tabelle 4.11 sind für einige ausgewählte Betriebsbedingungen die berechneten Wirkungsgrade zusammengefasst. Zunächst ist ersichtlich, dass das Schwanken der

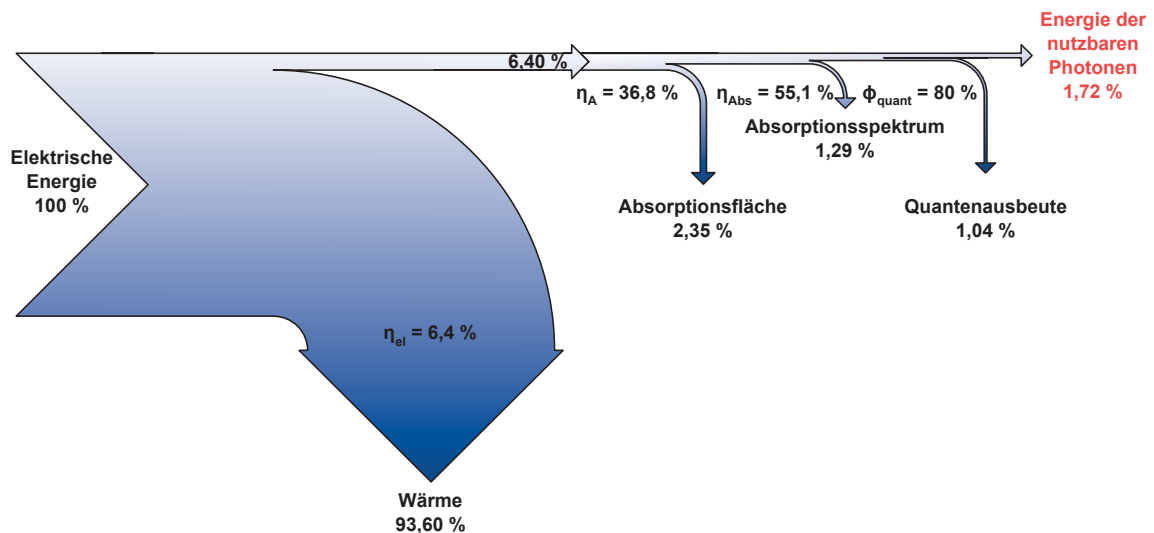


Abbildung 4.44: Sankey-Diagramm der Energieverluste.

Werte mit der Anzahl der einbezogenen Effekte zunimmt. Beispielsweise steigt die Standardabweichung der ersten drei Messungen in Tabelle 4.11 von 2,84 % für η_{pho} auf 17 % für $\eta_{Pho,A,Abs,Quant,Refl}$. Dies ist auf die entsprechende Fehlerfortpflanzung zurückzuführen.

Der Wirkungsgrad korreliert direkt mit der umgesetzten Konzentration an Terpinen. Der Gesamtwirkungsgrad η_{pho} der Reaktionsseite liegt bei maximal etwa 25 %. In Abbildung 4.45 ist die Gesamteffizienz des Systems für unterschiedliche Betriebsbedingungen und eine unterschiedliche Anzahl an Modulen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Gesamteffizienz des Systems mit steigender Anzahl an Verweilern/Modulen abnimmt. Dies ist plausibel, da sich die Verluste der einzelnen Module addieren.

Die Abhängigkeit der Gesamteffizienz ist uneinheitlich und wird durch das O_2/RL -Verhältnis beeinflusst. Bei einem O_2/RL -Verhältnis von 0,5 sinkt die Gesamteffizienz mit steigendem Volumenstrom. Wird das O_2/RL -Verhältnis auf 10,25 angehoben, ist die Gesamteffizienz nahezu unabhängig vom Volumenstrom und bei einem O_2/RL -Verhältnis von 20 kehrt sich die Abhängigkeit um. Die Gesamteffizienz steigt in diesem Fall mit steigendem Volumenstrom. Um die Ursache für diese Zusammenhänge näher zu beleuchten, sollen im Folgenden Einzelwirkungsgrade aus der Gesamteffizienz herausgerechnet werden.

Der Wirkungsgrad steigt bei Einbeziehung der Emissions- und Absorptionsflächen auf maximal etwa 75 %. Wird zusätzlich noch der tatsächlich absorbierte Anteil der Photonen in die Auswertung einbezogen, so steigt der Wirkungsgrad auf Werte von maximal etwa 145 %. Durch Korrektur dieses Wirkungsgrades um die Quantenausbeute steigt der Wirkungsgrad für die eigentliche Reaktion sogar auf 180 %. Ein Wirkungsgrad von größer 100 % ist definitionsgemäß nicht möglich. Deshalb liegt es nahe, dass ein Einflussfaktor bei der Berechnung nicht mit einbezogen wurde.

$N_{\text{OLED}}/N_{\text{Mod}}/1$	$\dot{V}_{\text{ges}}/(\text{mL}/\text{min})$	$N_{\text{Mod}}/1$	$r_{\text{O}_2}/\text{RL}/1$	$\eta_{\text{Pho}}/1$	$\eta_{\text{Pho,A}}/1$	$\eta_{\text{Pho,A,Abs}}/1$	$\eta_{\text{Pho,A,Abs,Quant}}/1$	$\eta_{\text{Pho,A,Abs,Quant,Ref}}/1$
1	3,25	3	10,25	16%	44%	81%	101%	85%
1	3,25	3	10,25	12%	33%	60%	75%	59%
1	3,25	3	10,25	17%	48%	86%	108%	92%
1	3,25	6	10,25	9%	24%	43%	54%	38%
1	3,25	6	10,25	13%	35%	64%	80%	64%
1	3,25	6	10,25	10%	27%	48%	61%	45%
2	3,25	3	10,25	8%	22%	39%	49%	41%
2	3,25	3	10,25	8%	23%	41%	51%	43%
2	3,25	3	10,25	12%	32%	58%	73%	65%

Tabelle 4.11: Verschiedene Wirkungsgrade für ausgewählte Betriebsbedingungen.

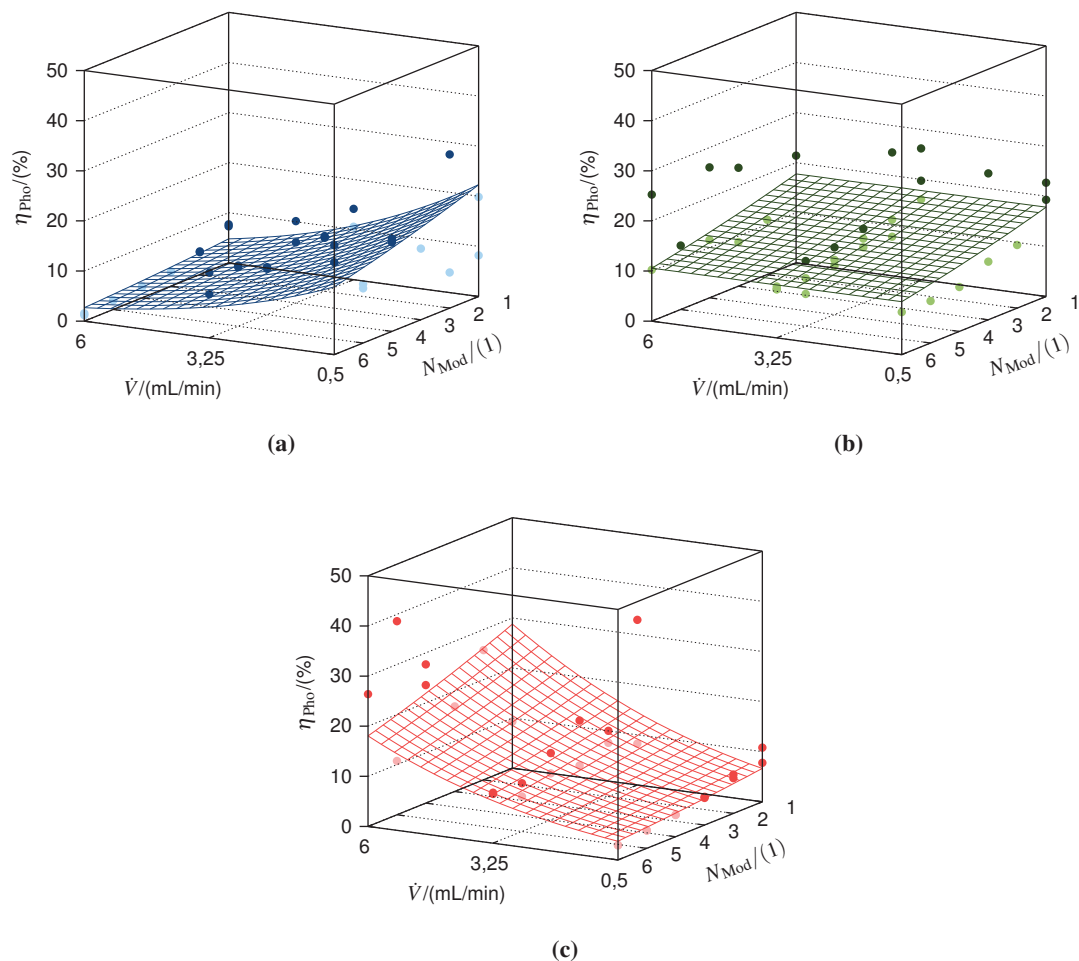


Abbildung 4.45: Gesamteffizienz η_{Pho} des Reaktorsystems bezogen auf den insgesamt emittierten Photonenstrom für unterschiedliche Betriebsbedingungen. (a) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 0,5$; (b) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 10,25$; (c) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 20$.

Wie bereits ausgeführt wurde, hat die Reflexion des Lichtes in den Modulen einen Einfluss auf die umgesetzt Menge an Terpinen. Aus diesem Grund wurde dieser Faktor auch in die Bilanzierung mit einbezogen. Die entsprechenden Ergebnisse zeigen, dass durch dieses Vorgehen die unrealistisch hohen Wirkungsgrade berichtigt werden. Der Maximalwert des Wirkungsgrades $\eta_{\text{Pho,A,Abs,Quant,Refl}}$ beträgt nach dieser Korrektur rund 121 %. Dies ist zwar weiterhin über dem definitionsgemäßen Maximalwert von 100 %, kann aber leicht durch die Standardabweichung bei der Konzentrationsbestimmung des Terpinens verursacht werden. So würde bereits eine 2 % niedrigere Gesamteffizienz als Ausgangswert (16 % statt 18 %) zu einer chemischen Effizienz von $\eta_{\text{Pho,A,Abs,Quant,Refl}} = 98 \%$ führen.

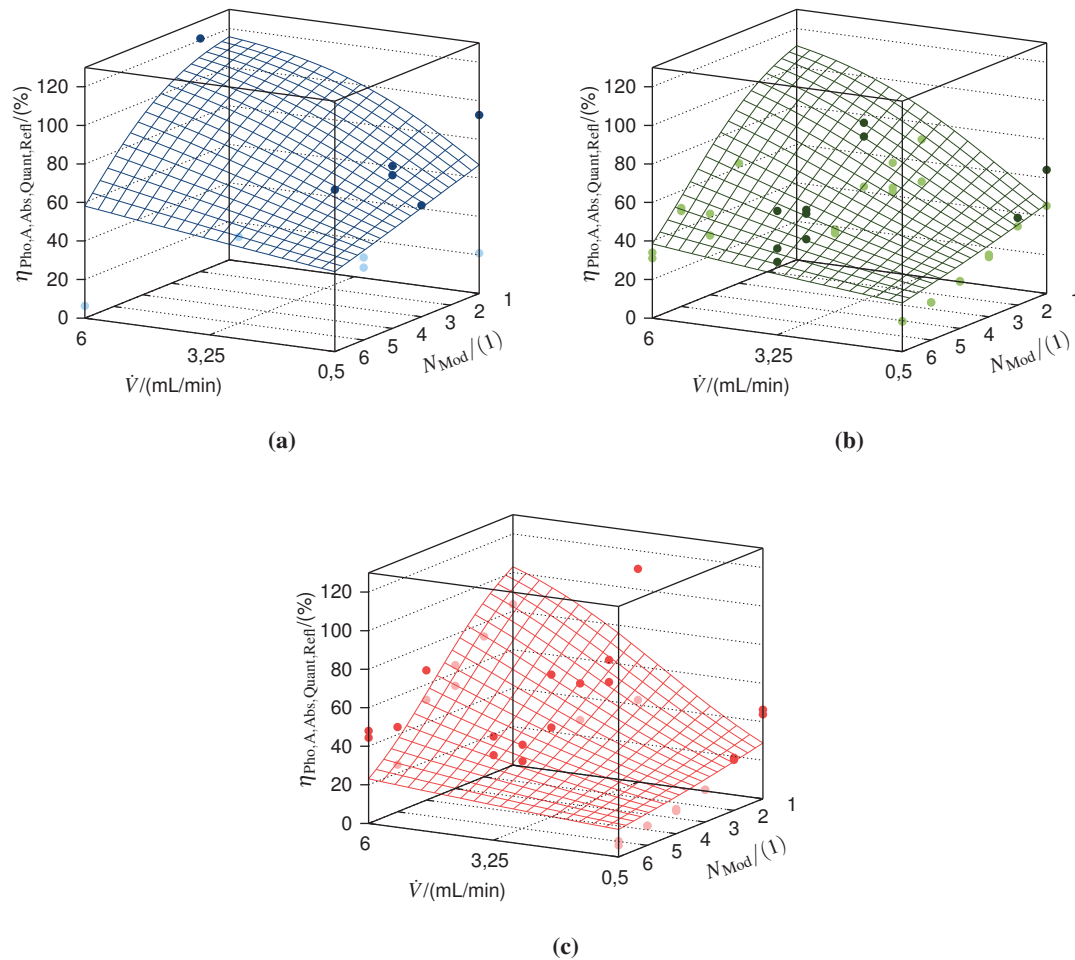


Abbildung 4.46: Effizienz $\eta_{\text{Photo,Abs,Quant,Refl}}$ des Reaktionssystems für unterschiedliche Betriebsbedingungen bezogen auf den emittierten Photonenstrom korrigiert um alle im Text angesprochenen Einflüsse sowie den durch Reflexion verursachten Stoffmengenstrom. (a) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 0,5$; (b) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 10,25$; (c) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 20$.

Abbildung 4.46 stellt die Abhängigkeit der chemischen Effizienz $\eta_{\text{Photo,Abs,Quant,Refl}}$ von den Betriebsbedingungen dar. Wie bei der Gesamteffizienz wird beobachtet, dass mit steigender Anzahl an Verweilern die Effizienz sinkt. Dies erscheint nicht ganz plausibel, da die Effizienzverluste der einzelnen Module bereits herausgerechnet wurden. Es ist anzunehmen, dass der gewählte Zusammenhang zwischen der Anzahl der Module und der Reflexion die Realität nicht vollständig widerspiegelt. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass die angenommene direkte Proportionalität ohne Proportionalitätsfaktor den Einfluss der Reflexion über- bzw. unterbestimmt (abh. von der Anzahl der Module). Da im Rahmen dieser Arbeit allerdings nur für 3 Module Messwerte zum Einfluss der Reflexion zur Verfügung standen, kann dieser Fehler an dieser Stelle nicht durch empirische Daten korrigiert werden. In weiteren Arbeiten sollte dieser Aspekt beachtet werden.

Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass die Effizienz mit steigendem Volumenstrom zunimmt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich bei hohen Volumenströmen ein gleichmäßiger Flüssigkeitsfilm an den Kanalwänden aufbaut. Hierdurch wird die Projektionsfläche der Reaktionslösung vergrößert und es können mehr Photonen absorbiert werden.

Durch Vergrößerung des O_2/RL -Verhältnis wird die Effizienz insgesamt verringert. Die Hyperflächen senken sich. Ursächlich für diesen Befund ist der sich verändernde Volumenanteil der Reaktionslösung. Durch einen größeren Volumenanteil (kleines O_2/RL -Verhältnis) können mehr Photonen absorbiert werden und die Effizienz steigt.

Vor dem Hintergrund, dass die Reaktion des 1O_2 mit dem Terpinen gewöhnlich Quantitativ abläuft, ist für alle Betriebsbedingungen ein Wirkungsgrad $\eta_{\text{Pho,A,Abs,Quant,Refl}}$ von 100 % zu erwarten^[67]. Dieser Wert wird allerdings nur für einige Betriebsparameter erreicht. Dies zeigt, dass die Betriebsbedingungen einen signifikanten Einfluss auf den real („am Sensibilisator“) zur Verfügung stehenden Photonenstrom haben.

Aus bilanzieller Sicht erscheint es auch interessant zu überprüfen, wie sich der Einsatz von zwei OLEDs auf die Effizienz des Gesamtsystems auswirkt. In Abschnitt 4.4.4.5 bzw. 4.4.4.4 wurde bereits ermittelt, dass die umgesetzte Konzentration an Terpinen bei Verwendung von zwei OLEDs pro Modul größer ist als bei Verwendung einer OLED pro Modul (bei gleicher Anzahl an Modulen). Zum Vergleich sind in Abbildung 4.47 die Ergebnisse der Gesamteffizienz η_{Pho} bei Verwendung einer OLED pro Modul und die Ergebnisse für die Verwendung von zwei OLEDs pro Modul dargestellt.

Der Vergleich zeigt, dass die Effizienz bei Verwendung von zwei OLEDs pro Modul bei fast allen Betriebsbedingungen niedriger ist als bei Verwendung einer OLED pro Modul. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Effizienz keine signifikante Abhängigkeit von den Betriebsparametern zeigt.

Durch den Einbau einer zweiten OLED in die Module wird die Reflexion in den Modulen vermindert, da die OLEDs jetzt jeweils die nicht reflektierende Emitterseite der anderen OLED bestrahlen. Dies führt zum „Verlust“ von Photonen und damit zu einer Verringerung der Effizienz.

Die Indifferenz der Effizienz bei Verwendung von zwei OLEDs pro Modul gegenüber den Betriebsbedingung ist wahrscheinlich auf die gleichmäßigere/beidseitige Ausleuchtung der Reaktionslösung zurückzuführen. Verluste durch beispielsweise Streuung oder Reflexion werden durch einen größeren absoluten Photonenstrom kompensiert.

Zum effizienten Betrieb der Anlage sollte demnach bei niedrigen O_2/RL -Verhältnissen, hohen Volumenströmen, einer geringen Anzahl an Modulen und einer OLED pro Modul gearbeitet werden. Allerdings sollte bei der Wahl der Betriebsparameter auch der Aufarbeitungsaufwand, der bei geringen Umsätzen größer wird, beachtet werden. Mit dieser Randbedingung erscheint die Verwendung einer hohen Anzahl von Modulen, einem niedrigen O_2/RL -Verhältnis und einem hohen Volumenstrom am sinnvollsten.

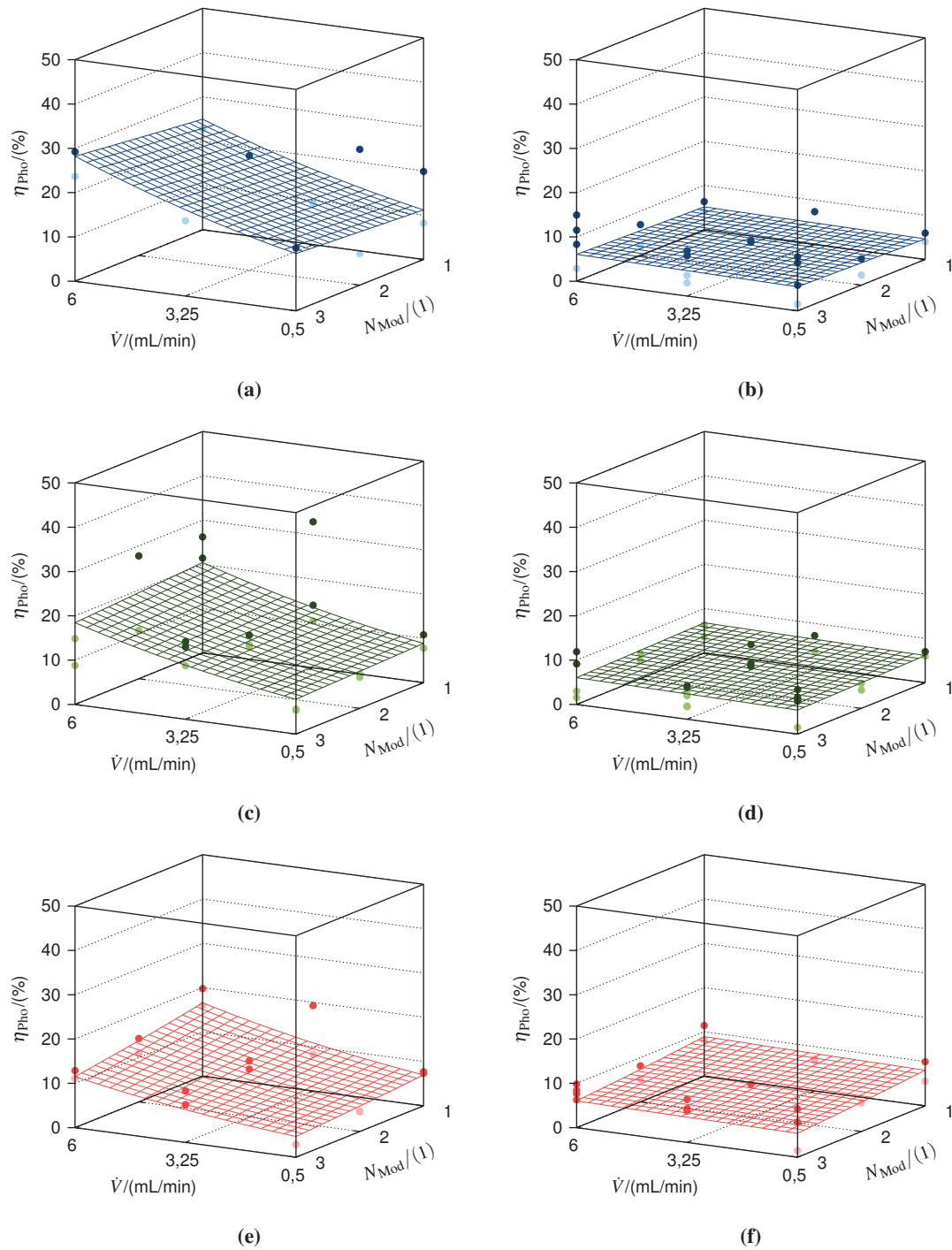


Abbildung 4.47: Gesamteffizienz η_{Photo} des Reaktionssystems mit einer und zwei OLEDS pro Modul bezogen auf den emittierten Photonenstrom für unterschiedliche Betriebsbedingungen. (a) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 0,5$, 1 OLED/Modul; (b) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 0,5$, 2 OLED/Modul; (c) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 10,25$, 1 OLED/Modul; (d) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 10,25$, 2 OLED/Modul; (e) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 20$, 1 OLED/Modul; (f) $r_{\text{O}_2/\text{RL}} = 20$, 2 OLED/Modul.

Diese Einschätzung muss allerdings angepasst werden, wenn verfahrenstechnische Parameter wie die Schnittmenge der Emissionsfläche und der Projektionsfläche verändert werden. Wenn der Einfluss der Reflexion weitestgehend entfällt, ist es wahrscheinlich, dass sich die Effizienz bei Verwendung von zwei OLEDs pro Modul der Effizienz bei Verwendung einer OLED pro Modul annähert.

4.4.6.3 Produktivität

Neben der eigentlichen Charakterisierung des Reaktorkonzeptes ist es für die Bewertung des Systems auch notwendig, die realisierbaren Produktivitäten zu bestimmen. In kontinuierlichen Systemen ist diese, wie auch in diskontinuierlichen Systemen, abhängig vom erzielbaren Umsatz. Zusätzlich muss bei kontinuierlichen Systemen auch der Volumenstrom einbezogen werden.

Entgegen der gängigen Praxis, die Raum-Zeit-Ausbeuten von Reaktoren zu vergleichen, soll an dieser Stelle die Produktivität des Reaktors bestimmt werden. Unter dem Begriff Produktivität soll hierbei das Verhältnis der umgesetzten Stoffmenge zur benötigten Zeit verstanden werden.

$$\Delta \dot{n}_{\text{Terp}} = \frac{\Delta n_{\text{Terp}}}{t} = \Delta c_{\text{Terp}} \cdot V_{\text{Terp}} \quad (4.58)$$

Der Grund für dieses Vorgehen ist in der abstrakten Definition der Raum-Zeit-Ausbeute zu sehen. Als für die Umsetzung relevantes Volumen wird in den allermeisten Fällen das interne Volumen des Reaktors verwendet. Während bei konventionellen Reaktoren hierbei der Unterschied zum äußeren Volumen des Reaktors gering ist, so verändert sich dieses Bild bei Mikroreaktoren stark. Das interne Volumen der Mikroreaktoren ist in den meisten Fällen deutlich kleiner als das externe. Bei den verwendeten LTF Verweilern ist das externe Volumen mehr als 20 mal größer als das interne. Da aber für die erfolgreiche Umsetzung nur die kompletten Reaktoren eingesetzt werden können verzerrt der Volumenbezug den Vergleich sehr stark. Hinzu kommt, dass auch für den experimentellen Vergleich immer vollständige Reaktorsysteme eingesetzt werden müssen. Eine Stückelung ist hierbei nicht beliebig möglich.

Es erscheint deshalb sinnvoll, vollständige Reaktionssysteme auf einer nicht volumenbezogenen Basis zu vergleichen. Die Produktivität erscheint aus diesem Grund als Vergleichsgröße geeigneter.

Im untersuchten Reaktionssystem der Ascaridol-Synthese kann hierfür der Stoffmengenstrom des umgesetzten Terpinens als Produktivitätsgröße verwendet werden (s. Gleichung 4.49). In Abbildung 4.48 ist die Abhängigkeit der Produktivität von den Betriebsparametern dargestellt.

Aus den Darstellungen geht hervor, dass die Produktivität mit steigender Anzahl an Modulen steigt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da es die zugrunde liegenden kinetischen Zusammenhänge darstellt. Durch die Verwendung einer zunehmenden Anzahl an Modulen wird die Verweilzeit verlängert und die Umsätze steigen.

Eine Verringerung des O₂/RL-Verhältnisses führt zu einer Steigerung der Produktivität. Dies ist hauptsächlich auf den erhöhten Anteil der Reaktionslösung zurückzuführen, wodurch mehr Reaktionslösung in einer gegebenen Zeit bestrahlt wird.

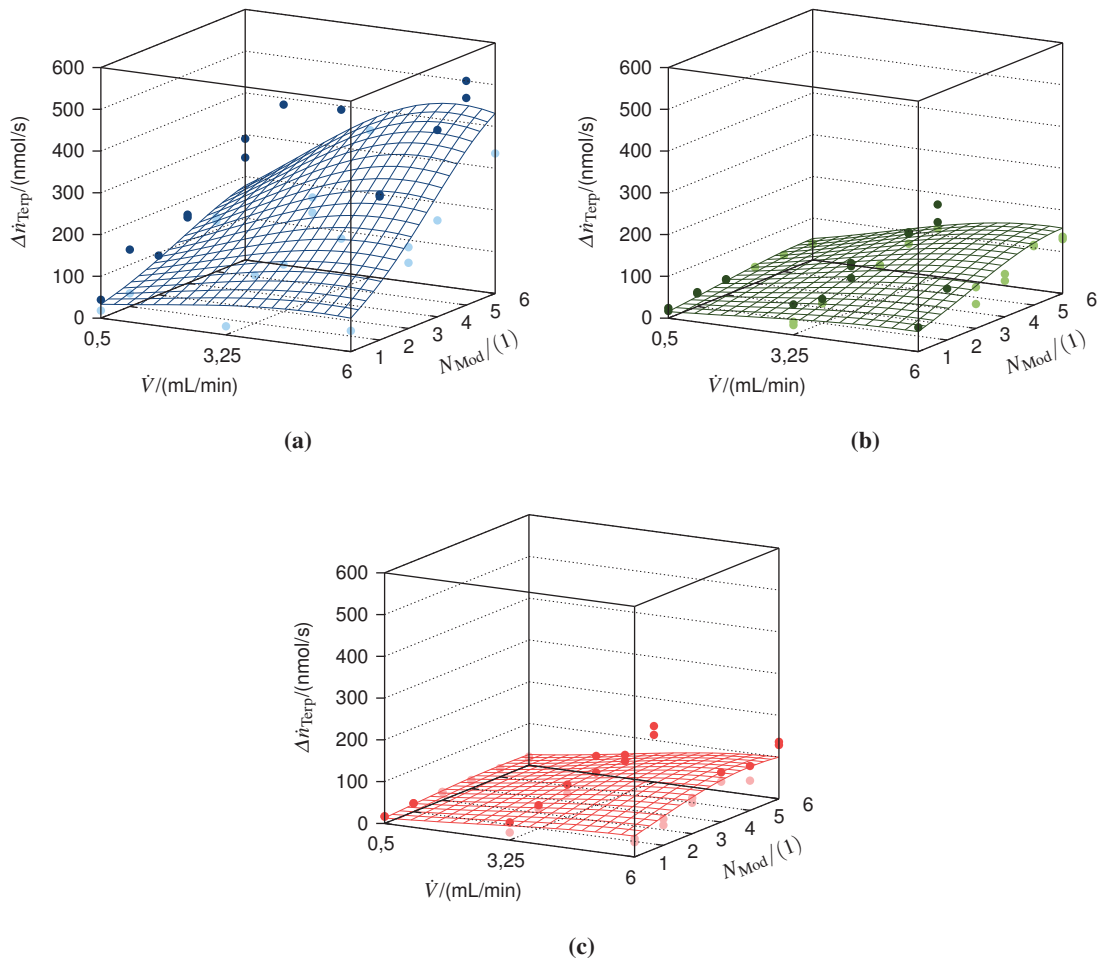


Abbildung 4.48: Stoffmengenstrom des umgesetzten Eduktes bei Verwendung einer OLED pro Modul in Abhängigkeit von verschiedenen Betriebsparametern. (a) $r_{O_2/RL} = 0,5$; (b) $r_{O_2/RL} = 10,25$; (c) $r_{O_2/RL} = 20$.

Bei hohen Volumenströmen werden größere Produktivitäten beobachtet als bei niedrigen. Die Verringerung der Verweilzeit wird in diesen Fällen offensichtlich durch den erhöhten Stoffmengenstrom überkompensiert. Weiterhin ist davon auszugehen, dass bei hohen Volumenströmen ein stabilerer Film an der Wand der Kanäle ausgebildet wird, als dies bei niedrigen Volumenströmen der Fall ist. Dadurch wird die Projektionsfläche vergrößert, in der Photonen absorbiert werden und die Produktivität steigt.

Durch die Verwendung von zwei OLEDs pro Modul kann der verfügbare Photonenstrom gesteigert werden. Wie bereits in den Abschnitten 4.4.4.4 und 4.4.4.5 ausgeführt wurde, kann durch die Verwendung von zwei OLEDs pro Modul der Umsatz nicht signifikant gesteigert werden. Dies spiegelt sich auch in den Effizienzbetrachtungen in Abschnitt 4.4.6.2 wieder. Dementsprechend ist auch zu erwarten, dass bei der Betrachtung der Produktivität ein ähnliches Verhalten beobachtet wird. Die Ergebnisse für zwei OLEDs pro Modul sind in Abbildung 4.49 dargestellt.

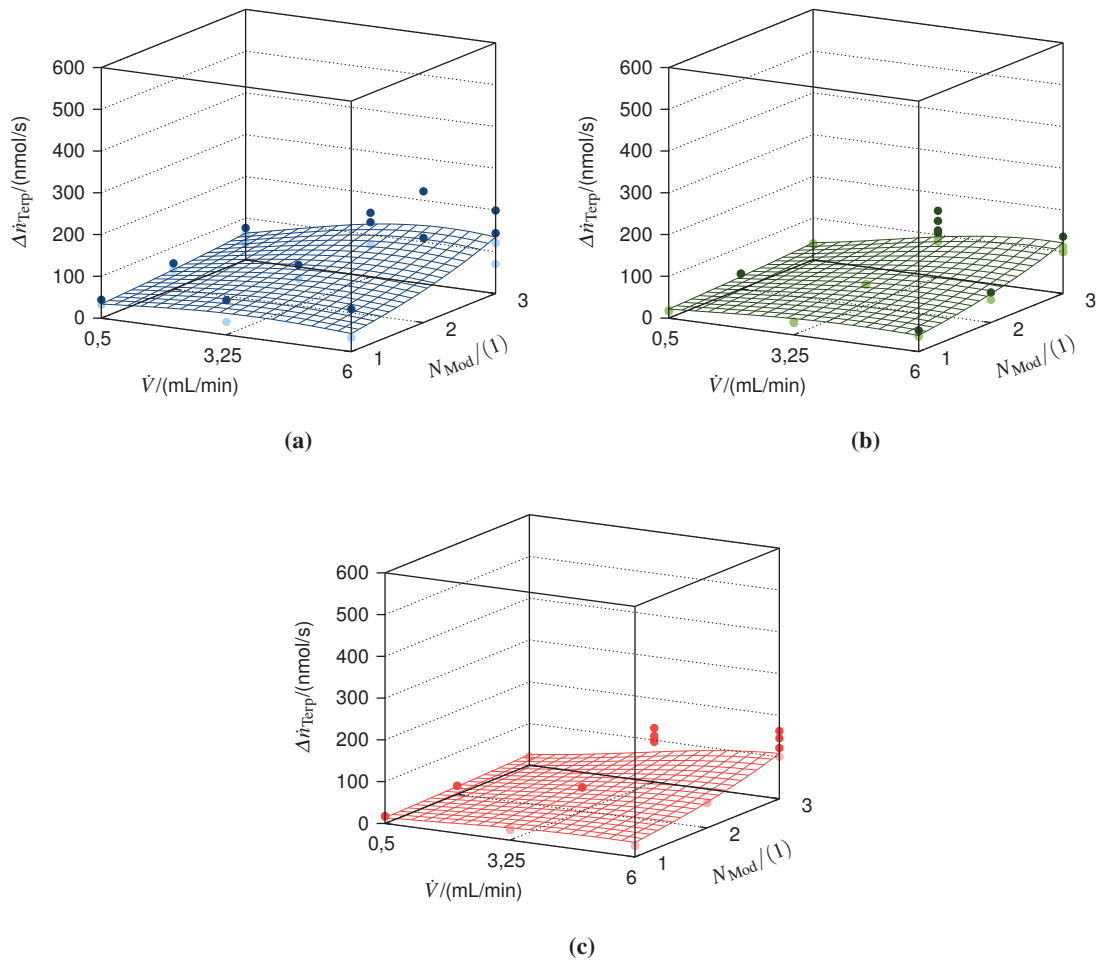


Abbildung 4.49: Stoffmengenstrom des umgesetzten Eduktes bei Verwendung von zwei OLEDs pro Modul in Abhängigkeit von verschiedenen Betriebsparametern. (a) $r_{O_2/RL} = 0,5$; (b) $r_{O_2/RL} = 10,25$; (c) $r_{O_2/RL} = 20$.

Verglichen mit den Ergebnissen bei Verwendung einer OLED pro Modul wird kein signifikanter Unterschied gefunden. Bei dieser Betrachtung ist zu beachten, dass nur die Ergebnisse mit einem, zwei und drei Modulen verglichen werden können. Damit ergibt sich aus dem Blickwinkel der Produktivität die Empfehlung, die Module mit einer OLED zu betreiben.

Zur Einordnung der Produktivität, die bei Verwendung von OLEDs erhalten werden kann, ist es sinnvoll, diese mit der Produktivität bei Verwendung anderer Lichtquellen zu vergleichen. Hierfür sollen im Folgenden die Ergebnisse der Versuche mit der Wolframlampe genutzt werden. In Abbildung 4.50 sind die Ergebnisse für drei Module mit je einer OLED und für drei Module bei Bestrahlung mit einer Wolframlampe dargestellt (s.a. Abschnitt 4.4.4.2).

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Verwendung der Wolframlampe die Produktivität etwa um den Faktor 4 gesteigert werden kann. Allerdings wird für diese Erhöhung etwa das 30-fache

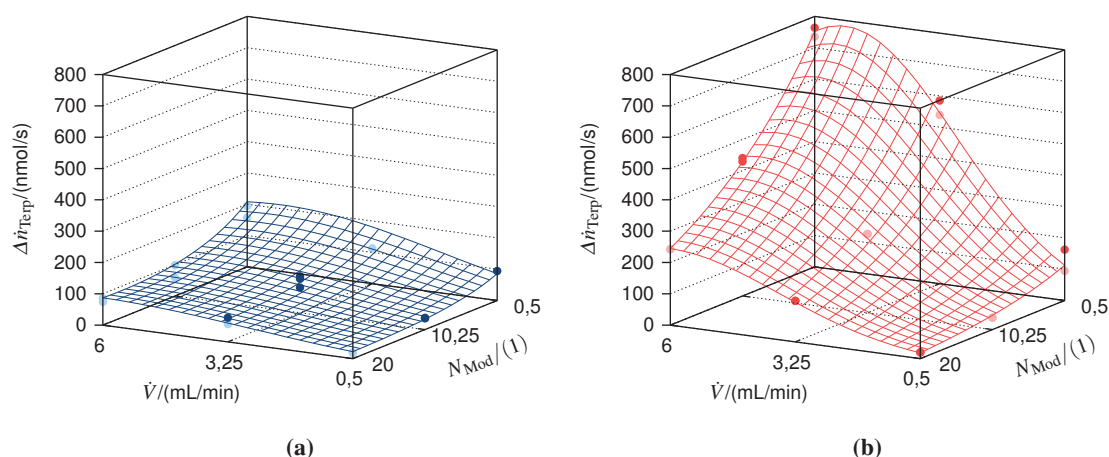


Abbildung 4.50: Stoffmengenstrom des umgesetzten Eduktes in Abhängigkeit von verschiedenen Betriebsparametern bei Verwendung von 3 Modulen mit einer OLED pro Modul und einer Wolframlampe. (a) OLEDs; (b) Wolframlampe.

an Energie benötigt. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass nur ein Vergleich der Ergebnisse bei einem O_2/RL -Verhältnis von 0,5 sinnvoll ist, da bei allen anderen O_2/RL -Verhältnissen Vollumsatz beobachtet wird, wenn die Wolframlampe als Lichtquelle genutzt wird. Die Produktivität ist in diesen Fällen durch die verfügbare Menge an Terpinen limitiert und ein Vergleich ist nicht erlaubt.

Optimale Betriebsparameter sind allein anhand der Produktivitätsdaten nicht sinnvoll auswählbar. Hierfür muss zusätzlich zur Produktivität der Aufarbeitungsaufwand einbezogen werden. Insbesondere bei sehr hohen Produktivitäten werden sehr geringe Umsätze verzeichnet. Dies lässt eine Rückführung und eine weitere Umsetzung sinnvoll erscheinen. Die Entwicklung einer entsprechenden Optimierungsstrategie war nicht Teil dieser Arbeit und sollte Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein.

An dieser Stelle ist es weiterhin interessant, die Produktivität des in dieser Arbeit untersuchten Systems mit Literaturwerten zu vergleichen. Wie bereits angesprochen, gibt es gegenwärtig lediglich eine Arbeit, die sich konkret mit der Produktivität von Photomikroreaktor-Anlagen beschäftigt. LEVESQUE und SEEBERGER finden für die von ihnen untersuchte Anlage eine Produktivität von 2,5 mmol/min bei Verwendung optimaler Betriebsbedingungen^[84]. Mit der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Anlage war es möglich, eine maximale Produktivität von 0,03 mmol/min zu erreichen. Die in der Literatur beschriebene Anlage ist demnach um etwa den Faktor 83 produktiver. Allerdings wurde bei diesen Arbeiten auch eine 450 W Mitteldruck-Quecksilberdampfampe eingesetzt, die einen deutlich größeren Photonenstrom generiert als die OLEDs. Wird ein typischer Wirkungsgrad dieser Lichtquellen von etwa 40 % angenommen, so steht eine Lichtleistung von 180 W zur Verfügung. Mit den OLEDs konnten lediglich 0,269 W Lichtleistung erzeugt werden.

Dies entspricht etwa dem Faktor 670. Damit wird deutlich, dass die Einkopplung der Photonen in dem in dieser Arbeit entwickelten modularen Reaktorsystem etwa um den Faktor 8effizienter ist, als bei den in der Literatur veröffentlichten Reaktoren.

4.4.6.4 Diskussion

Die Makrokinetik ist bei den durchgeführten Versuchen durch die Gleichgewichtskonzentration des Singulett-Sauerstoffs und damit durch den zur Verfügung stehenden Photonenstrom limitiert. Bei Verwendung eines Rundkolbens und OLEDs kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Verbesserung der Bestrahlungseffizienz (Verwendung von Reflektoren) um den Faktor 2 gesteigert werden. Im Vergleich zum Einsatz einer Wolframlampe beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit trotz dieser Verbesserung nur etwa 35 %. Durch die Verwendung des entwickelten Photomikroreaktors kann die Gleichgewichtskonzentration bei Verwendung der OLEDs um rund zwei Größenordnungen gesteigert werden. Eine weitere Vergrößerung der 1O_2 Gleichgewichtskonzentration ist durch die Nutzung von großen O_2/RL -Verhältnissen möglich.

Mit Hilfe einer umfassenden Photonenbilanz konnten schließlich die konstruktiven Optimierungspotentiale des Systems identifiziert werden. Insbesondere durch eine ungenügende Schnittmenge zwischen Emissions- und Absorptionsfläche sowie zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum kann die Effizienz des Systems noch deutlich gesteigert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Effizienz ist die Vergrößerung der Quantenausbeute des Sensibilisators. Abhängig von den Betriebsbedingungen kann mit dem jetzigen System ein Wirkungsgrad zwischen 10 und 30 % erreicht werden. Die größten Optimierungspotentiale liegen damit im technischen und nicht im chemischen Bereich.

Die realisierbare Produktivität des Systems ist im Vergleich zur Literatur noch gering. Hervorzuheben ist allerdings, dass trotz des nicht unerheblichen Optimierungspotentials die Effizienz des Photoneneintrags in die Reaktionslösung bereits deutlich größer als bei bereits beschriebenen Reaktoren ist.

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu untersuchen, inwieweit organische Leuchtdioden im gegenwärtigen Entwicklungsstadium für photochemische Reaktionen eingesetzt werden können. Aus dieser Aufgabenstellung ergaben sich folgende wesentliche Arbeitsschwerpunkte:

- Evaluierung der Nutzbarkeit von OLEDs als Lichtquelle für die Synthese von Ascaridol und Erweiterung der Untersuchungen auf OLEDs, die während der Arbeit verfügbar werden.
- Entwicklung und Umsetzung eines modularen Reaktorkonzeptes, das die technologischen Vorteile der OLEDs nutzt.
- Reaktionstechnische Charakterisierung des entwickelten Reaktors anhand einer Testreaktion, wobei folgende Gesichtspunkte im Mittelpunkt standen:
 - Bestimmung des Einflusses der Eduktkonzentrationen, des Lösungsmittels, des Sensibilisators und der Temperatur.
 - Variation der Anzahl der Module und der Anzahl der eingebauten OLEDs und Bestimmung des Verweilzeitverhaltens.
- Erweiterung der Versuche auf alternative Edukte bzw. Reaktionspfade.
- Bilanzierung des Gesamtsystems und Identifizierung von Optimierungspotentialen.

Um diese Punkte zu erreichen, wurden zunächst in Machbarkeitsstudien OLED-Displays der Firma 4d Systems Pty Ltd. und Prototypen der ORBEOS OLEDs der Firma OSRAM getestet. Als Testreaktion fand die photosensibilisierte Synthese von Ascaridol aus Singulett-Sauerstoff und α -Terpinen Verwendung.

Mit beiden Lichtquellen konnten erfolgreich photochemische Umsetzungen durchgeführt werden. Bereits bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass der gesteigerte Photonenstrom beim Wechsel von den OLED-Displays zu den Prototypen eine Beschleunigung der Reaktion bewirkt.

Aufbauend auf diesen Erfahrungen mit dem Einsatz von OLEDs für die Synthese von Ascaridol wurde ein modular erweiterbares Reaktorsystem entwickelt. Mehrere Module können gestapelt werden, wodurch eine sehr flexible Anpassung der Anlage an die benötigten Bedingungen möglich ist. Hervorzuheben ist die kompakte Bauart der Module, die durch die geringe Bauhöhe der OLEDs realisiert werden konnte. Ein einzelnes Modul hat eine Höhe von lediglich 4 cm. Durch eine konsequente Trennung der Fluidik von der Elektrik ist gleichzeitig ein sicheres Arbeiten gewährleistet.

Mit diesem System war es im Anschluss möglich, eine umfassende reaktionstechnische Charakterisierung am Beispiel der Ascaridol-Synthese durchzuführen. Die Verwendung standardisierter Module stellte sicher, dass ein einzelner Einflussparameter unabhängig von anderen Parametern variiert werden konnte. Die erhaltenen Ergebnisse können in folgenden Punkten zusammengefasst werden:

- Ein Einfluss der Konzentration der Edukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht beobachtet. Gleiches gilt für die Temperatur und das Lösungsmittel.
- Bei Verwendung von Methylenblau anstelle von Bengalrosa als Sensibilisator bricht der Umsatz erheblich ein.
- Der Photonenstrom ist der limitierende Parameter bei der Umsetzung von Ascaridol, was durch die Abhängigkeit des Umsatzes von der Anzahl der eingesetzten OLEDs belegt wird.
- Abhängig von den Betriebsbedingungen hat die Reflexion einen erheblichen Einfluss auf die Menge des umgesetzten Eduktes.
- Perfluorhexan kann als alternatives Trägerfluid für den benötigten Sauerstoff bei Photooxygenierungen eingesetzt werden.
- Das entwickelte Reaktorsystem kann auch zur Photooxygenierung alternativer Edukte eingesetzt werden.
- Es kann ein Gesamtwirkungsgrad der Photoneneinkopplung von bis zu 30 % erreicht werden.
- Die Gleichgewichtskonzentration des Singulett-Sauerstoffs ist im Photomikroreaktor um bis zu zwei Größenordnungen größer als im Rundkolben.

Mit Hilfe einer Photonenbilanz konnten die Optimierungspotentiale des Reaktorsystems identifiziert werden. Durch Vergrößerung der Schnittmenge zwischen Emissions- und Absorptionsfläche sowie zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum ist es möglich, die Effizienz des Systems weiter zu steigern. Die größten Optimierungsmöglichkeiten konnten im technischen Bereich identifiziert werden.

Aufgrund der begrenzten Leistungsfähigkeit der verfügbaren OLEDs ist die Produktivität des modularen Photomikroreaktors noch niedriger ist als bei literaturbekannten Systemen. Allerdings ist die Einkopplung der Photonen deutlich effizienter.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass organische Leuchtdioden bereits im gegenwärtigen Entwicklungsstadium für photochemische Reaktionen einsetzbar sind. Die technologischen Eigenschaften dieser Lichtquellen ermöglichen die Entwicklung eines modularen Photoreaktorkonzepts. Die ausführliche Charakterisierung dieses Systems verdeutlicht, dass der Einkopplung von Photonen in die Reaktion besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muss. Durch systematische Optimierung der Reaktoren lässt sich der Anteil der nutzbaren Photonen signifikant steigern. Es ist damit wahrscheinlich, dass OLEDs als alternative Lichtquellen für photosensibilisierte Reaktionen etabliert werden können.

In weiteren Arbeiten sollten die identifizierten Optimierungspotentiale des Reaktorsystems ausgenutzt und die Module angepasst werden. Durch weitere Miniaturisierung der Module ist es möglich, das System noch kompakter zu gestalten. Sobald die Leistungsfähigkeit von OLEDs ein Niveau erreicht, bei dem der limitierende Faktor sich hin zu den Stofftransportprozessen verschiebt, sollte dazu übergegangen werden, das Reaktionssystem an dieser Stelle zu optimieren.

Literaturverzeichnis

- [1] BÜNAU, G. von; WOLFF, T.: *Photochemie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, VCH Verlagsgesellschaft, 1987 ISBN 978-3-5272-6506-0
- [2] ROTH, H. D.: The Beginnings of Organic Photochemistry, *Angewandte Chemie International Edition in English* 28 (1989), Nr. 9, S. 1193-1207. DOI: [10.1002/anie.198911931](https://doi.org/10.1002/anie.198911931)
- [3] PRIESTLEY, J.: *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*, Birmingham : T. Pearson, 1790 126-128 S.
- [4] PRIESTLEY, J.: *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*, Birmingham : T. Pearson, 1790 293-305 S.
- [5] DÖBEREINER, J. W., *Pharmazeutisches Centralblatt* 2 (1831), 383 – 385 S.
- [6] TROMMSDORFF, H.: Über Santonin, *Annalen der Pharmacie* 11 (1834), Nr. 2, S. 190-207. DOI: [10.1002/jlac.18340110207](https://doi.org/10.1002/jlac.18340110207)
- [7] SCAIANO, J. C. (Hrsg.): *CRC Handbook of Organic Photochemistry*, CRC Press Inc, 1989 ISBN 978-0-8493-2954-8
- [8] NINOMIYA, I.; NAITO, T.: *Photochemical Synthesis (Best Synthetic Methods)*, Academic Press Inc, 1989 ISBN 978-0-1251-9490-7
- [9] BECKER, H.; BÖTTCHER, H.; DIETZ, F.; REHOREK, D.; ROEWER, G.; SCHILLER, K.; TIMPE, H.-J.; BECKER, H. (Hrsg.): *Einführung in die Photochemie*, 3. bearb. Aufl. Deutscher Verlag der Wissenschaften GmbH, 1991 ISBN 978-3-3260-0604-8
- [10] MATTAY, J.; GRIESBECK, A. G.: *Photochemical Key Steps in Organic Synthesis. An Experimental Course Book*, Wiley-VCH, 1994 ISBN 978-3-5272-9214-1
- [11] ALBINI, A. (Hrsg.); FAGNONI, M. (Hrsg.): *Handbook of Synthetic Photochemistry*, 1. Auflage Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009 ISBN 978-3-5273-2391-3
- [12] BAERNS, M.; BEHR, A.; BREHM, A.; GMEHLING, J.; HOFMANN, H.; ONKEN, U.; RENKEN, A.: *Technische Chemie: Lehrbuch*, 1. Auflage Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006 ISBN 978-3-5273-1000-5

- [13] BAERNS, M.; HOFMANN, H.; RENKEN, A.: *Chemische Reaktionstechnik*, 2., durchges. A. Thieme Georg Verlag, 1999 ISBN 978-3-1368-7502-5
- [14] EMIG, G.; KLEMM, E.: *Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik*, 5., aktual. u. erg. Aufl. Springer, 2005 ISBN 978-3-5402-3452-4
- [15] BOETTCHER, H.: *Technical Applications of Photochemistry*, Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, 1991 ISBN 978-3-3420-0627-5
- [16] BRAUN, A. M.; MAURETTE, M.-T.; OLIVEROS, E.: *Photochemical Technology*, John Wiley & Sons Ltd, 1991 ISBN 978-0-4719-2652-8
- [17] HOFFMANN, N.: Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis, *Chemical Reviews* 108 (2008), Nr. 3, S. 1052–1103. DOI: 10.1021/cr0680336
- [18] PAPE, M.: Industrial applications of photochemistry, *Pure and Applied Chemistry* 41 (1975), S. 535–558. DOI: 10.1351/pac197541040535
- [19] CARLOSRC: *Beer lambert.png*, Version: 29. 01. 2006 – http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Beer_lambert.png?uselang=de
- [20] GORGES, R.; MEYER, S.; KREISEL, G.: Photocatalysis in microreactors, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 167 (2004), S. 95–99. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2004.04.004
- [21] MEYER, S.; TIETZE, D.; RAU, S.; SCHÄFER, B.; KREISEL, G.: Photosensitized oxidation of citronellol in microreactors, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 186 (2007), Nr. 2-3, 248–253. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2006.08.014
- [22] THEJO KALYANI, N.; DHOBLE, S.: Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), Nr. 5, 2696–2723. DOI: 10.1016/j.rser.2012.02.021
- [23] C'T MAGAZIN: *Große biegsame OLEDs zum Durchschauen*, Version: 16. 07. 2012 – <http://heise.de/-1642574>
- [24] PHYS.ORG: *World's Largest 21-inch OLED for TVs from Samsung*, Version: 04. 01. 2005 – <http://phys.org/news2547.html>
- [25] HIGHLIGHT WEB: *Erste OLED-Lichtquelle von Osram*, Version: 25. 11. 2009 – <http://www.highlight-web.de/Newsanzeige.31+M50f54fd810a.0.html>
- [26] OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS: *ORBEOS for OLED Lighting; CDW-031; Vorläufige Daten / Preliminary Data*, 18. 11. 2009
- [27] OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS: *ORBEOS for OLED Lighting; CDW-030; Engineering Sample Information - Status March 2012*, 03. 2012
- [28] REINEKE, S.; LINDNER, F.; SCHWARTZ, G.; SEIDLER, N.; WALZER, K.; LUSSEM, B.; LEO, K.: White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency, *Nature* 459 (2009), Nr. 7244, S. 234–238. DOI: 10.1038/nature08003

- [29] HESSEL, V.; LOEWE, H.: Mikroverfahrenstechnik: Komponenten - Anlagenkonzeption - Anwenderakzeptanz - Teil 1, *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002), Nr. 1-2, S. 17–30. DOI: 10.1002/1522-2640(200202)74:1/2<17::AID-CITE17>3.0.CO;2-I
- [30] BRANDNER, J.; ANURJEW, E.; BOHN, L.; HANSJOSTEN, E.; HENNING, T.; SCHYGULLA, U.; WENKA, A.; SCHUBERT, K.: Concepts and realization of microstructure heat exchangers for enhanced heat transfer, *Experimental Thermal and Fluid Science* 30 (2006), Nr. 8, 801–809. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2006.03.009
- [31] BRANDNER, J. J.; GIETZELT, T.; HENNING, T.; KRAUT, M.; MORITZ, H.; PFLEGING, W.: Microfabrication in Metals and Polymers, KOCKMANN, N. (Hrsg.): *Micro Process Engineering* Wiley-VCH, Weinheim, 2006 DOI: 10.1002/9783527616749.ch10, S. 267–319.
- [32] BRANDNER, J.; BENZINGER, W.; SCHYGULLA, U.; SCHUBERT, K.: Microstructure devices for efficient heat transfer, *Microgravity Science and Technology* 19 (2007), Nr. 3, S. 41–43. DOI: 10.1007/BF02915746
- [33] HESSEL, V.; LÖWE, H.: Mikroverfahrenstechnik: Komponenten - Anlagenkonzeption - Anwenderakzeptanz - Teil 3, *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002), Nr. 4, S. 381–400. DOI: 10.1002/1522-2640(200204)74:4<381::AID-CITE381>3.0.CO;2-B
- [34] HARDT, S.; SCHÖNFELD, F.: Laminar mixing in different interdigital micromixers: II. Numerical simulations, *AIChE Journal* 49 (2003), Nr. 3, S. 578–584. DOI: 10.1002/aic.690490305
- [35] HESSEL, V.; LÖWE, H.; SCHÖNFELD, F.: Micromixers - a review on passive and active mixing principles, *Chemical Engineering Science* 60 (2005), Nr. 8-9, 2479 – 2501. DOI: 0.1016/j.ces.2004.11.033
- [36] MATLOSZ, M.: Mikroverfahrenstechnik: Neue Herausforderungen für die Prozessintensivierung, *Chemie Ingenieur Technik* 77 (2005), Nr. 9, S. 1393–1398. DOI: 10.1002/cite.200500113
- [37] VESER, G.: Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor, *Chemical Engineering Science* 56 (2001), Nr. 4, 1265–1273. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00348-1
- [38] KESTENBAUM, H.; LANGE DE OLIVEIRA, A.; SCHMIDT, W.; SCHUTH, F.; EHRFELD, W.; GEBAUER, K.; LOWE, H.; RICHTER, T.; LEBIEDZ, D.; UNTIEDT, I.; ZUCHNER, H.: Silver-Catalyzed Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide in a Microreaction System, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002), Nr. 4, S. 710–719. DOI: 10.1021/ie010306u
- [39] KOCKMANN, N.; KUSSI, J.; SCHEMBECKER, G.: Die 50 %-Idee: vom Produkt zur Produktionsanlage in der halben Zeit, *Chemie Ingenieur Technik* 84 (2012), Nr. 5, S. 563–563. DOI: 10.1002/cite.201290033
- [40] HESSEL, V.; ANGELI, P.; GAVRIILIDIS, A.; LÖWE, H.: Gas-liquid and gas-liquid-solid microstructured reactors: contacting principles and applications, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005), Nr. 25, S. 9750–9769. DOI: 10.1021/ie0503139

- [41] HESSEL, V. (Hrsg.); RENKEN, A. (Hrsg.); SCHOUTEN, J. C. (Hrsg.); YOSHIDA, J.-i. (Hrsg.): *Micro Process Engineering: A Comprehensive Handbook*. Bd. 3, Wiley-VCH, 2009 ISBN 978-3-5273-1550-5
- [42] JÄHNISCH, K.; BAERNS, M.; HESSEL, V.; EHRFELD, W.; HAVERKAMP, V.; LÖWE, H.; WILLE, C.; GUBER, A.: Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas-liquid microreactors, *Journal of Fluorine Chemistry* 105 (2000), Nr. 1, 117–128. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)00300-6
- [43] ZIEGENBALG, D.; LÖB, P.; AL-RAWASHDEH, M.; KRALISCH, D.; HESSEL, V.; SCHÖNFELD, F.: Use of "smart interfaces" to improve the liquid-sided mass transport in a falling film microreactor", *Chemical Engineering Science* 65 (2010), Nr. 11, 3557–3566. DOI: 10.1016/j.ces.2010.02.039
- [44] AL-RAWASHDEH, M.; CANTU-PEREZ, A.; ZIEGENBALG, D.; LÖB, P.; GAVRIILIDIS, A.; HESSEL, V.; SCHÖNFELD, F.: Microstructure-based intensification of a falling film microreactor through optimal film setting with realistic profiles and in-channel induced mixing, *Chemical Engineering Journal* 179 (2012), Nr. 0, 318–329. DOI: 10.1016/j.cej.2011.11.014
- [45] NIU, H.; PAN, L.; SU, H.; WANG, S.: Flow Pattern, Pressure Drop, and Mass Transfer in a Gas-Liquid Concurrent Two-Phase Flow Microchannel Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), Nr. 3, S. 1621–1628. DOI: 10.1021/ie801095a
- [46] GUENTHER, A.; JENSEN, K.: Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis, *Lab on a Chip* 6 (2006), Nr. 12, 1487–1503. DOI: 10.1039/b609851g
- [47] SHAO, N.; GAVRIILIDIS, A.; ANGELI, P.: Mass transfer during Taylor flow in microchannels with and without chemical reaction, *Chemical Engineering Journal* 160 (2010), Nr. 3, 873–881. DOI: 10.1016/j.cej.2010.02.049
- [48] LECLERC, A.; ALAME, M.; SCHWEICH, D.; POUTEAU, P.; DELATTRE, C.; BELLEFON, C. d.: Gas-liquid selective oxidations with oxygen under explosive conditions in a microstructured reactor, *Lab on a Chip* 8 (2008), Nr. 5, S. 814–817. DOI: 10.1039/b717985e
- [49] MATSUSHITA, Y.; KUMADA, S.; WAKABAYASHI, K.; SAKEDA, K.; ICHIMURA, T.: Photocatalytic reduction in microreactors, *Chemistry Letters* 35 (2006), Nr. 4, 410–411. DOI: 10.1246/cl.2006.410
- [50] COYLE, E. E.; OELGEMOLLER, M.: Micro-photochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future?, *Photochemical & Photobiological Sciences* 7 (2008), Nr. 11, S. 1313–1322. DOI: 10.1039/b808778d
- [51] OELGEMÖLLER, M.; SHVYDKIV, O.: Recent Advances in Microflow Photochemistry, *Molecules* 16 (2011), Nr. 9, 7522–7550. DOI: 10.3390/molecules16097522
- [52] OELGEMOELLER, M.: Highlights of Photochemical Reactions in Microflow Reactors, *Chemical Engineering & Technology* 35 (2012), Nr. 7, S. 1144–1152. DOI: 10.1002/ceat.201200009

- [53] FUSE, S.; MIFUNE, Y.; TANABE, N.; TAKAHASHI, T.: Continuous-flow synthesis of activated vitamin D3 and its analogues, *Organic & Biomolecular Chemistry* 10 (2012), Nr. 27, S. 5205–5211. DOI: 10.1039/C2OB25511A
- [54] EHRICH, H.; LINKE, D.; MORGENSCHWEIS, K.; BAERNS, M.; JÄHNISCH, K.: Application of Microstructured Reactor Technology for the Photochemical Chlorination of Alkylaromatics, *CHIMIA International Journal for Chemistry* 56 (2002), S. 647–653. DOI: 10.2533/000942902777680063
- [55] FUKUYAMA, T.; HINO, Y.; KAMATA, N.; RYU, I.: Quick Execution of [2+2] Type Photochemical Cycloaddition Reaction by Continuous Flow System Using a Glass-made Microreactor, *Chemistry Letters* 11 (2004), S. 1430 – 1431. DOI: 10.1246/cl.2004.1430
- [56] FUKUYAMA, T.; RAHMAN, T.; SATO, M.; RYU, I.: Adventures in inner space: Microflow systems for practical organic synthesis, *Synlett* (2008), Nr. 2, 151–163. DOI: 10.1055/s-2007-1000884
- [57] HOOK, B. D. A.; DOHLE, W.; HIRST, P. R.; PICKWORTH, M.; BERRY, M. B.; BOOKER-MILBURN, K. I.: A Practical Flow Reactor for Continuous Organic Photochemistry, *The Journal of Organic Chemistry* 70 (2005), S. 7558–7564. DOI: 10.1021/jo050705p
- [58] SHVYDKIV, O.; YAVORSKY, A.; NOLAN, K.; YOUSSEF, A.; RIGUET, E.; HOFFMANN, N.; OELGEMOLLER, M.: Photosensitized addition of isopropanol to furanones in a 365 nm UV-LED microchip, *Photochemical & Photobiological Sciences* 9 (2010), S. 1601–1603. DOI: 10.1039/C0PP00223B
- [59] SHVYDKIV, O.; YAVORSKY, A.; TAN, S. B.; NOLAN, K.; HOFFMANN, N.; YOUSSEF, A.; OELGEMOLLER, M.: Microphotochemistry: a reactor comparison study using the photosensitized addition of isopropanol to furanones as a model reaction, *Photochemical & Photobiological Sciences* 10 (2011), S. 1399–1404. DOI: 10.1039/C1PP05024A
- [60] YAVORSKY, A.; SHVYDKIV, O.; NOLAN, K.; HOFFMANN, N.; OELGEMÖLLER, M.: Photosensitized addition of isopropanol to furanones in a continuous-flow dual capillary microreactor, *Tetrahedron Letters* 52 (2011), Nr. 2, 278–280. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.11.018
- [61] WERNER, S.; SELIGER, R.; RAUTER, H.; WISSMANN, F.: Quartz glass micro-photoreactors and synthesis of 10-hydroxycamptothecin and 7-alkyl-10-hydroxycamptothecin, W.C. Heraeus GmbH 2009 (EP2065387A2) – Patent
- [62] SCHENCK, G. O.; KINKEL, K. G.; MERTENS, H.-J.: Photochemische Reaktionen I. Über die Photosynthese des Askaridols und verwandter Endoperoxyde, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 584 (1953), Nr. 1, S. 125–155. DOI: 10.1002/jlac.19535840110
- [63] SCHENCK, G. O.: Probleme präparativer Photochemie, *Angewandte Chemie* 64 (1952), Nr. 1, S. 12–23. DOI: 10.1002/ange.19520640105
- [64] SCHENCK, G. O.: Photochemische Reaktionen II. Über die unsensibilisierte und photosensibilisierte Autoxydation von Furanen, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 584 (1953), Nr. 1, S. 156–176. DOI: 10.1002/jlac.19535840111

- [65] KAUTSKY, H.: Quenching of luminescence by oxygen, *Transactions of the Faraday Society* 35 (1939), S. 216–219. DOI: 10.1039/TF9393500216
- [66] KOCH, E.: Zur photosensibilisierten sauerstoffübertragung : Untersuchung der terminations-schritte durch belichtungen bei tiefen temperaturen, *Tetrahedron* 24 (1968), Nr. 21, 6295–6318. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)96823-1
- [67] WILKINSON, F.; HELMAN, W.; ROSS, A.: Rate Constants for the Decay and Reactions of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution. An Expanded and Revised Compilation, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 24 (1995), Nr. 2, S. 663–1021. DOI: 10.1063/1.555965
- [68] HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101., verb. u. stark erw. A. Gruyter, 1995 ISBN 978-3-1101-2641-9
- [69] LEVENSPIEL, O.: *Chemical Reaction Engineering, third ed.*, 3rd Edition John Wiley & Sons, New York, 1998 ISBN 978-0-4712-5424-9
- [70] SCHENCK, G. O.: Zur Theorie der photosensibilisierten Reaktion mit molekularem Sauerstoff, *Naturwissenschaften* 35 (1948), Nr. 1, S. 28–29. DOI: 10.1007/BF00626628
- [71] DEROSA, M. C.; CRUTCHLEY, R. J.: Photosensitized singlet oxygen and its applications, *Coordination Chemistry Reviews* 233-234 (2002), 351–371. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00034-6
- [72] OHTA, B. K.; FOOTE, C. S.: Characterization of Endoperoxide and Hydroperoxide Intermediates in the Reaction of Pyridoxine with Singlet Oxygen, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002), Nr. 41, S. 12064–12065. DOI: 10.1021/ja0205481
- [73] SELS, B. F.; DE VOS, D. E.; JACOBS, P. A.: Kinetics of the Oxygenation of Unsaturated Organics with Singlet Oxygen Generated from H₂O₂ by a Heterogeneous Molybdenum Catalyst, *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 21, S. 6916–6926. DOI: 10.1021/ja065849f
- [74] COLLINET-FRESSANCOURT, M.; AZAROUAL, N.; AUBRY, J.-M.; NARDELLO-RATAJ, V.: Dimethylsulfoxide as a kinetic booster for the chemical generation of singlet oxygen in methanol, *Tetrahedron Letters* 51 (2010), Nr. 50, 6531–6534. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.10.022
- [75] AUBRY, J.-M.; BOUTTEMY, S.: Preparative Oxidation of Organic Compounds in Microemulsions with Singlet Oxygen Generated Chemically by the Sodium Molybdate/Hydrogen Peroxide System1, *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997), Nr. 23, S. 5286–5294. DOI: 10.1021/ja9644079
- [76] MCKEOWN, E.; WATERS, W. A.: The oxidation of organic compounds by singlet oxygen, *Journal of the Chemical Society B* (1966), S. 1040–1046. DOI: 10.1039/J29660001040
- [77] NARDELLO, V.; HERVÉ, M.; ALSTERS, P. L.; AUBRY, J.-M.: “Dark” Singlet Oxygenation of Hydrophobic Substrates in Environmentally Friendly Microemulsions, *Advanced Synthesis & Catalysis* 344 (2002), Nr. 2, 184–191. DOI: 10.1002/1615-4169(200202)344:2<184::AID-ADSC184>3.0.CO;2-Y

- [78] NARDELLO, V.; CARON, L.; AUBRY, J.-M.; BOUTTEMY, S.; WIRTH, T.; SAHA-MÖLLER CHANTU, R.; ADAM, W.: Reactivity, Chemoselectivity, and Diastereoselectivity of the Oxyfunctionalization of Chiral Allylic Alcohols and Derivatives in Microemulsions: Comparison of the Chemical Oxidation by the Hydrogen Peroxide/Sodium Molybdate System with the Photooxygenation, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), Nr. 34, S. 10692–10700. DOI: 10.1021/ja048589f
- [79] DONG, Y.; CREEK, D.; CHOLLET, J.; MATILE, H.; CHARMAN, S. A.; WITTLIN, S.; WOOD, J. K.; VENNERSTROM, J. L.: Comparative Antimalarial Activities of Six Pairs of 1,2,4,5-Tetraoxanes (Peroxide Dimers) and 1,2,4,5,7,8-Hexaoxonanes (Peroxide Trimers), *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 51 (2007), Nr. 8, 3033–3035. DOI: 10.1128/AAC.00264-07
- [80] RAMIREZ, A. P.; THOMAS, A. M.; WOERPEL, K. A.: Preparation of Bicyclic 1,2,4-Trioxanes from γ,δ -Unsaturated Ketones, *Organic Letters* 11 (2009), Nr. 3, S. 507–510. DOI: 10.1021/o18022853
- [81] WOOTTON, R. C. R.; FORTT, R.; MELLO, A. J.: A Microfabricated Nanoreactor for Safe, Continuous Generation and Use of Singlet Oxygen, *Organic Process Research & Development* 6 (2002), Nr. 2, S. 187–189. DOI: doi:10.1021/op0155155
- [82] MAURYA, R. A.; PARK, C. P.; KIM, D.-P.: Triple-channel microreactor for biphasic gas-liquid reactions: Photosensitized oxygenations, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 7 (2011), S. 1158–1163. DOI: 10.3762/bjoc.7.134
- [83] YAVORSKY, A.; SHVYDKIV, O.; LIMBURG, C.; NOLAN, K.; DELAURE, Y. M. C.; OELGEMOLLER, M.: Photooxygenations in a bubble column reactor, *Green Chemistry* 14 (2012), S. 888–892. DOI: 10.1039/C2GC16439F
- [84] LEVESQUE, F.; SEEBERGER, P. H.: Highly Efficient Continuous Flow Reactions Using Singlet Oxygen as a "Green" Reagent, *Organic Letters* 13 (2011), Nr. 19, S. 5008–5011. DOI: 10.1021/o12017643
- [85] LÉVESQUE, F.; SEEBERGER, P. H.: Kontinuierliche Synthese des Malariawirkstoffs Artemisinin, *Angewandte Chemie* 124 (2012), Nr. 7, S. 1738–1741. DOI: 10.1002/ange.201107446
- [86] MONTGOMERY, D. C.; MYERS, R. H.; CARTER, W. H.; VINING, G. G.: The Hierarchy Principle in Designed Industrial Experiments, *Quality and Reliability Engineering International* 21 (2005), Nr. 2, S. 197–201. DOI: 10.1002/qre.615
- [87] LUH, J.: *Evaluierung neuartiger Lichtquellen für die Synthese*, Friedrich Schiller-Universität Jena; Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Diplomarbeit, 2010
- [88] THE R DEVELOPMENT CORE TEAM: *R: A Language and Environment for Statistical Computing; Reference Index*, 2.15.0 Wien, Österreich: R Foundation for Statistical Computing, 30. 03 2012
- [89] DIAS, A. M. A.; BONIFACIO, R. P.; MARRUCHO, I. M.; PADUA, A. A. H.; COSTA GOMES, M. F.: Solubility of oxygen in n-hexane and in n-perfluorohexane. Experimental determination and prediction by molecular simulation, *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), Nr. 3, S. 543–549. DOI: 10.1039/B207512C

- [90] DIAS, A. M. A.; GONÇALVES, C. M. B.; CAÇO, A. I.; SANTOS, L. M. N. B. F.; PIÑEIRO, M. M.; VEGA, L. F.; COUTINHO, J. A. P.; MARRUCHO, I. M.: Densities and Vapor Pressures of Highly Fluorinated Compounds, *Journal of Chemical & Engineering Data* 50 (2005), Nr. 4, S. 1328–1333. DOI: 10.1021/je050056e
- [91] FRESENIUS, M.; HECK, M.; FRESENIUS, M.; HECK, M.: »Invasive« Beatmung: *Repetitorium Intensivmedizin*, Springer Berlin Heidelberg, 2011 161–194 S ISBN 978–3–642–16879–6
- [92] CHAMBERS, R. D.; SANDFORD, G.; SHAH, A.: Perfluorocarbons as Novel Reaction Media for Photooxidation Reactions, *Synthetic Communications* 26 (1996), Nr. 10, S. 1861–1866. DOI: 10.1080/00397919608003538
- [93] ALSTERS, P. L.; JARY, W.; NARDELLO-RATAJ, V.; AUBRY, J.-M.: "DarkSSinglet Oxygenation of β -Citronellol: A Key Step in the Manufacture of Rose Oxide, *Organic Process Research & Development* 14 (2009), Nr. 1, S. 259–262. DOI: 10.1021/op900076g
- [94] SUCHARD, O.; KANE, R.; ROE, B. J.; ZIMMERMANN, E.; JUNG, C.; WASKE, P. A.; MATTAY, J.; OELGEMÖLLER, M.: Photooxygenations of 1-naphthols: an environmentally friendly access to 1,4-naphthoquinones, *Tetrahedron* 62 (2006), Nr. 7, 1467–1473. DOI: 10.1016/j.tet.2005.11.021
- [95] COYLE, E. E.; JOYCE, K.; NOLAN, K.; OELGEMOLLER, M.: Green photochemistry: the use of microemulsions as green media in photooxygenation reactions, *Green Chemistry* 12 (2010), S. 1544–1547. DOI: 10.1039/C004869K
- [96] OELGEMOLLER, M.; HEALY, N.; OLIVEIRA, L. de; JUNG, C.; MATTAY, J.: Green photochemistry: solar-chemical synthesis of Juglone with medium concentrated sunlight, *Green Chemistry* 8 (2006), Nr. 9, S. 831–834. DOI: 10.1039/B605906F
- [97] HEINDL, D.; JOSEL, H.-P.; ELTZ, H. V. D.; HOELTKE, H.-J.; HERRMANN, R.; BECKERT, R.; ADAM, W.; WEISS, D.: Heterocyclische Dioxetan-Substrate, Verfahren zur Herstellung und Verwendung, Boehringer Mannheim GmbH, 68305 Mannheim, De 1997 (DE19538708A1) – Patent
- [98] BASHEER, C.; VETRICHELVAN, M.; PERERA, A. P. P.; VALIYAVEETIL, S.; LEE, H. K.: Oxidation Of Cyclohexene In A Simple Capillary-microreactor, *International Journal of Nanoscience* 04 (2005), Nr. 04, S. 599–606. DOI: 10.1142/S0219581X05003310
- [99] WILKINSON, F.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B.: Quantum Yields for the Photosensitized Formation of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 22 (1993), Nr. 1, S. 113–262. DOI: 10.1063/1.555934

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Intensitätsabnahme von Licht.	6
2.2	Potentialkurvenschema für die Anregung eines zweiatomigen Moleküls durch Licht.	8
2.3	Jablonski-Diagramm.	9
2.4	Aspekte der reaktionstechnischen Auslegung von Photoreaktoren.	14
2.5	Verschiedene Arten von Gas-Flüssig-Strömungen in Mikroreaktoren.	17
2.6	Reaktionsschema photosensibilisierter Reaktionen.	21
2.7	Anlage zur Herstellung von Ascaridol durch Sonnenbelichtung.	22
4.1	Foto eines OLED-Displays und dessen Emissionsspektrum.	30
4.2	Foto einer orangenen OLED und deren Emissionsspektrum.	31
4.3	Foto einer OSRAM CDW-031 OLED und deren Emissionsspektrum.	31
4.4	3-D Darstellung der Reproduzierbarkeit bei Verwendung von 3 Modulen mit jeweils einer weißen OLED.	36
4.5	Kolben mit angebrachten OLED-Displays.	38
4.6	Umsatz des α -Terpinens im Kolben in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei Verwendung der OLED-Displays.	39
4.7	LTF Verweilzeitstrecke mit montiertem OLED-Display.	40
4.8	Versuchsanordnung zur Testung der OSRAM CDW-031 OLEDs.	42
4.9	Umsatz in Abhängigkeit des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms (orangene OLEDs).	44
4.10	Umgesetzte Konzentration des Terpinens in Abhängigkeit des O_2/RL -Verhältnisses und des Gesamtvolumenstroms (orangene OLEDs).	45
4.11	3D-Darstellung des entwickelten Photoreaktors.	48
4.12	Fotos des stapelbaren Photomikroreaktor.	48
4.13	Umgesetzte Konzentration von Terpinen in Abhängigkeit der Terpinenkonzentration (weiße OLEDs).	51
4.14	Umgesetzte Konzentration von Terpinen in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration (weiße OLEDs).	52
4.15	Umgesetzte Konzentration von Terpinen in Abhängigkeit des Lösungsmittels (weiße OLEDs).	54

4.16	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit.	55
4.17	Umgesetzte Konzentration von Terpinen in Abhängigkeit der Temperatur (weiße OLEDs).	56
4.18	Theoretische UV/VIS Spektren der Farbstoffe und Farbstoffgemische.	57
4.19	Umgesetzte Konzentration von Terpinen in Abhängigkeit des Sensibilisators (weiße OLEDs).	58
4.20	Versuchsaufbau mit variierender Anzahl an weißen OLEDs.	61
4.21	Umgesetzte Konzentration von Terpinen in Abhängigkeit der Anzahl an weißen OLEDs.	62
4.22	Versuchsaufbau zur Testung des Reaktorsystems unter Verwendung einer Wolframlampe.	64
4.23	Umgesetzte Konzentration von Terpinen in Abhängigkeit der Lichtquelle.	65
4.24	3-fach Stapel mit teilweise eingebautem Vlies.	65
4.25	Umgesetzte Konzentration von Terpinen in Abhängigkeit des Reflexionsgrades (weiße OLEDs).	66
4.26	Umgesetzte Konzentration von Terpinen in Abhängigkeit der Anzahl der Verweiler bei Verwendung von zwei OLEDs pro Modul (weiße OLEDs)..	68
4.27	Umgesetzte Konzentration von Terpinen in Abhängigkeit der Anzahl der Verweiler bei Verwendung einer OLED pro Modul (weiße OLED).	69
4.28	Allgemeines Fließschema der Verweilzeitmessungen.	72
4.29	Eingangs- und Ausgangssignal der Verweilzeitmessung bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel.	72
4.30	Mittlere Verweilzeiten bei Verwendung von Methanol.	74
4.31	Mittlere Verweilzeiten bei Verwendung von Isopropanol und tertiär-Amylalkohol.	75
4.32	Ablaufschema der Modellanpassung.	78
4.33	Exemplarischer Vergleich der optimalen Parameter des Dispersionsmodells mit dem Rührkesselmodell.	79
4.34	Bodensteinzahlen der Eingangssignale bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel.	80
4.35	Bodensteinzahlen der Ausgangssignale bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel.	81
4.36	Bodensteinzahlen der Eingangs- und Ausgangssignale bei Verwendung von Methanol und einem O ₂ /RL-Verhältnis von 0,5.	82
4.37	Umgesetzte Konzentrationen des Citronellols in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen.	86
4.38	UV/VIS-Spektrum der Reaktionslösung mit Terpinen und Naphthalin und umgesetzte Konzentration von Naphthalin in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen.	88
4.39	Konzentrations-Zeitdiagramm der Umsetzung von 2-(3-Methoxyphenyl)-3-Methyl-1-Benzofuran mit ¹ O ₂	89
4.40	Versuchsaufbau zur Synthese von Ascaridol in einem Kolben.	92
4.41	Konzentrations-Zeit-Diagramm bei Verwendung unterschiedlicher Lichtquellen und Reaktoren.	93
4.42	Emissionsfläche einer OLED und Projektionsfläche der Verweilzeitkanäle.	100
4.43	Absorbierter Anteil der Photonen in Abhängigkeit von der Wellenlänge.	101
4.44	Sankey-Diagramm der Energieverluste.	102
4.45	Gesamteffizienz des Reaktorsystems bezogen auf den emittierten Photonenstrom.	104

4.46	Effizienz des Reaktionssystems bezogen auf den emittierten Photonenstrom abzüglich der Reflexion.	105
4.47	Gesamteffizienz des Reaktionssystems mit einer und zwei OLEDs pro Modul bezogen auf den emittierten Photonenstrom.	107
4.48	Stoffmengenstrom des umgesetzten Eduktes bei Verwendung einer OLED pro Modul.	109
4.49	Stoffmengenstrom des umgesetzten Eduktes bei Verwendung von zwei OLEDs pro Modul.	110
4.50	Stoffmengenstrom des umgesetzten Eduktes bei Verwendung von 3 Modulen mit einer OLED pro Modul und einer Wolframlampe.	111
A.1	Allgemeines Fließschema der Versuchsanlage.	133

Schemaverzeichnis

2.1	Umlagerung von Santonin zur Photosantonsäure.	3
2.2	Kontinuierliche Synthese von Vitamin D ₃ mit Hilfe von mikrostrukturierten Photoreaktoren.	18
2.3	Photohalogenierung von Toluol-2,4-diisocyanat.	19
2.4	[2+2]-Cycloaddition von 2-Cyclohexen-1-on mit Vinylacetat.	19
2.5	Photoisomerisierung von Camptothecin-N-oxiden zu 10-Hydroxycamptothecinen	19
2.6	Abbau von 4-Chlorphenol und Reduktion von Benzaldehyd und 4-Nitrotoluen . .	20
2.7	Synthese von Ascaridol	20
2.8	Möglichen Reaktionspfade von ¹ O ₂ mit organischen Substanzen.	23
2.9	Photosensibilisatoren	24
4.1	Industrielle Syntheseroute von (-)-Rosenoxid.	86
4.2	Synthese von Juglon.	87
4.3	Reaktionsschema der Umsetzung von 2-(3-Methoxyphenyl)-3-Methyl-1-Benzofuran mit ¹ O ₂	89
4.4	Umsetzung von Cyclohexen mit ¹ O ₂ bis zum 1,3-Cyclohexadien.	90

Tabellenverzeichnis

2.1	Lichtquellen und deren Eigenschaften.	11
4.1	Ergebnisse der Umsetzung von α -Terpinen im Kolben mit unterschiedlichen Lichtquellen.	38
4.2	Ergebnisse der Umsetzung von α -Terpinen im Kolben mit OLED-Displays.	38
4.3	Ergebnisse der Umsetzung von α -Terpinen im Mikroreaktor mit OLED-Displays.	40
4.4	Ergebnisse der Terpinen Umsetzung mit OSRAM OREBEOS CDW-031 Engineering Samples OLEDs im Mikroreaktor.	42
4.5	Lebensdauer von $^1\text{O}_2$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln.	53
4.6	Achsenabschnitte n der Abhängigkeit der umgesetzten Konzentration als Funktion der Anzahl der OLEDs.	63
4.7	Vergleich der Abhängigkeiten der umgesetzten Konzentration von der Anzahl der Verweiler.	70
4.8	Ergebnisse der Versuche mit Perfluorhexan als Sauerstoffträger.	84
4.9	Gleichgewichtskonzentration des $^1\text{O}_2$ in verschiedenen Reaktoren unter Verwendung unterschiedlicher Lichtquellen.	95
4.10	Einzelwirkungsgrade der verschiedenen Einflussfaktoren.	99
4.11	Verschiedene Wirkungsgrade für ausgewählte Betriebsbedingungen.	103
A.1	Reinheiten der eingesetzten Edukte.	136

A.1 Versuchsaufbau

Der allgemeine Versuchsaufbau für eine Anlage mit drei Verweilzeitstrecken ist in [Abbildung A.1](#) dargestellt. Für die Förderung der Medien kamen neMESYS Spritzenpumpen der Cetoni GmbH zum Einsatz. Durch die Kopplung von zwei Spritzen war es möglich, die Fluide kontinuierlich zu fördern. Während eine Spritze entleert und damit das Fluid in den Reaktor gefördert wurde, konnte die zweite Spritze gefüllt werden. Nach Entleerung der ersten Spritze wurde der Betriebsmodus umgeschaltet und die nun leere Spritze wurde wieder befüllt. Beim Umschalten wurde gleichzeitig der Entleerungsvorgang der zweiten (gefüllten) Spritze gestartet.

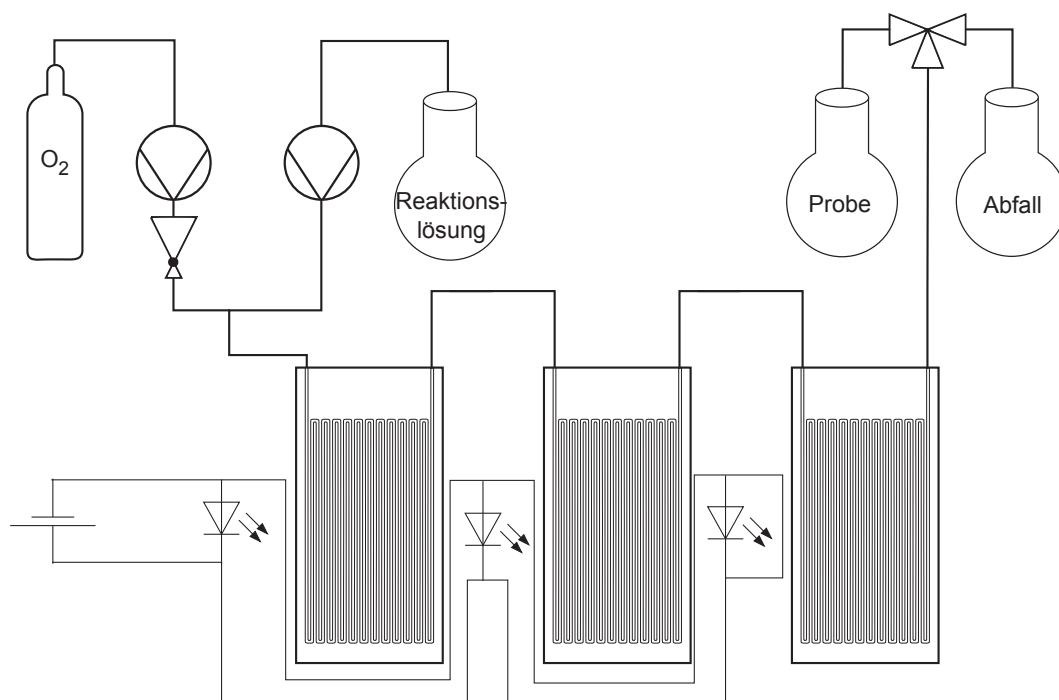


Abbildung A.1: Allgemeines Fließschema der Versuchsanlage.

Ein Doppelspritzenmodul war hierbei an eine Sauerstoffflasche bzw. an die Sauerstoffleitung des allgemeinen Gasversorgungssystem des Instituts angeschlossen. Aufgrund der Kompressibilität des Gases war es notwendig, die Spritzen jeweils mit Überdruck zu befüllen (Ausgleich des Druckabfalls über den Reaktor). Der Überdruck ist hierbei abhängig von der Anzahl der verwendeten Verweilzeitstrecken und dem Lösungsmittel. Vor jedem Versuch wurde der Überdruck deshalb so eingestellt, dass ein stabiler Betrieb mit konstanten Strömungsbedingungen (insbesondere beim Wechsel der Spritzen) gewährleistet war. Zusätzlich war zwischen der Pumpe und dem T-Stück, das der Kontaktierung der Fluide diente, ein Rückschlagventil (Öffnungsdruck 0,2 bar) installiert. Diese Maßnahme ermöglichte einen stabilen Betrieb, da sich so ein zusätzlicher Vordruck vor dem Reaktor aufbaute, der die Fluide durch die Kanäle drückte.

Das zweite Doppelspritzenmodul wurde aus dem Vorratsbehälter der Reaktionslösung gespeist. Die geförderte Reaktionslösung wurde über ein T-Stück mit dem Gas kontaktiert und anschließend in die Verweilzeitstrecken gepumpt. Die Anzahl der Verweilzeitstrecken sowie die Anzahl der Lichtquellen pro Verweilzeitstrecke konnten flexibel angepasst werden.

Nach dem Verlassen der Verweilzeitstrecke war es möglich, die Fluide über einen 3-Wege-Hahn entweder in einen Abfallbehälter oder in ein Probengefäß zu leiten.

Die OLEDs wurden über ein Gleichspannungsnetzteil mit Strom versorgt. Hierbei wurde jeweils die Stromstärke mit 200 mA/OLED eingestellt. Die Spannung stellte sich entsprechend selbst ein und betrug im Allgemeinen 3,5 V.

A.2 GC Methoden

Für die Konzentrationsbestimmungen stand ein Varian CP-3900 Gaschromatograph mit einem Varian CP-8400 Autosampler zur Verfügung. In das Gerät war eine HP-5 Säule der Firma Agilent mit einer Länge von 30 m, einem Innendurchmesser von 0,320 mm und einer Schichtdicke von 0,25 μm eingebaut. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einem konstanten, Temperatur geregelten Volumenstrom von 3 mL/min eingesetzt.

Der Gaschromatograph war mit einem FID-Detektor ausgestattet, welcher bei einer Temperatur von 280 °C mit Wasserstoff und Druckluft betrieben wurde. Stickstoff konnte als Makeup-Gas verwendet werden. Der Volumenstrom von N₂ und H₂ wurde auf 50 mL/min eingestellt. Der Volumenstrom der Druckluft betrug 300 mL/min.

Als Injektionsmethode fand ein Split/Splitless Modus Verwendung, bei dem das Injektionsvolumen 1 μL betrug. Das Splitverhältnis wurde beim Einspritzen auf ein Verhältnis von 1:10 eingestellt und nach 0,01 Minuten auf 1:35 erhöht.

Für die untersuchten Edukte wurde das Temperaturprofil jeweils angepasst. Die jeweiligen Einstellungen sollen deshalb im Folgenden zusammengefasst werden. Anstatt der Retentionszeiten der Verunreinigungen ist jeweils der Gesamtanteil der Verunreinigung an der Gesamtfläche der Peaks angegeben.

A.2.1 Terpinen

- Injektortemperatur: 250 °C
- Temperaturprofil: 35 °C, gehalten für 1 min. Anschließend erfolgte eine Temperaturerhöhung mit einer Geschwindigkeit von 20 K/min bis auf eine Temperatur von 240 °C.

- Retentionszeiten: Terpinen 4,75 min; Standard 6,20 min; Ascaridol 6,46 min; Zerfallsprodukte des Ascaridols 6,58 min, 6,72 min, 6,78 min, 6,92 min
- Die Summe der Verunreinigungen betrug bei allen Messungen weniger als 2 % der Gesamtfläche.

A.2.2 Citronellol

- Injektortemperatur: 250 °C
- Temperaturprofil: 35 °C, gehalten für 1 min. Anschließend erfolgte eine Temperaturerhöhung mit einer Geschwindigkeit von 20 K/min bis auf eine Temperatur von 150 °C. Bei dieser Temperatur wurde die Temperatur 5 min gehalten.
- Retentionszeiten: Standard 6,15 min; Citronellol 6,36 min; Reaktionsprodukte 7,18 min, 7,61 min, 7,78 min
- Die Summe der Verunreinigungen betrug bei allen Messungen weniger als 2 % der Gesamtfläche.

A.2.3 1,5-Dihydroxynaphthalin

- Injektortemperatur: 350 °C
- Temperaturprofil: 35 °C, gehalten für 1 min. Anschließend erfolgte eine Temperaturerhöhung mit einer Geschwindigkeit von 20 K/min bis auf eine Temperatur von 250 °C. Bei dieser Temperatur wurde die Temperatur 5 min gehalten.
- Retentionszeiten: Produkt 1 1,36 min; Naphthalin 1,73 min, Standard 6,15 min; Produkt 2 8,22,; Zerfallsprodukt Naphthalin 10,06 min
- Die Summe der Verunreinigungen betrug bei allen Messungen weniger als 2 % der Gesamtfläche.

A.2.4 2-(3-Methoxyphenyl)-3-Methyl-1-Benzofuran

- Injektortemperatur: 250 °C
- Temperaturprofil: 35 °C, gehalten für 1 min. Anschließend erfolgte eine Temperaturerhöhung mit einer Geschwindigkeit von 20 K/min bis auf eine Temperatur von 300 °C. Bei dieser Temperatur wurde die Temperatur 5 min gehalten.
- Retentionszeiten: Standard 6,15 min; Benzofuran 11,55 min, Hauptprodukt 11,87 min, ;weitere Reaktionsprodukte 11,01 min, 11,24 min, 11,71 min
- Die Verunreinigungen waren im Ausgangsstoffes enthalten. Die Summe der Verunreinigungen betrug bei allen Messungen rund 10 % der Gesamtfläche.

A.2.5 Cyclohexen

- Injektortemperatur: 250 °C
- Temperaturprofil: 35 °C, gehalten für 1 min. Anschließend erfolgte eine Temperaturerhöhung mit einer Geschwindigkeit von 20 K/min bis auf eine Temperatur von 240 °C.
- Retentionszeiten: Cyclohexen 6,13 min
- Verunreinigungen konnten nicht gefunden werden.

A.3 Chemikalien

Chemikalien wurden ohne weitere Aufarbeitung, wie von der Chemikalienausgabe erhalten, eingesetzt. Die unterschiedlichen Edukte wurden von Sigma Aldrich bezogen und direkt verwendet. Das 2-(3-Methoxyphenyl)-3-Methyl-1-Benzofuran wurde freundlicherweise von PD Dr. Dieter Weiß (Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena) zur Verfügung gestellt.

Substanz	Reinheit/%
α -Terpinen	89
Citronellol	99
1,5-Dihydroxynaphthalin	97
Cyclohexen	99

Tabelle A.1: Reinheiten der eingesetzten Edukte.

A.4 Analytik

Aufgrund der Tatsache, dass alle untersuchten Reaktionen in der Literatur bekannt und gut beschrieben sind wurde, weitestgehend auf eine umfassende analytische Untersuchung der Produkte verzichtet. Informationen zur Analytik der Reaktion von Citronellol mit $^1\text{O}_2$ mit sind in 84 zu finden^[84]. Für die Umsetzung von 1,5-Dihydroxynaphthalin sei auf 94 verwiesen^[94].

Für die Ascaridol-Synthese wurden NMR- und IR-Spektren des Produktes aufgenommen. Dabei wurden folgende Daten erhalten:

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ = 0,94 (d, J = 6,9 Hz, 6 H); 1,32 (s, 3 H); 1,47 (d, J = 9,3 Hz, 2 H); 1,87 (dt, J = 13,8, 6,9 Hz, 1 H); 2,00 – 1,93 (m, 2 H), 6,36 (dd, J = 33,5; 8,6 Hz, 2 H).

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3051 s, 2964 m, 2931 m, 2877 s, 1450 m, 1377 m, 1309 s, 1259 m, 1016 m, 944 m, 881 s, 801 m.

Die Spektraldaten stimmen mit den Literaturdaten überein^[81;84].

A.5 Messung der Bestrahlungsstärke

Die Messung der Bestrahlungsstärke der weißen OLEDs wurde von der Carl Zeiss AG in Jena durchgeführt. Hierfür wurden die OLEDs so vor einer Ulbrichtkugel (ISP250 Instrument Systems) positioniert, dass das Licht durch eine Blende in die Kugel eingestrahlt wurde. Hierdurch war eine

definierte Emissionsfläche gewährleistet. Die Bestrahlungsstärke konnte mit diesem Aufbau mit einem Spektralradiometer CAS140CT-154 von Instrument Systems vermessen werden.



Skript zur Parameterbestimmung der Verweilzeitmodelle

```
1 #Pakete
2 {
3 library(foreach)
4 library(doParallel)
5 cl <- makeCluster(3)
6 registerDoParallel(cl)
7 }
8 #Variablen
9 {
10 rm(list=ls()) # clean up
11 pfad.v<-getwd();
12 pfad.v<-paste(pfad.v,"/",sep="");
13 datei.liste.v <- "Verweilzeit_allles"
14 endung.v <- ".txt"
15 skip.v <- 9
16 endung2.v <- ".csv"
17 skip2.v <- 0
18 dec.v <- ","
19 sep.v <- "\t"
20 start_messreihe <- 2
21 anzahl_messreihen <- 3
22 schrittweite.v <- 1.5
23 schrittweite0.v <- 10
24 endung.bild.v2 <- ".pdf"
25 endung.bild.v3 <- ".png"
26 differenz.v<- 0.5
27 iterationen_init.v<-32
28 zaehler<-0
29 minimalwert.v <- 0.01
30 N.teiler.v <- 10
31 N.start <- 2
32 grenze1.v <- 0
33 grenze2.v <- 0
34 }
35
36 dateiauslesen <- function(v.pfad,v.datei,v.endung,v.skip){ # Datei einlesen
37   pfad.v2 <- paste(v.pfad,v.datei,v.endung,sep=""); # Zusammenfügen des Pfades
38   v.messung <- read.table(pfad.v2,sep=sep.v,dec=dec.v,header=TRUE,skip=v.skip); # Auslesen der Datei
39   return(v.messung); # Rückgabe der eingelesenen Daten
40 }
41
42 dateiausgabe <- function(v.ergebnisse,v.datei,v.spalte,v.pfad,v.endung,v.weiteres){ # Daten in Datei schreiben
43   pfad.v2 <- paste(v.pfad,v.datei,"_",v.spalte,"_Ergebnisse",v.weiteres,v.endung,sep=""); # Zusammenfügen des Pfades
44   write.table(v.ergebnisse,file=pfad.v2,sep="\t"); # Ausgabe der Datei
45 }
46
47 saubern <- function(v.messung,v.zeit.norm,v.laenge,v.N,v.normierungswert,v.minimalwert,v.median,v.modell){ #
48   Korrektur der Messwertschwankungen durch den Taylor-Flow
49   # Initialisieren der Variablen
50   v.fehlerquadratsumme <- 0
51   v.zaehler <- 0
52   v.saubere.liste.werte <- numeric(length = v.laenge)
53   v.saubere.liste <- data.frame(zeit=v.zeit.norm,werte=v.saubere.liste.werte,fit=v.saubere.liste.werte)
54   v.saubere.liste[,1] <- v.zeit.norm
55   v.saubere.liste[,2] <- v.messung
56   if (v.modell == 1) {
57     v.saubere.liste[,3] <- ((v.N * (v.N *v.saubere.liste[,1])**v.N - 1))/(factorial(v.N - 1)) * exp(-v.N * v.
58       saubere.liste[,1])/v.normierungswert # Berechnung der Werte der Anpassungsfunktion mit vorgegebener
59       Anzahl an Zellen
60   } else {
```

ANHANG B. SKRIPT ZUR PARAMETERBESTIMMUNG DER VERWEILZEITMODELLE

```
58   v.saubere.liste[,3] <- 1/2*sqrt(v.N/pi/v.saubere.liste[,1])*exp(-(1-v.saubere.liste[,1])**2*v.N/4/v.saubere.
    liste[,1])/v.normierungswert# Berechnung der Werte der Anpassungsfunktion mit vorgegebener
    Bodensteinzahl
59 }
60 # Wertübernahme und Korrektur nicht definierter Werte
61 v.saubere.liste.ok <- subset(v.saubere.liste,v.saubere.liste[,3]> v.minimalwert )
62 v.saubere.liste.nichtok <- subset(v.saubere.liste,v.saubere.liste[,3]<= v.minimalwert)
63 v.saubere.liste.nichtok2 <- subset(v.saubere.liste,is.na(v.saubere.liste[,3])==TRUE)
64 vektor <- runif(length(v.saubere.liste.nichtok[,3]),-1,1)
65 v.saubere.liste.nichtok[,2] <- v.median+(vektor*(abs(v.minimalwert*1.5)))
66 vektor <- runif(length(v.saubere.liste.nichtok2[,3]),-1,1)
67 v.saubere.liste.nichtok2[,2] <- v.median+(vektor*(abs(v.minimalwert*1.5)))
68 v.saubere.liste.nichtok2[,3] <- vektor
69 v.saubere.liste <- rbind(v.saubere.liste.ok, v.saubere.liste.nichtok)
70 v.saubere.liste <- rbind(v.saubere.liste, v.saubere.liste.nichtok2)
71 v.saubere.liste <- v.saubere.liste[order(v.saubere.liste[,1]),]
72 v.fehlerquadratsumme <- sum((v.saubere.liste.ok[,3] - v.saubere.liste.ok[,2])**2) # Berechnung der
    Fehlerquadratsumme nur aus den Werten größer dem Minimalwert
73 resultat <- data.frame(werte=v.saubere.liste[,2:3],fqs=v.fehlerquadratsumme) # Zusammenfassen der Werte
74 return(resultat) # Rückgabe der Werte
75 }
76
77 grenzen <- function(v.tmax){ # Berechnung der Grenzen
78   v.untere.grenze<-v.messung[which(v.messung==v.tmax)] # Berechnung der unteren Grenzen
79   v.grenzen<-data.frame(og=v.obere.grenze,ug=v.untere.grenze,og2=v.obere.grenze2) # Zusammenfassen der Werte
80   return(v.grenzen) # Rückgabe der Werte
81 }
82
83 zeichnenvergleich <- function(v.messung,v.zeit.norm,v.saubere.werte,v.text){ # Darstellung der ursprünglichen Werte
    mit den korrigierten Werten
84   plot(v.zeit.norm,v.messung,ylab="Transmission/%",xlab="normierte Zeit/1") # ursprüngliche Werte
85   points(v.zeit.norm,v.saubere.werte[,1],col="red") # korrigierte Werte
86   mtext(v.text,side=3,line=0,adj=0)
87 }
88
89 zeichnenvergleich2 <- function(v.zeit,v.werte,v.N,v.normierungswert,v.fit,v.messung){ # Darstellung der normierten
    Werte mit den normierten Werten der Funktion
90   plot(v.zeit,v.werte[,1],type="p",col="red",ylab="Normiertes Signal/1",xlab="normierte Zeit/1");
91   points(v.zeit,v.fit[,1],type="l");
92   plot(v.zeit,v.messung,type="p",col="red",ylab="Normiertes Signal/1",xlab="normierte Zeit/1");
93   points(ylim=c(0,1),v.zeit,v.fit[,1],type="l")
94 }
95
96 zeichnenergebnisse <- function(v.ergebnisse,text1){ # Darstellung der Entwicklung der Fehlerquadratsumme
97   text1 <- paste(text1, "/1",sep="")
98   plot(ergebnisse[,2],ergebnisse[,3],ylab="Summe der Fehlerquadrate/1",xlab=text1)
99 }
100
101 normierungszeit <- function(v.messung,v.tmax){ # Normierung der Zeitwerte mit der wahrscheinlichsten Verweilzeit
102   v.zeit.normiert<-data.frame(zeit=numeric());
103   v.zeit.normiert <- v.messung[,1]/(v.tmax);
104   v.resultat <- data.frame(v.zeit.normiert,v.tmax)
105   return(v.resultat) # Rückgabe der Werte
106 }
107
108 normierung <- function(liste.v,v.normiert,v.obere.grenze,v.untere.grenze){ # Messwerte innerhalb der vorgegebenen
    Grenzen auf 0-1 normieren
109   v.normiert <- liste.v
110   v.normiert <- (v.obere.grenze-v.normiert)/(v.obere.grenze-v.untere.grenze);
111   return(v.normiert) # Rückgabe der Werte
112 }
113
114 normierung2 <- function(v.zeit,v.N,v.modell){ # Bestimmung der Normierungswerte für die Zeit und die Modellwerte für
    die beiden Modellgleichungen
115   if (v.modell == 1){
116     v.normierungszeitpunkt <- v.zeit[(which.max(((v.N * (v.N * v.zeit)^(v.N - 1))/(factorial(v.N - 1)) * exp(-v.N *
        v.zeit))))];
117     v.normierungswert <- (((v.N * (v.N * v.normierungszeitpunkt)^(v.N - 1))/(factorial(v.N - 1)) * exp(-v.N * v.
        normierungszeitpunkt)));
118   } else {
119     v.normierungszeitpunkt <- v.zeit[(which.max(1/2*sqrt(v.N/pi/v.zeit)*exp(-(1-v.zeit)**2*v.N/4/v.zeit)))]);
120     v.normierungswert <- (1/2*sqrt(v.N/pi/v.normierungszeitpunkt)*exp(-(1-v.normierungszeitpunkt)**2*v.N/4/v.
        normierungszeitpunkt));
121   }
122   v.werte <- data.frame(zeitpunkt=v.normierungszeitpunkt,wert=v.normierungswert) # Zusammenfassen der Werte
123   return(v.werte) # Rückgabe der Werte
124 }
125
126
127 zellenanpassung <- function(v.N.teiler,v.ergebnisse,v.N.zaehler,v.grenze1,v.grenze2,v.iter,v.schrittweite,v.iter.init,
    v.schrittweite0,v.modell,v.iterationen){ # Anpassung der Modellparameter für die einzelnen Iterationen
128   if (v.N.zaehler > 1){ # Abfangen der erste Iteration
129     v.N <- v.ergebnisse[v.iter,2]
130     v.differenz <- as.numeric(v.ergebnisse[v.iter,3]) - as.numeric(v.ergebnisse[(v.iter-1),3])
131   } else {
132     v.differenz <- 1
133     v.N <- 2
134   }
135   if (v.N.zaehler > 0 && v.N.zaehler < (v.iter.init-1)){ # Unterscheidung für die beiden Modelle
136     if (v.modell == 1) {
```

```

137     v.N <- v.N + v.schrittweite
138   } else {
139     v.N <- v.N * v.schrittweite
140   }
141 }
142 if (v.N.zaehler == (v.iter.init-11) || (v.N > 102 && v.modell == 1)){ # Anpassung für Verfeinerungsschritt
143   v.N.zaehler <- (v.iter.init-2)
144   v.grenze <- vergleich(v.ergebnisse,v.iter,v.iter.init,v.modell)
145   v.grenze1 <- as.numeric(v.grenze[,1])
146   v.grenze2 <- as.numeric(v.grenze[,2])
147   v.N <- v.grenze1 + (v.grenze2-v.grenze1)/v.N.teiler
148   v.iterationen <- v.iter.init-11
149 }
150 if (v.N.zaehler > (v.iter.init-2) && v.N.zaehler < (v.iter.init+8)){
151   v.N <- v.N+(v.grenze2-v.grenze1)/v.N.teiler
152 }
153 if (v.N.zaehler == (v.iter.init+7)){
154   v.iterationen <- 0
155 }
156 if (v.N.zaehler == (v.iter.init+50)){
157   v.N <- as.numeric(v.ergebnisse[which.min(ergebnisse[,3]),2])
158   v.N.zaehler <- as.numeric(which.min(ergebnisse[,3]))
159 }
160 resultat <- data.frame(v.N.zaehler,v.N,v.grenze1,v.grenze2,v.differenz,v.iterationen) # Zusammenfassen der
      Werte
161   return(resultat) # Rückgabe der Werte
162 }
163 }
164 vergleich <- function(v.ergebnisse,v.iter,v.iter.init,v.modell,v.N.zaehler){ # Bestimmung der beiden Werte mit der
      kleinsten FQS zur Festlegung der Grenzen der Verfeinerung
165   v.minimum <- which.min(v.ergebnisse[,3])
166   if (v.minimum>1){
167     if (v.minimum == nrow(v.ergebnisse)){
168       v.minimum1 <- v.minimum - 1
169       v.minimum2 <- v.minimum - 2
170     } else {
171       v.minimum1 <- v.minimum - 1
172       v.minimum2 <- v.minimum + 1
173     }
174   } else {
175     v.minimum1 <- 2
176     v.minimum2 <- 3
177   }
178   v.min1.erg <- as.numeric(v.ergebnisse[v.minimum1[,1],3]) - as.numeric(v.ergebnisse[v.minimum[,1],3])
179   v.min2.erg <- as.numeric(v.ergebnisse[v.minimum2[,1],3]) - as.numeric(v.ergebnisse[v.minimum[,1],3])
180   if (v.min1.erg < v.min2.erg){
181     v.grenze1 <- as.numeric(v.ergebnisse[v.minimum1[,2],2])
182     v.grenze2 <- as.numeric(v.ergebnisse[v.minimum[,2],2])
183   } else {
184     v.grenze1 <- as.numeric(v.ergebnisse[v.minimum[,2],2])
185     v.grenze2 <- as.numeric(v.ergebnisse[v.minimum2[,2],2])
186   }
187   v.grenze <- data.frame(v.grenze1,v.grenze2)
188   return(v.grenze)
189 }
190 }
191 daten.v <- dateiauslesen(pfad.v,datei.liste.v,endung2.v,skip2.v) # Einlesen und Aufbereiten der Messwerte
192 datei.v1 <- daten.v[,1]
193 basis1.v <- daten.v[,2]
194 tmax1.v <- daten.v[,3]
195 basis2.v <- daten.v[,4]
196 tmax2.v <- daten.v[,5]
197 volst.v <- daten.v[,6]
198 verh.v <- daten.v[,7]
199 lm.v <- daten.v[,8]
200 verweiler.v <- daten.v[,9]
201 }
202 foreach(datei.v = datei.v1)%dopar%{#Schleife über alle Dateien
203   start.zeit.1<- Sys.time() # Auslesen der Systemzeit für Laufzeitberechnung
204   messung.v <- dateiauslesen(pfad.v,datei.v,endung.v,skip.v) # Auslesen der Messdaten
205   laenge.v <- nrow(messung.v) # Länge der Messreihe
206   for (spalte.v in start_messreihe:anzahl_messreihen){#Schleife über die einzelnen Signal Datensätze
207     start.zeit.2 <- Sys.time() # Auslesen der Systemzeit für Laufzeitberechnung
208     # Textausgabe
209     text <- paste("Datei",datei.v,"Spalte:",spalte.v,"\n");
210     writeLines(text);
211     messung.v2 <- data.frame(messung.v[,1],messung.v[,spalte.v])
212     messung.v2.werte <- messung.v2[,2]
213     if (spalte.v == 2){ # Zuweisen des Basiswertes in Abhängigkeit vom Eingangs und Ausgangssignal
214       messung.v2.werte.median <- basis1.v[which(datei.v1==datei.v)]
215       tmax.v <- tmax1.v[which(datei.v1==datei.v)]
216     } else{
217       messung.v2.werte.median <- basis2.v[which(datei.v1==datei.v)]
218       tmax.v <- tmax2.v[which(datei.v1==datei.v)]
219     }
220     # Zeit auf wahrscheinliche Verweilzeit normieren
221     print("Normierung der Zeit")
222     zeit.norm <- normierungzeit(messung.v2,tmax.v)
223     zeit.norm <- zeit.norm[,1]
224     # Messwerte innerhalb der vorgegebenen Grenzen auf 0-1 normieren

```

ANHANG B. SKRIPT ZUR PARAMETERBESTIMMUNG DER VERWEILZEITMODELLE

```
225 print ("Normierung der Messwerte")
226 untere.grenze.v <- messung.v2.werte[which(messung.v2[,1]==tmax.v)]
227 messung.v2.werte.norm <- data.frame(werte=numeric());
228 messung.v2.werte2 <- data.frame(messung.v2[,2])
229 messung.v2.werte.norm <- normierung(messung.v2.werte2, messung.v2.werte.norm, messung.v2.werte.median, untere.grenze.
    v)
230 messung.v2.werte.median.norm <- 0
231 for (modell.v in 1:2) { # Schleife für die verschiedenen Modelle
232   if (modell.v == 1){
233     print("Rührkesselmodell")
234   } else {
235     print("Dispersionsmodell")
236   }
237   N <- N.start
238   N.zaehler.v <- 0
239   iterationen.v <- iterationen_init.v
240   iteration.zaehler.v <- 0
241   ergebnisse <- data.frame(Iteration=numeric(), Anzahl=numeric(), Fehlerquadratsumme=numeric())
242   while(iterationen.v > 0){ #Optimierungsschleife zur Anpassung der oberen Grenze mittels Rührkesselmodell, ausgehend
     von der zuvor bestimmten Anzahl der Rührkessel
243     par(mfrow=c(1,4))
244     N.zaehler.v <- N.zaehler.v + 1
245     iteration.zaehler.v <- iteration.zaehler.v + 1
246     # Textausgabe
247     text <- paste("\nIteration:", iteration.zaehler.v, "\n")
248     writeLines(text);
249     # Bestimmung der Normierungswerte der Modellfunktion
250     normwerte.v <- normierung2(zeit.norm, N, modell.v)
251     normierungszeitpunkt <- normwerte.v[1]
252     normierungswert <- normwerte.v[1,2]
253     print("Säuberung")
254     saubere.liste.v <- saubern(messung.v2.werte.norm[,1], zeit.norm, laenge.v, N, normierungswert, minimalwert.v,
       messung.v2.werte.median.norm, modell.v)
255     saubere.werte.norm <- data.frame(werte=saubere.liste.v[,1])
256     fehlerquadratsumme <- saubere.liste.v[1,3]
257     fit.v <- data.frame(fit=saubere.liste.v[,2])
258     # Textausgabe
259     text1 <- sprintf("%1.0f", iteration.zaehler.v)
260     text2 <- sprintf("%1.2f", as.numeric(N))
261     text3 <- sprintf("%1.2e", fehlerquadratsumme)
262     text4 <- sprintf("%1.2e", differenz.v)
263     text0 <- paste("Datei", datei.v, "Spalte", spalte.v);
264     if (modell.v == 1){
265       text00 <- "Rührkesselmodell"
266       text11 <- "Kessel:"
267     } else {
268       text00 <- "Dispersionsmodell"
269       text11 <- "Bodensteinzahl:"
270     }
271     text <- paste(text0, text00, "\nIteration:", text1, text11, text2, "Summe der Fehlerquadrate:", text3, "Differenz:",
       text4, "\n")
272     # Diagrammausgabe
273     print("Diagramme")
274     writeLines(text)
275     ergebnisse <- rbind(ergebnisse, list(as.numeric(iteration.zaehler.v), as.numeric(N), as.numeric(
       fehlerquadratsumme)))
276     # Bestimmung der nächsten Werte
277     zellenergeb <- zellenanpassung(N.teiler.v, ergebnisse, N.zaehler.v, grenze1.v, grenze2.v, iteration.zaehler.v,
       schrittweite.v, iterationen_init.v, schrittweite0.v, modell.v, iterationen.v)
278     N.zaehler.v <- zellenergeb[1,1]
279     N <- as.numeric(zellenergeb[1,2])
280     grenze1.v <- zellenergeb[1,3]
281     grenze2.v <- zellenergeb[1,4]
282     differenz.v <- zellenergeb[1,5]
283     iterationen.v <- zellenergeb[1,6] - 1
284   }
285   # Bestimmung der optimalen Werte
286   N.zaehler.v <- (iterationen_init.v + 50)
287   zellenergeb <- zellenanpassung(N.teiler.v, ergebnisse, N.zaehler.v, grenze1.v, grenze2.v, iteration.zaehler.v,
     schrittweite.v, iterationen_init.v, schrittweite0.v, modell.v, iterationen.v)
288   N.zaehler.v <- as.numeric(zellenergeb[1,1])
289   N <- as.numeric(zellenergeb[1,2])
290   fehlerquadratsumme <- as.numeric(ergebnisse[N.zaehler.v,3])
291   end.zeit.1 <- Sys.time()
292   laufzeit <- end.zeit.1 - start.zeit.2
293   saubere.liste.v <- saubern(messung.v2.werte.norm[,1], zeit.norm, laenge.v, N, normierungswert, minimalwert.v, messung.
     v2.werte.median.norm, modell.v)
294   saubere.werte.norm <- data.frame(werte=saubere.liste.v[,1])
295   # Textausgabe
296   if (modell.v == 1){
297     text00 <- "Rührkesselmodell"
298     text11 <- "Kessel"
299   } else {
300     text00 <- "Dispersionsmodell"
301     text11 <- "Bodensteinzahl"
302   }
303   text0 <- paste(datei.v, "; ", "Spalte", spalte.v, "; ", text00, "; ", sep="");
304   text8 <- paste("V/t = ", volst.v[which(datei.v1==datei.v)], " mL/min; Verh O2/RL = ", verh.v[which(datei.v1==datei.
     v)], "; ", lm.v[which(datei.v1==datei.v)], "; Verweiler = ", verweiler.v[which(datei.v1==datei.v)], sep="");
305   text1 <- sprintf("%1.1f", N)
```

```

306 text2 <- sprintf("%1.2e", fehlerquadratsumme)
307 text5 <- sprintf("%1.2f", messung.v2.werte.median)
308 text6 <- sprintf("%1.2f", laufzeit)
309 text7 <- sprintf("%1.2f", tmax.v, "s")
310 text71 <- sprintf("%1.2f", untere.grenze.v)
311 text3<-paste("\nOptimale Parameter für ",text0," ",text8,"\n","tmax = ",text7,"; ymax = ",text71,"; ",text11," =
",text1,"; Basislinie = ",text5,"; Summe der Fehlerquadrate = ",text2,"; Rechenzeit: ",text6," ",units(
laufzeit), "\n",sep="")
312 writeLines(text3)
313 # Dateiausgabe
314 erg.iteration <- ergebnisse[,1]
315 erg.Anzahl <- ergebnisse[,2]
316 erg.fehlerqs <- ergebnisse[,3]
317 ergebnisse.ausgabe <- data.frame(Beschreibung=text3, Iteration=erg.iteration, Anzahl=erg.Anzahl, Fehlerquadratsumme
=erg.fehlerqs)
318 v.weiteres = paste("_",text00,sep="")
319 dateiausgabe(ergebnisse.ausgabe, datei.v, spalte.v, pfad.v, endung.v, v.weiteres) # Zusammenfassung
320 werte.ausgabe <- data.frame(Zeit=messung.v[,1], Zeit_Normiert=zeit.norm, Werte=messung.v2.werte, Werte_Normiert=
messung.v2.werte.norm[,1], Saubere_Werte_Normiert=saubere.werte.norm[,1], Modellkurve=fit.v)
321 pfad.v2 <- paste(pfad.v, datei.v, "_", spalte.v, "_Ergebnisse", "_", v.weiteres, endung.bild.v2, sep=""); # PDF
322 cairo_pdf(filename=pfad.v2, width=16.54, height=11.69, antialias = "subpixel", pointsize = 18, onefile=TRUE)
323 par(mfrow=c(1,4), mar=c(5,4,6,2))
324 zeichnenvergleich(messung.v2.werte, zeit.norm, (messung.v2.werte.median- (saubere.werte.norm) * (messung.v2.werte.
median- untere.grenze.v)), text3)
325 zeichnenvergleich2(zeit.norm, saubere.werte.norm, N, normierungswert, fit.v, messung.v2.werte.norm[,1])
326 zeichnenergebnisse(ergebnisse, text11)
327 dev.off()
328 pfad.v2 <- paste(pfad.v, datei.v, "_", spalte.v, "_Ergebnisse", "_", v.weiteres, endung.bild.v3, sep="");
329 png(filename=pfad.v2, width=1920, height=1080, antialias =, pointsize = 18, type = "cairo") # PNG
330 par(mfrow=c(1,4), mar=c(5,4,6,2))
331 zeichnenvergleich(messung.v2.werte, zeit.norm, (messung.v2.werte.median- (saubere.werte.norm) * (messung.v2.werte.
median- untere.grenze.v)), text3)
332 zeichnenvergleich2(zeit.norm, saubere.werte.norm, N, normierungswert, fit.v, messung.v2.werte.norm[,1])
333 zeichnenergebnisse(ergebnisse, text11)
334 dev.off()
335 v.weiteres =paste("_Wertepaare",text00,sep="_")
336 dateiausgabe(werte.ausgabe, datei.v, spalte.v, pfad.v, endung.v, v.weiteres) # Werte
337 } # Schleife über die Modelle
338 }#Schleife über die einzelnen Signaldatensätze
339 }#Schleife über alle Dateien

```



Konstruktionszeichnungen des modularen Photoreaktors

Auf den folgenden Seiten finden sich die Konstruktionszeichnungen für den modularen Photoreaktor.

1

2

3

4

5

6

7

8

A

B

C

D

E

F

A

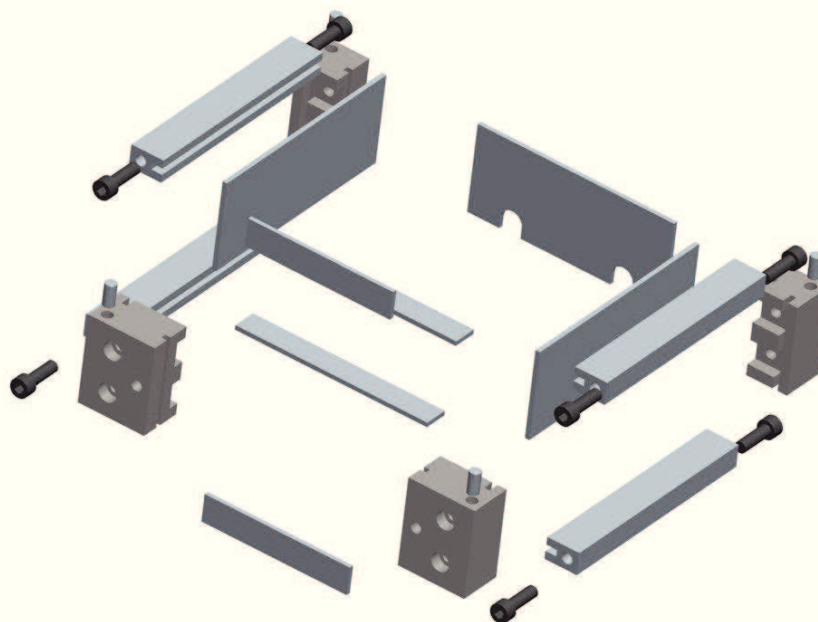
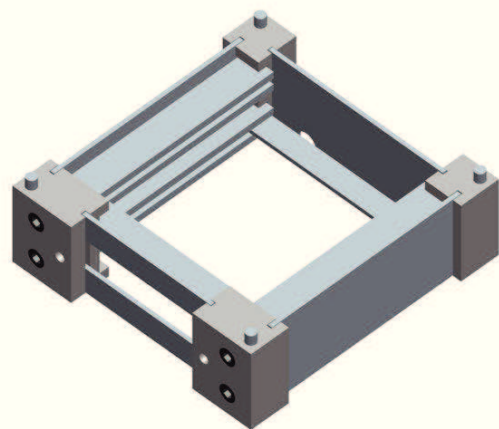
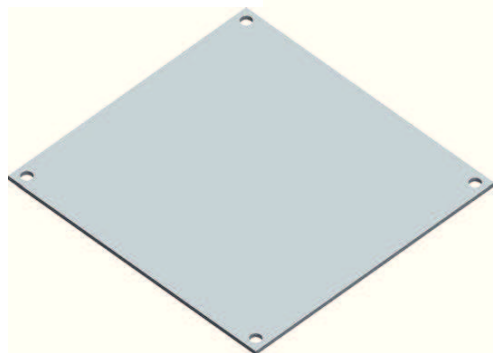
B

C

D

E

F



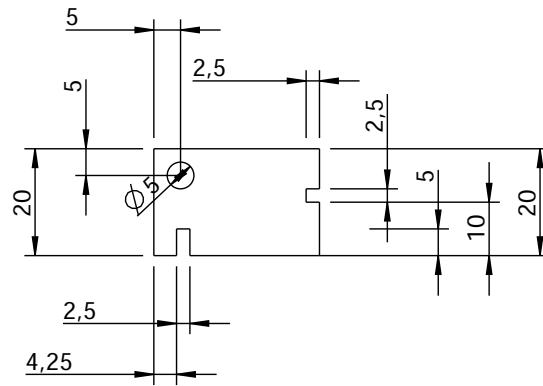
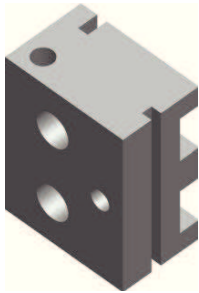
Dateiname des Zeichnungsobjektes: OLED-PHOTOREAKTOR-GEHAEUSE				Dateityp: PART		Dateiname der Zeichnung: OLED-PHOTOREAKTOR-GEHAEUSE			
						Maßstab 1:2		Gew.: kg	
						Werkstoff: Aluminium			
						Halbzeug:			
						Benennung: OLED-Photoreaktor			
						Zeichnungsnummer:			
				FSU Jena		Blatt1			
						1 Bl.			
Zust.	Änderung	Datum	Nam.	(Urspr.)	(Ers.f.):		(Ers.d.):		

1

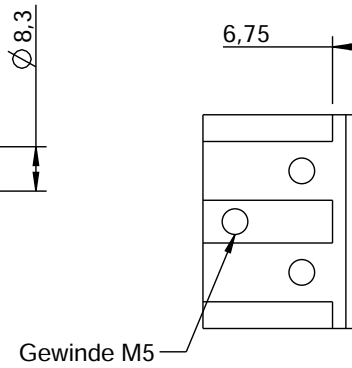
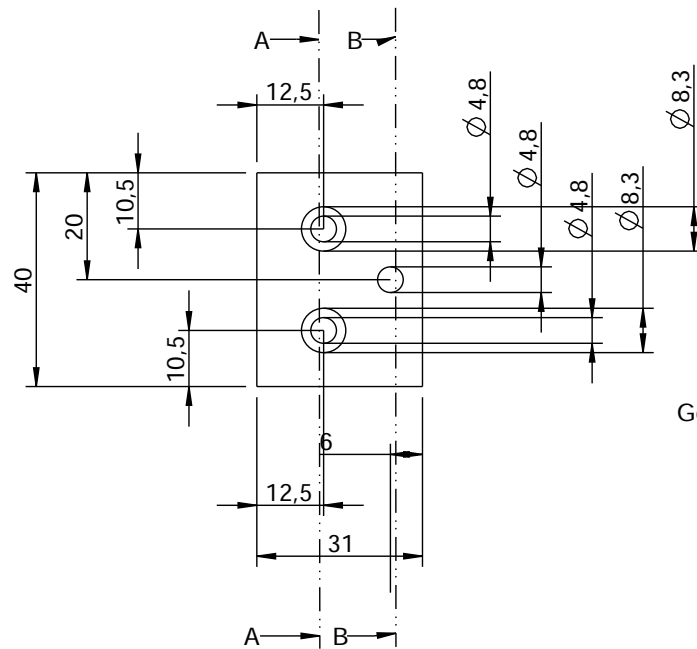
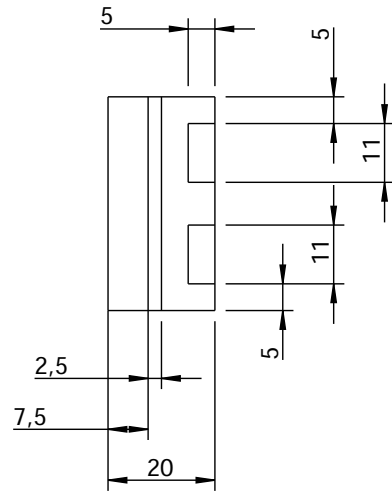
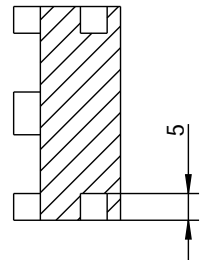
2

3

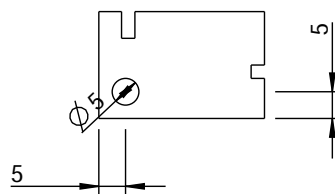
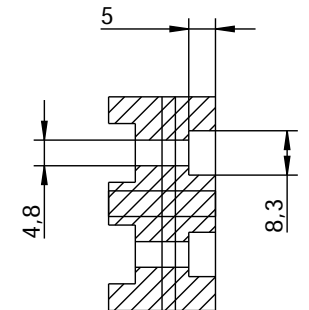
4



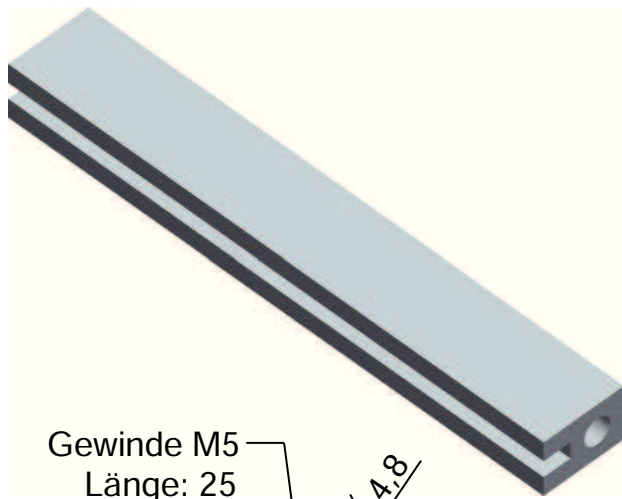
Schnitt A-A



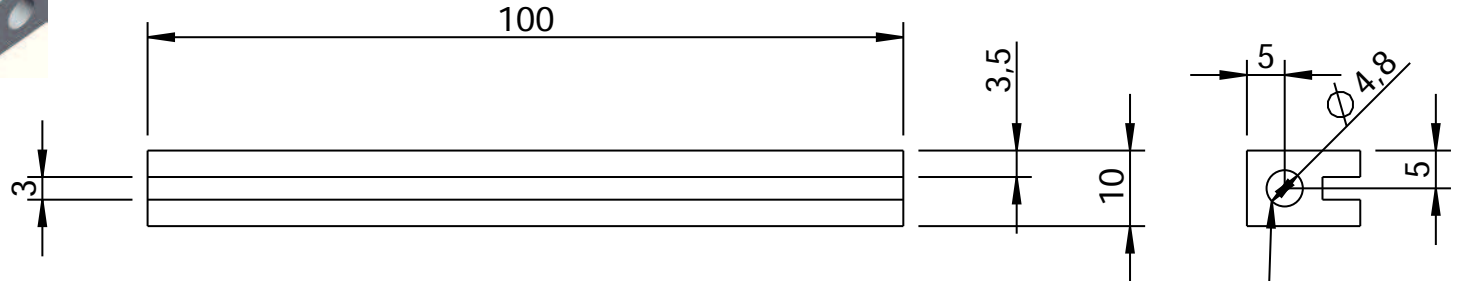
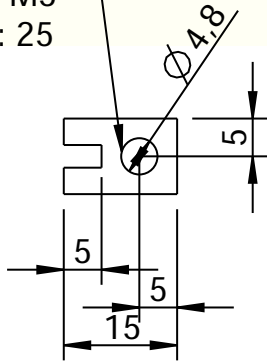
Schnitt B-B



Dateiname des Zeichnungsobjektes: GEHAEUSE_VL		Dateityp: PART	Dateiname der Zeichnung: HALTERUNG_VORN	
Stückzahl: 2		Maßstab 1:1		Gew.: kg
		Werkstoff: Aluminium		
		Halbzeug:		
		Benennung:		
		Datum		Name
		01.08.11		Ziegenbalg
		Gepr.		
		Norm		
		FSU Jena		
		Zeichnungsnummer:		Blatt1
				1 Bl.
Zust.	Änderung	Datum	Nam. (Urspr.)	
			(Ers.f.)	(Ers.d.)

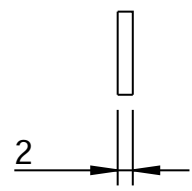
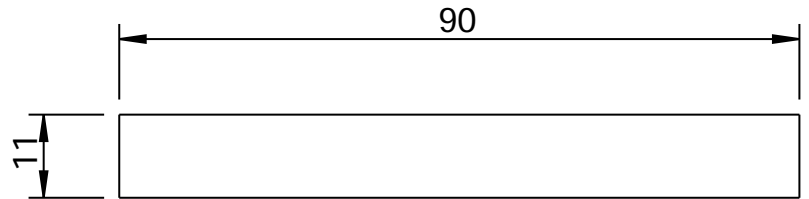
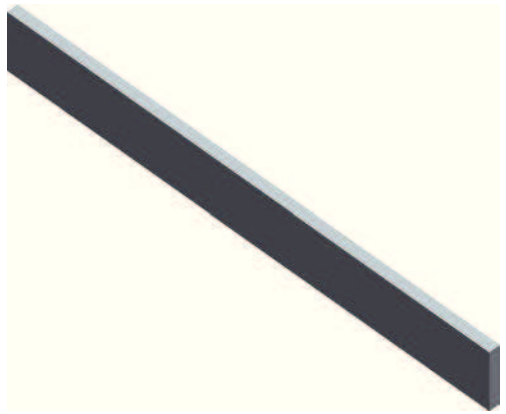


Gewinde M5
Länge: 25

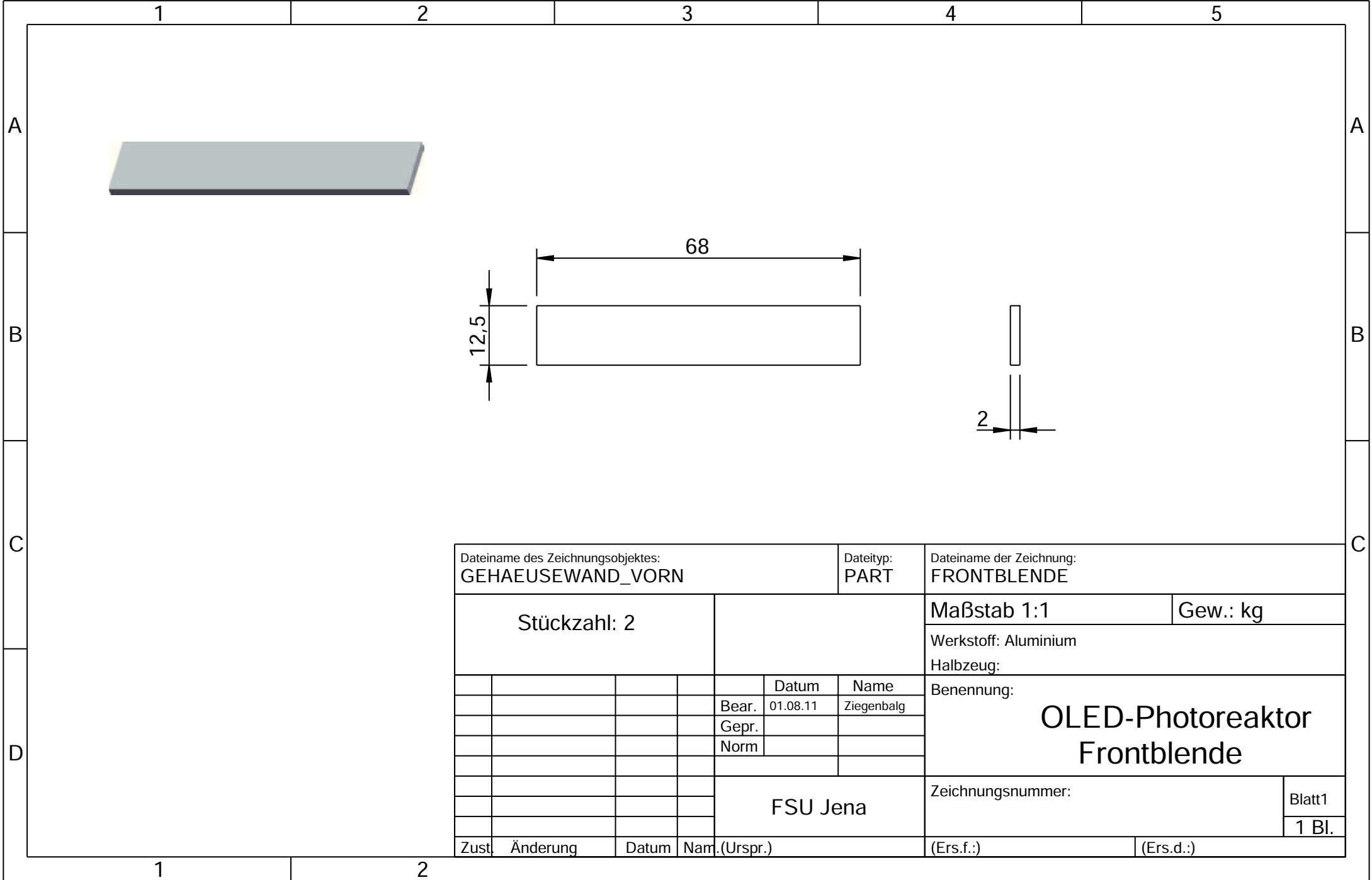


Gewinde M5
Länge: 25

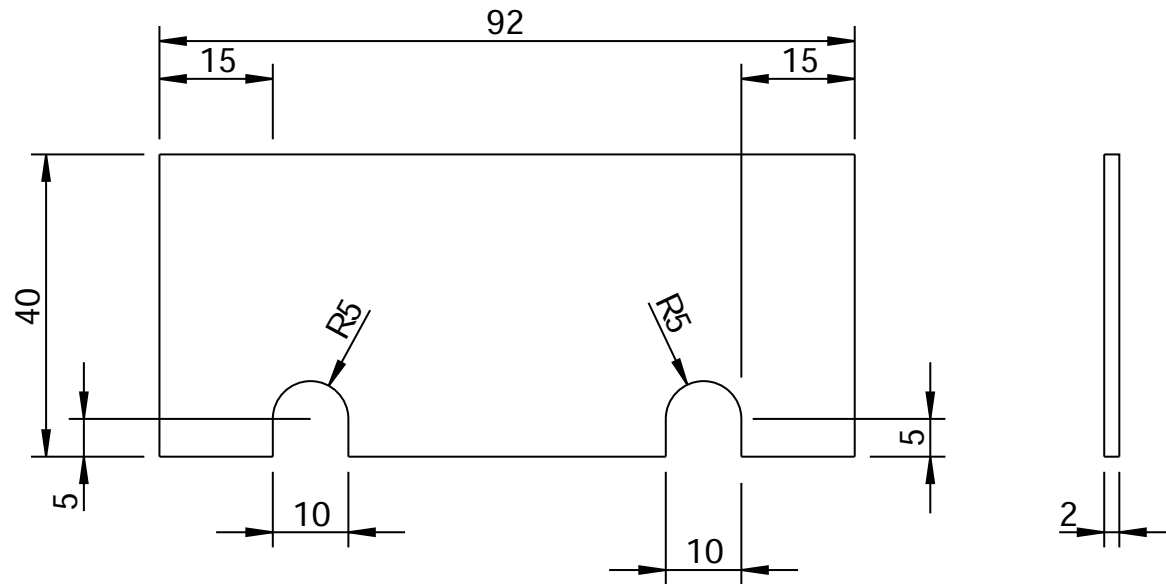
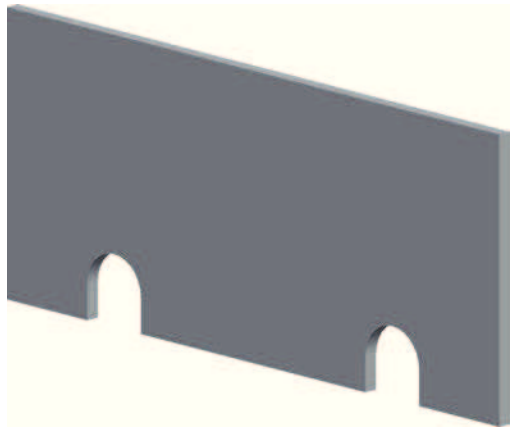
Dateiname des Zeichnungsobjektes: OLED-HALTERUNG				Dateityp: PART		Dateiname der Zeichnung: OLED-SCHIENE	
Stückzahl: 4				Maßstab 1:1		Gew.: kg	
				Werkstoff: Aluminium		Halbzeug:	
				Benennung:		OLED-Photoreaktor OLED-Schiene	
				Zeichnungsnummer:			
				Ziengenbalg		1 Bl.	
Zust.	Änderung	Datum	Nam.	(Urspr.)	(Ers.f.)	(Ers.d.)	



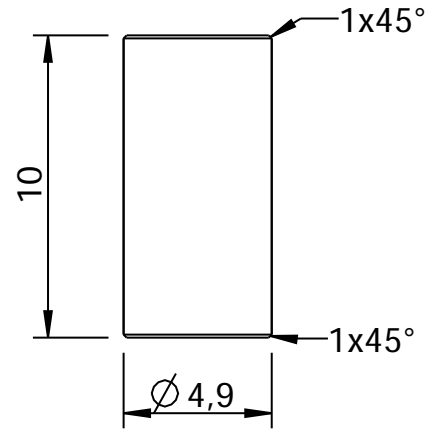
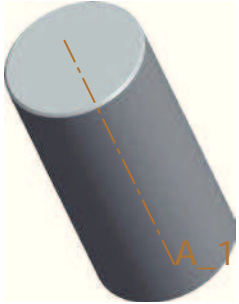
Dateiname des Zeichnungsobjektes: PHOTOREAKTOR				Dateityp: ASSEM		Dateiname der Zeichnung: OLED-BLOCKIERUNG			
Stückzahl: 2						Maßstab 1:1			
						Gew.: kg			
						Werkstoff: Aluminium			
						Halbzeug:			
						Benennung: OLED-Photoreaktor OLED-Blockierung			
				Datum				Name	
				Bear. 01.08.11				Ziegenbalg	
				Gepr.					
				Norm					
				FSU Jena		Zeichnungsnummer:			
						Blatt1			
						1 Bl.			
Zust.		Änderung		Datum		Nam.(Urspr.)			
						(Ers.f.):			
						(Ers.d.):			



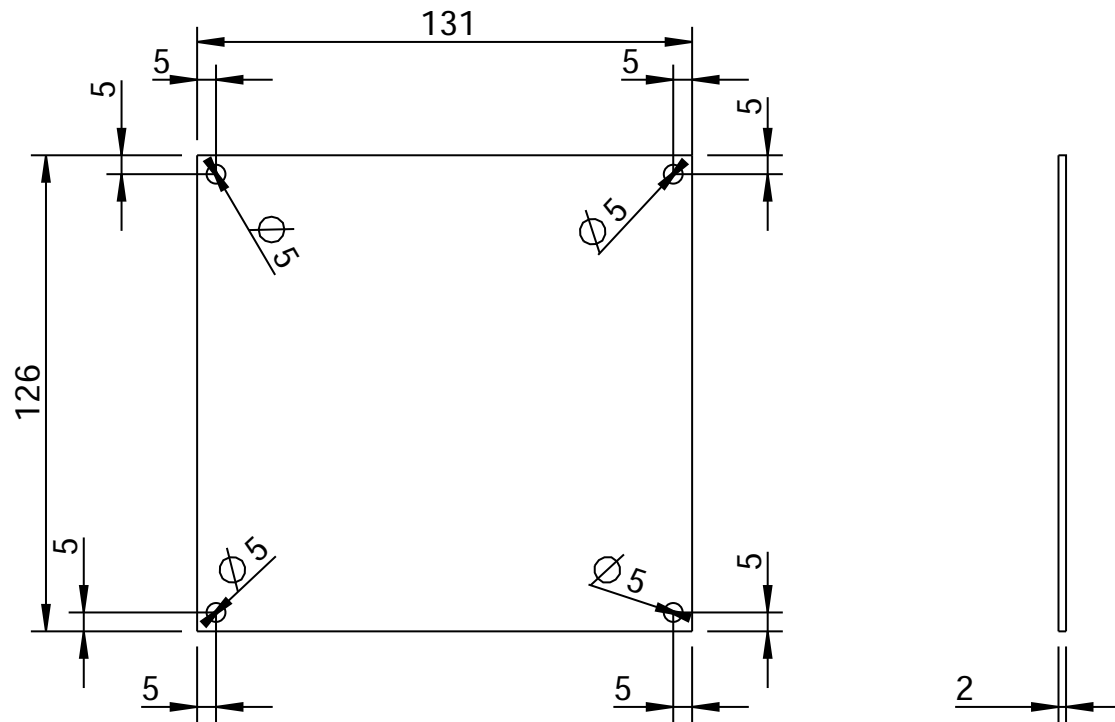
Dateiname des Zeichnungsobjektes: GEHAUSEWAND_VORN				Dateityp: PART		Dateiname der Zeichnung: FRONTBLENDE			
Stückzahl: 2						Maßstab 1:1			
						Gew.: kg			
						Werkstoff: Aluminium			
						Halbzeug:			
						Benennung: OLED-Photoreaktor Frontblende			
				Datum				Name	
				Bear. 01.08.11				Ziegenbalg	
				Gepr.					
				Norm					
				FSU Jena		Zeichnungsnummer:			
						Blatt1			
						1 Bl.			
Zust.		Änderung		Datum		Nam.(Urspr.)			
						(Ers.f.):			
						(Ers.d.):			



Dateiname des Zeichnungsobjektes: GEHAUSEWAND_HINTEN				Dateityp: PART		Dateiname der Zeichnung: RUECKWAND	
Stückzahl:1				Maßstab 1:1		Gew.: kg	
				Werkstoff: Aluminium			
				Halbzeug:			
				Benennung: OLED-Photoreaktor Rückwand			
				Zeichnungsnummer:			
				FSU Jena		Blatt1	
						1 Bl.	
Zust.	Änderung	Datum	Nam.	(Urspr.)	(Ers.f.)	(Ers.d.)	



Dateiname des Zeichnungsobjektes: STIFT				Dateityp: PART		Dateiname der Zeichnung: STIFT					
Stückzahl: 4						Maßstab 4:1		Gew.: kg			
						Werkstoff: Aluminium					
						Halbzeug:					
					Datum	Name					
				Bear.	01.08.11	Ziegenbalg					
				Gepr.							
				Norm							
						Benennung: OLED-Photoreaktor Stift					
						FSU Jena			Zeichnungsnummer:		Blatt1
									1 Bl.		
Zust.	Änderung	Datum	Nam.	(Urspr.)		(Ers.f.)		(Ers.d.)			



Dateiname des Zeichnungsobjektes: ABDECKUNG				Dateityp: PART		Dateiname der Zeichnung: ABDECKUNG	
Stückzahl: 1						Maßstab 1:2	
						Gew.: kg	
						Werkstoff: Aluminium	
						Halbzeug:	
						Benennung:	
						<h1>OLED-Photoreaktor Abdeckung</h1>	
				FSU Jena		Zeichnungsnummer:	
						1 Bl.	
Zust.	Änderung	Datum	Nam.	(Urspr.)	(Ers.f.):		(Ers.d.):

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 25. Oktober 2012

Dirk Ziegenbalg

