

# **Entwicklung von mikroreaktionstechnischen Modulen für die Anwendung im chemischen Labor**

## **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 Diplomchemiker Swen Körsten

geboren am 30. Juni 1976 in Gera

Gutachter:

1. Prof. Dr. Günter Kreisel (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. Prof. Dr. Michael Köhler (Technische Universität Ilmenau)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 23.9.2009

*Nichts trägt einen Sinn in sich.  
Der wirkliche Sinn der Dinge liegt im Gefüge.*

Antoine de Saint Exupéry  
(Pilot und Schriftsteller)

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Günter Kreisel für die Anfertigung des Erstgutachtens, die Betreuung der Arbeit, die gewährten Freiheiten und die praxisnahe Ausbildung während meiner Zeit am ITUC.

Prof. Dr. Michael Köhler (TU Ilmenau) danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Dr. Kristina Dubnack danke ich für die sehr gute und unkomplizierte Zusammenarbeit, die vielen Hilfestellungen und das unermüdliche Korrekturlesen meiner Arbeit.

Martin Schulz danke ich für die vielen kreativen Gespräche und die fruchtbare Zusammenarbeit bei gemeinsamen wissenschaftlichen Projekten.

Jens Bergner danke ich für die Unterstützung bei der Anfertigung der technischen Zeichnungen und die ausgiebigen Diskussionen.

Allen Mitarbeitern und Kollegen des ITUC, vor allem Frau Renate Grunert, danke ich für die vielen großen und kleinen Hilfen, Besorgungen und Messungen während meiner Promotionszeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ein besonderer Dank gilt Wolfgang Fährdrich und den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt des Institutes für Physikalische Chemie der FSU Jena für die Unterstützung bei der Konstruktion neuer Reaktoren und anderer Bauteile.

Katja Wimmer, Dirk Ziegenbalg, Christoph Kompter, Anika Kötschau, Andy Hertel und Philip Köhler möchte ich für die während ihrer Praktika bzw. Hiwi-Zeit durchgeführten Experimente danken, die Eingang in diese Arbeit gefunden haben.

Diese Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit verschiedenen industriellen und akademischen Partnern angefertigt. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank Dr. Thomas Frank, Frank Bucke und Alexander Schilling (Little Things Factory GmbH, Ilmenau), Horst Töpfer, Frank Rothe und Sven Winkler (Innotas Elektronik GmbH, Zittau), Burkhard Scholz und Friedrun Reichelt (Techno-Coat Oberflächentechnik GmbH, Zittau), Prof. Dr. Burkhard König und Dr. Peter Kreitmeier (Universität Regensburg) und Steffen Dubnack (Carl Zeiss Meditec AG).

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung und der Deutschen Bundesstiftung Umwelt danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Ich danke allen Freunden für die wunderbare und abwechslungsreiche Zeit in Jena.

Meiner Familie danke ich vor allem für die große moralische Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

Herzlichst danke ich meiner lieben Frau Susi. Sie gibt mir die notwendige Energie, nicht nur für diese Arbeit.

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	I
Inhaltsverzeichnis .....	II
Tabellenverzeichnis .....	V
Abbildungsverzeichnis .....	VI
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	IX
1 Einleitung.....	1
2 Ziel der Arbeit .....	3
3 Einführung in die Mikroreaktionstechnik .....	5
3.1 Definitionen und Grundlagen.....	5
3.2 Mikrofluidik.....	11
3.3 Mikrostrukturierte Elemente aus Glas .....	13
3.4 Potenzial der Mikroreaktoren im Syntheselabor.....	16
3.5 Anwendung der Mikroreaktoren-Anlagen in der chemischen Industrie .....	19
3.6 Marktstudie für die Mikroreaktionstechnik .....	20
3.7 Lehre und Forschung .....	21
4 Fotochemie und Fotokatalyse.....	25
4.1 Fotochemie.....	25
4.2 Fotokatalyse – solare Synthese .....	30
4.3 Reduktion der aromatischen Nitrogruppe.....	32
4.4 Fotomikroreaktoren .....	35

---

4.5	Lichtquellen für die Fotochemie.....	38
5	Mikroreaktionstechnik im Labor.....	40
5.1	Mikroreaktoren aus Glas für chemische Synthesen.....	40
5.1.1	Entwicklung von Mikroreaktoren aus Glas.....	40
5.1.2	Steckanschluss zur fluidischen Verbindung und Halterung.....	45
5.1.3	Möglichkeiten der Fluidzuführung im Labor.....	49
5.2	Reaktionen in Mikroreaktoren aus Glas - Erarbeitung geeigneter Praktikumsversuche.....	52
5.2.1	Ermittlung der Mischgüte mit Hilfe der Landolt-Reaktion.....	52
5.2.2	Isotherme Reaktionsführung - Heizen und Kühlen von Mikroreaktoren im Labor.....	54
5.2.3	Nitroaldolreaktion – Henry - Reaktion.....	59
5.3	Fotomikroreaktor für die heterogene Fotokatalyse.....	64
5.3.1	Entwicklung eines Fotomikroreaktors zum Selbstaufbau.....	64
5.3.2	Einsatz von Leuchtdioden als Lichtquelle für die Fotokatalyse.....	69
5.4	Fotokatalysen an Titandioxid im Fotomikroreaktor.....	72
5.4.1	Fotokatalytische Reduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol.....	72
5.4.2	Fotokatalytische Kopplung von aromatischen Aldehyden – Pinakolkopplung.....	78
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	81
7	Literaturverzeichnis.....	84
8	Anhang.....	94
8.1	Praktikumsvorschriften „Neues organisch - chemisches Praktikum“ (NOP).....	94

---

8.1.1	Landolt Zeitreaktion .....	94
8.1.2	Hydrolyse von Essigsäurechlorid (Acetylchlorid) .....	98
8.1.3	Nitro - Aldolreaktion .....	102
8.1.4	Fotoreduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol .....	107
8.2	Fotomikroreaktor - Technische Zeichnungen .....	115
8.3	Leuchtdioden - Technische Daten .....	134
8.3.1	Nichia NCSU 033A(T) .....	134
8.3.2	Nichia NSHU 550A .....	135
8.4	SOLECTRO® - Titandioxid - Beschichtungsparameter .....	136
8.5	Peltierelement - Technische Daten .....	137
	Veröffentlichungen und Vorträge .....	138
	Selbständigkeitserklärung .....	139

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1 Fertigungstechniken in der Mikrosystemtechnik <sup>[11]</sup> .....	6
Tabelle 3-2 Skalierungseffekte durch die Reduzierung der Länge <sup>[46]</sup> .....	10
Tabelle 3-3 Organische Chemie in Mikroreaktoren.....	17
Tabelle 4-1 Fotophysikalische Größen .....	27
Tabelle 4-2 Auswahl fotochemischer Reaktionen in Fotomikroreaktoren.....	37
Tabelle 4-3 Lichtquellen für die Fotochemie .....	38
Tabelle 5-1 Reynoldszahlen für verschiedene Lösungsmittel in Verweilzeitstrecke LTF-V.....	44
Tabelle 5-2 Bilanz der geforderten und erreichten Eigenschaften für die Mikroreaktionstechnik.....	48
Tabelle 5-3 Charakterisierung der Referenzsubstanzen für die GC - Analyse.....	63
Tabelle 5-4 Bilanz der geforderten und erreichten Eigenschaften des Fotomikroreaktors.....	68
Tabelle 5-5 ausgewählte Technische Daten der verwendeten Leuchtdioden .....	69
Tabelle 5-6 Absolutwerte der optischen Strahlung für die Leuchtdioden am steckbaren Fotomikroreaktor B.....	71
Tabelle 5-7 Ergebnisse der fotokatalytischen Reduktion.....	79
Tabelle 5-8 NMR Daten 1,2-Diphenyl-ethan-1,2-diol .....	80
Tabelle 5-9 NMR Daten 1,2-Di(4-methylphenyl)-ethan-1,2-diol.....	80
Tabelle 8-1 Zusammensetzung des Elektrolyten E 01 für SOLECTRO® - Titandioxidschichten.....	136
Tabelle 8-2 technische Daten des verwendeten Peltierelements .....	137

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1	Die Mikrosystemtechnik (MST) beschreibt integrierte Systeme die verschiedene Funktionen, Materialien, Komponenten und Technologien miteinander verknüpfen. ....	5
Abbildung 3-2	Ausgewählte Mikrostrukturreaktoren:.....	7
Abbildung 3-3	charakteristische Längenskalen in der Verfahrenstechnik <sup>[45]</sup> .....	10
Abbildung 3-4	Segmentfluss in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten: links mikroskopische Aufnahme, rechts Prinzipskizze <sup>[64]</sup> .....	12
Abbildung 3-5	Funktionsebenen eines Mikromischers aus Glas mit integriertem Wärmetauscher <sup>[72]</sup> .....	14
Abbildung 3-6	Strukturierung eines Substrates mit Hilfe einer fotolithografischen Maske: a) Fotolack auf dem Substrat wird durch Maske belichtet; b) Entwicklung; c) Abtrag des Substrats; d) Entfernung des Fotolacks.....	15
Abbildung 3-7	Möglichkeiten des strömungstechnischen Anschlusses a: C-Profil, b: Hohlschrauben, c: direkt mit Glasgewinde .....	16
Abbildung 3-8	weltweite Marktprognose für Feinchemikalien und Arzneimittel <sup>[4]</sup> .....	21
Abbildung 3-9	<i>Mitte</i> : Versuchsaufbau Mikrowärmeübertrager ( <i>links oben</i> : Gleich- / Gegenstromwärmeübertrager des IMM; <i>links unten</i> : Kreuzstromwärmeübertrager des FZK) <sup>[122-124]</sup> ; <i>rechts</i> : MRT-Versuchstand zum Versuch Rühren und Mischen mit T-Mischer .....	23
Abbildung 3-10	NOP-Nachhaltigkeit im organischen Praktikum; schwarzes Dreieck: klassische Elemente; grünes Dreieck: zusätzliche Themen im NOP.....	24
Abbildung 4-1	Energiediagramme für fotochemische Reaktion, links: durch <i>Intersystem crossing</i> (ISC) ergibt sich aus erstem angeregten Zustand S <sub>1</sub> der Triplettzustand T <sub>1</sub> ; rechts: Grundzustand a) und angeregter Zustand b) für ein Molekül <sup>[39]</sup> .....	25
Abbildung 4-2	Reaktionswege in der Fotochemie: a) direkte Bestrahlung des Edukts R; b) Nutzung eines Sensibilisators P; c) ohne Anregung des Edukts; d) Fotokatalyse <sup>[143]</sup> .....	26
Abbildung 4-3	Position der Bandkanten für ausgewählte Halbleiter in Kontakt mit wässrigen Elektrolyten in Bezug auf Standardwasserstoffelektrode NHE <sup>[153;157]</sup> .....	30
Abbildung 4-4	Vorgänge bei der heterogenen Fotokatalyse am Halbleiter <sup>[158]</sup> .....	31
Abbildung 4-5	Die Nitrogruppe und ihre vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten <sup>[145]</sup> .....	33
Abbildung 4-6	Die Fotoreduktion der Nitroverbindung geht vom Triplettzustand <sup>3</sup> nπ* aus und verläuft über die H - Abstraktion am Alkohol zur hydratisierten Form der Nitrosoverbindung weiter zum Hydroxylamin <sup>[144]</sup> .....	34
Abbildung 4-7	Formale Reaktionsgleichung der Fotoreduktion von 4-Nitrotoluol in Ethanol .....	34
Abbildung 4-8	angenommener Verlauf der heterogenen fotokatalytischen Reduktion von Nitrobenzol in Ethanol an Titandioxid <sup>[167]</sup> .....	35
Abbildung 4-9	<i>links oben</i> : Quarz Mikrochip mit TiO <sub>2</sub> für UV-Leuchtdioden <sup>[171]</sup> ; <i>links unten</i> : Mikrochip mit TiO <sub>2</sub> incl. REM-Aufnahmen der Kanäle <sup>[169]</sup> ; <i>rechts</i> : Detailzeichnung eines Fotomikroreaktors für Leuchtdioden <sup>[7]</sup> .....	36
Abbildung 5-1	Mischer LTF Typ X (links) und Verweilzeitstrecke LTF Typ VN (rechts).....	41
Abbildung 5-2	C-Profil Stecker (links) aufgeschoben auf Reaktionsmodul (rechts) LTF-X-Mischer mit nachgeschalteter Verweilzeitstrecke aus der ersten Phase der Entwicklung.....	41

Abbildung 5-3	Mikroreaktoren aus Glas für Synthesen im Labor, links oben: Mikromischer Typ LTF-MX; rechts oben: Mikroverweiler Typ LTF-V; links unten: Mikromischer Typ LTF-MST und rechts unten: Mikroverweiler Typ LTF-VS .....	42
Abbildung 5-4	Funktionsprinzip der LTF Mischer (www.ltf-gmbh.de).....	43
Abbildung 5-5	Verbindung des LTF Reaktionsmoduls aus Glas mit dem C-Profil Anschluss in verschiedenen Einstellungen.....	45
Abbildung 5-6	Chromatographie-Anschluss des Herstellers Upchurch Scientific: links oben gelber Dichtring (P300); links unten schwarze Anschluss-Schraube (P301); Mitte zusammengesetzter Anschluss mit Teflonschlauch; rechts Passgenauigkeit des C-Profiles mit dem Reaktionsmodul für den Anschluss.....	46
Abbildung 5-7	Darstellung des Anschlusssystems: links als Explosionszeichnung; rechts mit montierten Anschlüssen (www.ltf-gmbh.de) .....	46
Abbildung 5-8	<i>links</i> : direkte Halterung mit Stativstange; <i>Mitte</i> : Aufbautrahmen für bis zu 5 C – Profile; <i>rechts</i> : Syntheseeinheit in Temperierbad (Becherglas und Heizplatte) am Stativ fixiert.....	47
Abbildung 5-9	Dosiereinheit für die Druckförderung.....	50
Abbildung 5-10	hydrodynamische Dosierung von Wasser über die Dosiereinheit; <i>links</i> : auf Anfangswert normierter Verlauf des Volumenstroms als Funktion der Höhe und <i>rechts</i> : auf Ausgangsdruck normierter Druckverlauf .....	51
Abbildung 5-11	Landolt - Reaktion zur Bestimmung der Mischgüte mit steigendem Volumenstrom <i>links</i> : LTF-MX und <i>Mitte</i> : LTF-MS; <i>rechts</i> : Vergrößerung der letzten beiden Segmente des LTF – MS Mischkanals .....	53
Abbildung 5-12	<i>links</i> : Peltierelement CP1.4-71-06 von Melcor, <i>Mitte</i> : Peltierelement (weiß) an LTF-MX-Modul; <i>rechts</i> : Mikroreaktoren zur Temperierung im Wasserbad (LTF GmbH).....	54
Abbildung 5-13	Kühlung von Wasser (T=60 °C) in MRT - Vergleich des Wärmestroms bei der Temperierung mit Peltierelementen und Eisbad.....	56
Abbildung 5-14	Vergleich der Kühlmethoden, Auftrag der drei Temperaturen als Funktion der Kühlmethode und des Volumenstroms .....	57
Abbildung 5-15	Nitroaldol – Reaktion (Henry); basenkatalysierte Addition von Nitromethan an eine Carbonylverbindung zum Nitroalkohol (H5); Weiterreaktion zum Nitroalken (H4).....	59
Abbildung 5-16	Anstieg der Ausbeute an Nitroalkohol H5 mit steigendem Volumenstrom und steigender Temperatur im System LTF – MS mit Verweiler LTF – V.....	60
Abbildung 5-17	Einfluss der Ausgangs - Konzentration von Edukt und Basenanteil auf die Ausbeute des Nitroalkohols H5 bei der Nitroaldol - Reaktion .....	61
Abbildung 5-18	Ausbeute 1-Methyl-4(2-nitrovinyl)-benzol in den Mischern LTF - MX und LTF - MS (mit Verweilzeitstrecke LTF VL) in Abhängigkeit von der Verweilzeit .....	62
Abbildung 5-19	<i>links</i> : schematischer Aufbau eines Fotomikroreaktors mit heterogenem Katalysator <sup>[7]</sup> ; <i>rechts</i> : am ITUC für Forschungsarbeiten eingesetzter geschraubter Fotomikroreaktor A aus Edelstahl mit Lichtquelle (LED – Array II).....	64
Abbildung 5-20	<i>links</i> : Detailzeichnung des steckbaren Fotomikroreaktors B; <i>rechts</i> : Foto im montierten Zustand.....	65
Abbildung 5-21	Glasverteiler für den steckbaren Fotomikroreaktor mit kammförmiger Verteilerstruktur .....	66
Abbildung 5-22	Einzelteile des Gehäuses für den Fotomikroreaktor von links nach rechts: Unterseite mit Silikondichtung, Oberseite mit Fenster für Strahlungsquelle, seitlicher Steckverbinder .....	66

Abbildung 5-23	Katalysatorträger für den Fotomikroreaktor <i>links</i> als CAD - Modell-Zeichnung und <i>rechts</i> als Bild .....	67
Abbildung 5-24	<i>links</i> : LED-Array I mit 24 Leuchtdioden des Typs Nichia NSHU550A auf einer Platine; <i>Mitte</i> : LED-Array II mit 5 Leuchtdioden des Typs Nichia NCSU033A(T); <i>rechts</i> : aktive Kühlung mit Kühlrippen und Lüfter für Array II .....	69
Abbildung 5-25	Messlinien für die Bestrahlungsstärke $E_e$ auf der Katalysatorplatte mit Abstrahlwinkel und der relativen Bestrahlungsstärke für das Array II .....	70
Abbildung 5-26	Bestrahlungsstärke $E_e$ in $[W / m^2]$ als Funktion des Eingangsstroms für das Array I und II, gemessen für drei Abstrahlwinkel am steckbaren Fotomikroreaktor .....	71
Abbildung 5-27	Fotokatalytische Reduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol in ethanolischer Lösung .....	72
Abbildung 5-28	Ausbeute und Umsatz der fotokatalytischen Reduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol in Abhängigkeit von Verweilzeit und Strahlungsleistung.....	73
Abbildung 5-29	Raum – Zeit – Ausbeute der fotokatalytischen Reduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol im steckbaren Fotomikroreaktor in Abhängigkeit von Verweilzeit und Strahlungsleistung .....	74
Abbildung 5-30	photonische Effizienz der fotokatalytischen Reduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol im steckbaren Fotomikroreaktor in Abhängigkeit von Verweilzeit und Strahlungsfluss .....	75
Abbildung 5-31	Vergleich der Raum-Zeit-Ausbeuten und der photonischen Effizienz zwischen Reaktor A und B .....	76
Abbildung 5-32	UV / VIS – Spektren; <i>links</i> : Eduktlösung; <i>Mitte</i> : Reaktionsverlauf; <i>rechts</i> : Produktlösung.....	77
Abbildung 5-33	Reaktionsgleichung der fotokatalytische reduktive Kopplung von aromatischen Aldehyden .....	78
Abbildung 8-1	UV-VIS Spektrum ethanolische 4-Aminotoluol-Lsg. $c=1e-4mol/L$ .....	111
Abbildung 8-2	UV-VIS-Spektrum ethanolische 4-Nitrotoluol-Lsg. $c = 10^{-4} mol / L$ .....	111
Abbildung 8-3	UV-VIS-Spektrum Ausgangslösung und Reaktionslösung $c = 10^{-4} mol / L$ in Ethanol.....	112

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### *Lateinische Buchstaben*

A	Fläche	m <sup>2</sup>
A <sub>O</sub>	Oberfläche	m <sup>2</sup>
A <sub>Oλ</sub>	bestrahlte Oberfläche	m <sup>2</sup>
A <sub>λ</sub>	bestrahlte Fensterfläche	m <sup>2</sup>
c	Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum	2,998 10 <sup>8</sup> m / s
c <sub>0</sub>	Anfangskonzentration	mol / L
E	Bestrahlungsstärke	W / m <sup>2</sup>
e <sup>-</sup>	Elektronen	
E <sub>g</sub>	Energie der Bandlücke	eV
E <sub>y</sub>	Elastizitätsmodul	N / mm <sup>2</sup>
H	Bestrahlung	W s / m <sup>2</sup>
h	Planck-Konstante	6,626*10 <sup>-34</sup> J s
h <sup>+</sup>	Elektronenlöcher	
I (= dQ/dt)	Strahlungsleistung (Fluss)	W
I <sub>0</sub>	Lampenleistung	W
I <sub>a</sub>	Quantenstromkonzentration	Es / (s cm <sup>3</sup> )
I <sub>Abs</sub>	Quantenstrom (pro Zeiteinheit absorbierte Lichtmenge)	Es / s
I <sub>v</sub>	Lichtstärke	cd
I <sub>λ</sub>	Lichtstrom	Es / s
l	Länge	m
m	Masse	kg
M	molare Masse	g / mol
N <sub>A</sub>	Avogadro-Konstante	6,022*10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>
p	Druck	Pa
Q <sub>e</sub>	Strahlungsenergie	J (W / s)
Q <sub>p</sub>	Strahlungsmenge	Es (Einstein)
Q <sub>v</sub>	Lichtmenge	lm*s
r	Radius	m
s	Abstand	m
v	Strömungsgeschwindigkeit	m / s
V	Volumen	m <sup>3</sup>
V <sub>R</sub>	Reaktorvolumen	cm <sup>3</sup>
V <sub>λ</sub>	bestrahltes Volumen	m <sup>3</sup>

**Griechische Buchstaben**

$\alpha_v$	spezifische Phasengrenzfläche	$m^2$
$\beta_p$	Wärmeausdehnungskoeffizient	$1 / K$
$\zeta$	Druckverlustzahlen	
$\eta$	dynamische Viskosität	$mPa \cdot s$
$\kappa$	Wandrauigkeit	$mm$
$\kappa_L$	Stoffdurchgangskoeffizient	$m / s$
$\lambda$	Wellenlänge	$nm$
$\lambda_K$	Wärmeleitfähigkeit	$W / (m \cdot K)$
$\lambda_M$	Mittlere freie Weglänge	$m$
$\lambda_R$	Reibungszahl	
$\nu$	Frequenz	$1 / s$
$\pi$	Pi	
$\sigma$	Moleküldurchmesser	$m$
$\sigma_w$	Wandabstand	$m$
$\tau$	Verweilzeit	$s$
$\varphi$	Quantenausbeute (momentan)	
$\Phi$	Quantenausbeute (summarisch)	
$\nu$	kinematische Viskosität	$m^2 / s$
$\rho$	Dichte	$g / cm^3$

**Abkürzungen**

AT	4-Aminotoluol	
$\mu VT$	Mikroverfahrenstechnik	
GG	chemisches Gleichgewicht	
MR	Mikroreaktor	
MRT	Mikroreaktionstechnik	
MST	Mikrosystemtechnik	
NT	4-Nitrotoluol	
Re	Reynoldszahl	
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute	$g / L \cdot min$

# 1 Einleitung

Das Prinzip der Miniaturisierung ist im Grunde eine Erfindung der Natur und so alt wie das Leben auf der Erde. Jedes Lebewesen besteht aus einer Vielzahl von leistungsfähigen Mikrosystemen, den Körperzellen. Diese Zellen sind verantwortlich für den Stoff- und Energietransport, die Stoff- und Energieumwandlung, die Kommunikation untereinander und mit benachbarten Zellen und die Fortpflanzung der Lebewesen. Mit der Natur als Vorbild entwickelt der Mensch technische Mikrosysteme mit speziellen Eigenschaften seit Beginn der 1990er Jahre.

In einem solchen Mikrosystem sind verschiedene Funktionen, Materialien, Komponenten und Technologien aus den Bereichen der Elektronik, Mechanik, Optik und Fluidik miteinander verknüpft. Diese Systeme erfüllen ihre Aufgaben meist effizienter und preiswerter als die bis dahin verwendete Technik. In der Kommunikationselektronik, der Energietechnik, im Maschinen- und Automobilbau, in der Logistik, der Medizintechnik und in der Chemie und Pharmazie übernehmen Mikrosysteme heute nahezu unbemerkt vielfältige Funktionen.

Viele neue Technologien werden auf der Basis der Mikrosystemtechnik erst greifbar und können bei der Herstellung neuer Produkte eingesetzt werden. Wird die Mikrosystemtechnik zum Beispiel auf die chemische Verfahrenstechnik projiziert, ergeben sich mit der resultierenden Mikroverfahrenstechnik innovative Möglichkeiten. Deren Anwendung führt zu neuartigen, kostengünstigen und energieeffizienten Synthesewegen<sup>[1]</sup>.

Die mikroverfahrenstechnische Anlage kann nach Bedarf aus Modulen wie Mikromischer, Mikrowärmetauscher oder Mikroreaktoren zusammengebaut und an die geforderten Bedingungen vor Ort angepasst werden. Durch die geringen Reaktionsvolumina wird die Verwendung toxischer, explosiver und schwer handhabbarer Stoffe sicherer oder überhaupt erst möglich und auf die benötigten Mengen begrenzt. Die Miniaturisierung und der Aufbau intelligenter Reaktionssysteme in Mehrzweck-Anlagen (*Multi-Purpose*) führen zu einer Intensivierung und Effizienzsteigerung vorhandener Prozesse bzw. eröffnen Möglichkeiten zu neuen oder bisher undurchführbaren Prozessen. Hierdurch können bewährte Herstellungsverfahren modernisiert und Entwicklungs- und Produktionskosten in der chemischen Industrie und der Pharmaindustrie eingespart werden.

Aber auch ökologische Aspekte wie die ressourcenschonende Synthese von Produkten, die Einsparung von Energie und die Reduktion der Abfallströme lassen der Mikroreaktionstechnik Bedeutung zukommen. Sie leistet somit nicht nur einen Beitrag zur Wettbewerbssteigerung sondern auch zum Umweltschutz und nachhaltigen Wirtschaften.

Das Potenzial der Mikroreaktionstechnik ist aber in den Industriezweigen der Pharmazie und der Chemie bei weitem noch nicht ausgenutzt<sup>[2]</sup>. Ein Durchbruch wird hier laut Studien des BMBF für den Zeitraum von 2012 bis 2015 erwartet<sup>[3]</sup>.

Zum jetzigen Zeitpunkt ist die Verwirklichung einzelner Komponenten und Verfahrensschritte nachgewiesen. Die Mikroreaktionstechnik als junge und innovative Technologie wird von einzelnen großen Unternehmen (z. B.: Clariant, Degussa, Merck<sup>[4]</sup>) angenommen und es beginnt eine allmähliche Einführung der Komponenten in die Produktion. Aber es fehlen noch große beispielhafte Vorhaben die Langzeitstabilität, Anlagensicherheit und Wirtschaftlichkeit beweisen. Der hohe Investitionsaufwand, komplizierte Neuentwicklungen und die fehlende Standardisierung der verschiedenen Systeme zählen zu den technologischen Hindernissen, die es noch zu überwinden gilt.

Ausgebildetes Fachpersonal ist für die Planung von neuen Synthesewegen, innovativen Prozessen und die erfolgreiche Überführung der im Labormaßstab gewonnen Erkenntnisse in die industrielle Praxis notwendig. Allerdings wird die Mikroreaktionstechnik in der universitären Lehre kaum berücksichtigt und die Ausstattung der Universitäten mit mikroverfahrenstechnischen Anlagen im Praktikum ist zurzeit noch unbefriedigend. Nur gut ausgebildete Chemiker und Ingenieure, die mit den Vorteilen und den Grenzen der Mikroreaktionstechnik vertraut sind, können erfolgreich die aufgezeigten Hindernisse beseitigen. Folglich muss die Mikroreaktionstechnik Teil der Ausbildung und des Praktikums an den Universitäten, speziell in den Fächern Chemie und Chemieingenieurwesen, werden. An die Bedürfnisse der universitären Lehre angepasste Mikroreaktionstechnik sollte kostengünstig, zuverlässig und robust sein und sichtbare Mikrokanäle zur direkten Beobachtung aufweisen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Einführung der Mikroreaktionstechnik in die universitäre Lehre und in die chemischen Forschungslaboratorien für organische Synthesen und Fotokatalysen. Wichtiger Bestandteil ist die Entwicklung eines einfachen, leicht handhabbaren Bausatzes mit Mikroreaktionstechnik für Synthesen im Labor. Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuchsaufbauten können in das organisch chemische Grundpraktikum integriert oder für kontinuierliche Synthesen im Forschungslabor angewandt werden.

## 2 Ziel der Arbeit

Ursprung dieser Arbeit war das am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich – Schiller - Universität Jena etablierte Wissen in den Bereichen der Mikroreaktionstechnik und der heterogenen Fotokatalyse an Titandioxid. Die Einbindung der Mikroreaktionstechnik in die Forschung u. a. zur nachhaltigen Entwicklung von chemischen Prozessen ist dabei von zentraler Bedeutung<sup>[5]</sup>. Wichtige technische Grundlagen sind das am Institut etablierte SOLECTRO<sup>®</sup> - Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen fotokatalytisch aktiven Titandioxid – Schichten<sup>[6]</sup>. Gorges gelang es als Ersten, verschiedene Mikrostrukturen direkt und gleichmäßig mit Titandioxid zu beschichten und mit diesen ein Mikroreaktionssystem aufzubauen, in dem fotokatalytische Reaktionen durchgeführt werden können<sup>[7]</sup>. Allgemein verstärken die Vorteile und das hohe Anwendungspotenzial der Mikroreaktionstechnik deren Integration in die Forschung und die chemische Industrie<sup>[8]</sup>. Ein Defizit besteht aber bisher an den Hochschulen bei der Anwendung in der Lehre und in der Forschung.

Eine Teilaufgabe der vorliegenden Arbeit war es, in Kooperation mit der Little Things Factory GmbH Ilmenau, einfache und preiswerte Mikrostrukturenreaktoren sowie die dazugehörigen Versuchsaufbauten für die Anwendung in der Lehre zu entwickeln. Diese sollen zur Demonstration der Grundprinzipien der Mikroreaktionstechnik und für die Durchführung kontinuierlicher Synthesen verwendet werden. Als Material für die Reaktoren war temperatur- und chemikalienbeständiges Laborglas vorgesehen, um die Mikrokanäle sichtbar zu gestalten. Der fluidische Anschluss der Reaktoren sollte sich an nur einer Seite befinden, steckbar und in eine Stativapparatur zu integrieren sein. Die Möglichkeit zur Kombination und Verbindung der Mikroreaktoren mit Standardleitungen bzw. -anschlüssen war Voraussetzung. Der apparative Aufbau sollte dabei mit preiswerten Komponenten und üblicher Laborausrüstung erfolgen. In diesem Zusammenhang stand die Aufgabe, alternative Methoden zur geregelten Dosierung von Fluiden zu untersuchen, um kostenintensive Pumpen zu ersetzen. Weiterhin bestand die Aufgabe, geeignete Möglichkeiten zur Temperierung und zur isothermen Prozessführung zu finden. In den Reaktoren sollten Beispielreaktionen untersucht werden, die die Vorteile der Mikroreaktionstechnik verdeutlichen. Die Ergebnisse sollen in Praktikumsvorschriften einfließen, die im „Neuen Organisch – Chemischen Grundpraktikum“ (NOP) publiziert werden und frei zugänglich sind, damit eine breite Integration der Mikroreaktionstechnik in die Lehre möglich ist.

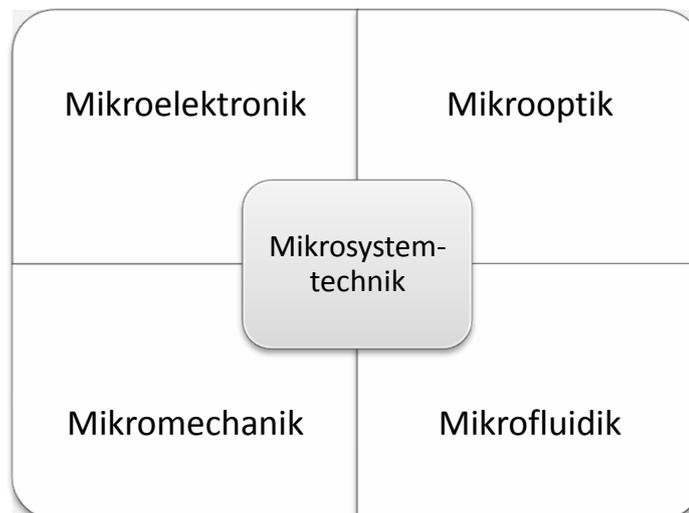
Eine zweite noch anspruchsvollere Aufgabe bestand darin, den Fotomikroreaktor weiterzuentwickeln und ihn so zu gestalten, dass er aus vorgefertigten Teilen einfach

aufzubauen ist. Es sollte ein Bausatz entworfen werden, dessen Einzelteile steckbar sind und ein robustes Gehäuse ergeben, in das ein vorgefertigter Katalysatorträger mit Mikrostruktur eingelegt werden kann. Der Reaktor sollte in seiner Handhabung und mit seinen Anschlüssen an die Peripherie kompatibel zu den Glasreaktoren sein. Als Lichtquelle für die Fotokatalyse waren Leuchtdioden vorgesehen. Der steckbare Fotomikroreaktor sollte mittels einer Modellreaktion charakterisiert und anhand gewonnener stöchiometrischer und verfahrenstechnischer Parameter geprüft werden.

## 3 Einführung in die Mikroreaktionstechnik

### 3.1 Definitionen und Grundlagen

Startpunkt der Miniaturisierung in der Technik ist die Entwicklung von Transistoren in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts<sup>[9;10]</sup>. Der weitere Erfolg der Mikroelektronik und der Halbleitertechnologie auf der Basis von Silizium ab den 1950er Jahren gab Motivation zur Übertragung dieser Technologie auf nichtelektronische Bereiche. Ab Mitte der 1960er Jahre wurden bereits mikromechanische Bauteile entwickelt und im Laufe der Zeit kamen mit der Erforschung der Materialeigenschaften des Siliziums und der Erweiterung von Herstellungsverfahren Bauteile aus den Bereichen der Mikrooptik und Mikrofluidik hinzu (Abbildung 3-1). Unter dem Begriff Mikrosystemtechnik (MST; engl. *MEMS micro-electro-mechanical-systems*) verbirgt sich ein interdisziplinäres Fachgebiet aus Ingenieur- und Naturwissenschaften. MST bezieht sich auf ein breites Spektrum intelligenter, miniaturisierter technischer Lösungen und dazugehöriger Fertigungsmöglichkeiten. Die Integration verschiedener Funktionen, Materialien, Komponenten und Technologien sprechen für den systemischen Charakter der MST<sup>[11]</sup>.



**Abbildung 3-1** Die Mikrosystemtechnik (MST) beschreibt integrierte Systeme die verschiedene Funktionen, Materialien, Komponenten und Technologien miteinander verknüpfen.

Die gemeinschaftlichen Vorteile der MST sind die geringe Baugröße, der geringere Materialverbrauch, der geringe Platzbedarf, die höhere Effektivität und die Energieeinsparung bei der Anwendung. Mithilfe der MST lassen sich Lösungen für bestehende Probleme finden oder ungelöste Aufgaben bewältigen. Die Verknüpfung

verschiedener Mikrosysteme zu einer Einheit und die Integration in Produktsysteme erhöhen die Funktionalität und den Wert eines Produktes<sup>[11]</sup>.

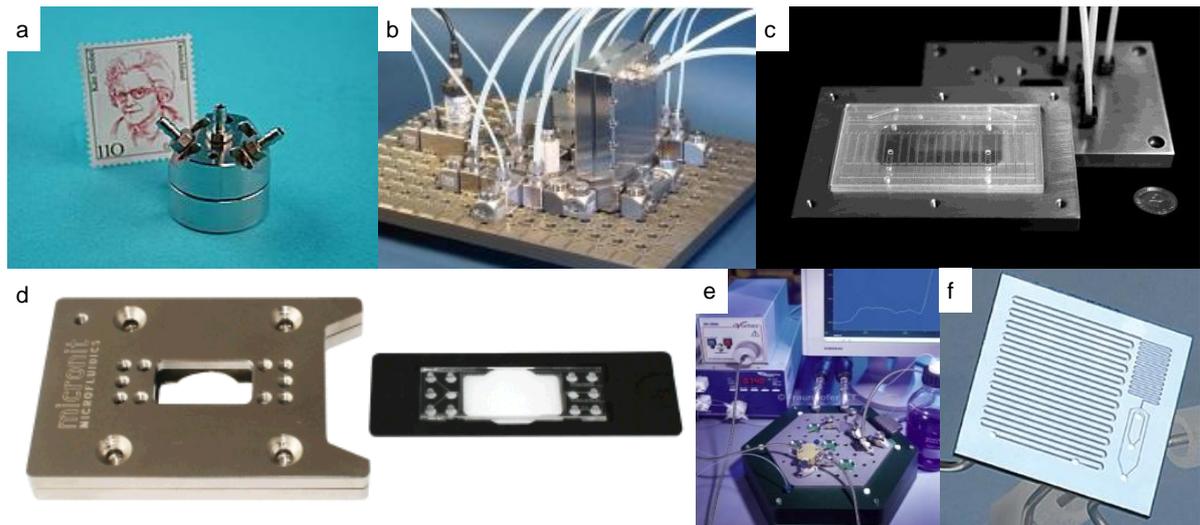
Die Miniaturisierung in der Medizintechnik und der biomolekularen Analytik ist bereits unter den Bezeichnungen *Micro Total Analysis Systems* ( $\mu$ TAS), *Lab on a Chip* oder BioMEMS erfolgreich vollzogen worden. Die offizielle Einführung der MST in der Chemie erfolgte in Mainz 1995<sup>[12]</sup> unter der Bezeichnung Mikroreaktionstechnik (MRT) oder allgemeiner Mikroverfahrenstechnik ( $\mu$ VT)<sup>[13]</sup>. Die  $\mu$ VT bezieht sich auf die Durchführung physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse innerhalb technischer Geräte, deren innere Geometrien Abmessungen im Mikrometerbereich bis zu wenigen Millimetern aufweisen. Die Stoffumwandlung zur Darstellung chemischer und pharmazeutischer Produkte in diesen Geräten wird mit dem Begriff MRT beschrieben<sup>[14-22]</sup>. Der Ausdruck Mikrostrukturreaktor, oft auch Mikroreaktor genannt, beschreibt eine verfahrenstechnische Komponente deren innere Geometrie Abmessungen im Mikrometerbereich bis zu wenigen Millimetern aufweist. Es handelt sich dabei um mikrostrukturierte Strömungskanäle, eingebracht in den Materialien Glas, Silizium, Quarzglas, Teflon, Metall, Keramik oder Kunststoff<sup>[23]</sup>. Die fortschreitende Entwicklung neuer Fertigungstechniken in der MST (Tabelle 3-1) macht die Vielfalt an Mikrostrukturreaktoren überhaupt erst möglich. Die hohe Präzision bzw. Strukturtreue der Mikrokanäle und die große Form- und Materialvariation sind die Grundlage für verlässliche Prozesse in der  $\mu$ VT<sup>[11;13]</sup>. Unter den Begriff Struktur fallen: Kanäle, Poren, Spalten zwischen Platten und zur Erweiterung des Begriffes können auch Tropfen und Mizell - Strukturen hinzugezogen werden.

**Tabelle 3-1**

**Fertigungstechniken in der Mikrosystemtechnik<sup>[11]</sup>**

<i>dreidimensionale Mikrostrukturierungsmethoden</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (UV) LIGA-Technik</li> <li>• Mikrostrukturierung mit Laserstrahlen</li> <li>• anisotrope Ätztechniken für Silizium</li> <li>• Fotostrukturierung von Glas</li> <li>• Mikrofunkenerosion</li> <li>• Imprint Techniken</li> </ul>
<i>Dünnschichttechnologie</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PVD (<i>physical vapour deposition</i>)</li> <li>• CVD (<i>chemical vapour deposition</i>)</li> <li>• Lithografie</li> <li>• Ätzen (nass und trocken)</li> </ul>

Die Geometrie der Reaktoren reicht von einfachen Röhren bis hin zu komplizierten funktionalisierten Strukturen für verfahrens- und reaktionstechnische Operationen. Die MRT deckt verfahrenstechnische Grundfunktionen wie Temperieren, Mischen, Reagieren und Transportieren unter dem Begriff Mikroreaktor ab. Ein Mikroreaktor stellt in seiner Funktion eine Kombination aus Mikrowärmetauschern, Mikromischern und Verweilzeiteinheiten dar. In Abbildung 3-2 ist eine Auswahl von Mikroreaktoren verschiedener Hersteller und Materialien dargestellt.



**Abbildung 3-2** Ausgewählte Mikrostrukturreaktoren:

- a. Standard Schlitz Interdigitalmischer SSIM aus Edelstahl von Institut für Mikrotechnik Mainz ([www.imm-mainz.de](http://www.imm-mainz.de));
- b. modulares System aus Edelstahl von Ehrfeld Mikrotechnik BTS ([www.ehrfeld.com](http://www.ehrfeld.com))
- c. Mikroreaktor aus Glas von mikroglas chemtech GmbH ([www.mikroglas.de](http://www.mikroglas.de))
- d. steckbarer Mikroreaktor von Micronit Microfluidics BV aus Glas und Metall;
- e. Baukastensystem FAMOS von Fraunhofer ([www.mikroreaktionstechnik.info](http://www.mikroreaktionstechnik.info));
- f. Silikonmischer des Massachusetts Institute of Technology der Arbeitsgruppe Jensen (<http://web.mit.edu/jensenlab/index.html>)

Die Anwendung der MRT in vielen Gebieten der Forschung, Entwicklung und Produktion wird immer häufiger publiziert. Seit 1995 ist die Zahl von Publikationen unter dem Stichwort *microreactor* pro Jahr von 50 auf durchschnittlich 250 gestiegen<sup>[24]</sup>. Gründe für die Anwendung von Mikroreaktoren sind durch eine Vielzahl von Vorteilen gegeben:

- kontinuierliche Prozessführung,
- Größenreduzierung und geringes Reaktionsvolumen,
- kurze Diffusionswege und kurze Mischzeiten,
- bessere Wärme- und Massenflussraten,
- bessere Ausbeuten und Selektivitäten (verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute),

- inhärente Sicherheit,
- Reduzierung von Lösungsmittelverbrauch und Abfall,
- neue Synthesewege (erhöhte Temperatur und Druck und Konzentration).

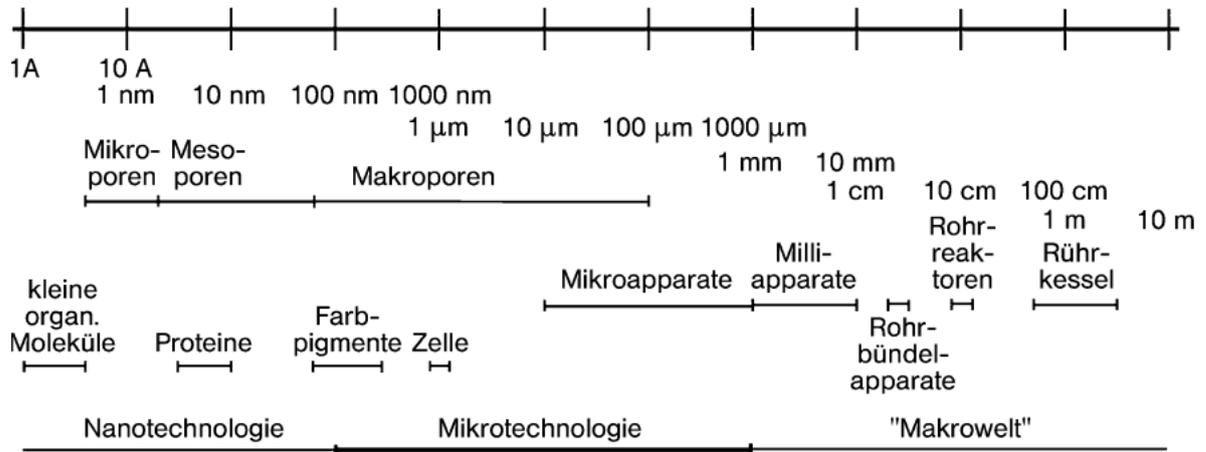
Die kontinuierliche Prozessführung allein hat sich im Labor und auch in Pilotanlagen zur Herstellung von Feinchemikalien und Pharmaka als nützlich erwiesen. Die Vorteile sind bessere Prozesskontrolle, verbesserte Sicherheit, Steigerung der Produktivität, verbesserte Qualität und Ausbeute. Prozesse oder Synthesen, die in diskontinuierlichen Verfahren (*batch*) nicht vergrößert werden konnten, können mit kontinuierlicher Prozessführung im Labor oder der Pilotanlage intensiviert werden<sup>[25]</sup>. Mit der MRT besteht nun die Möglichkeit, die kontinuierliche Verfahrensweise in der Miniaturisierung zu nutzen und Synthesen effizienter zu gestalten und zu intensivieren<sup>[26]</sup>. Die zusätzlichen Kosten der Miniaturisierung müssen durch Erträge aus neuen Synthesewegen, verbesserten Produktionsbedingungen oder komplett neuen Geschäftsideen ausgeglichen werden<sup>[26]</sup>. Eine Prozessintensivierung ist mit einem Paradigmenwechsel verbunden und bedeutet den Einsatz neuer Apparate und Methoden, die eine deutliche Verbesserung in der Herstellung und Anwendung im Vergleich zu heutigen Techniken zeigen<sup>[27-32]</sup>.

Zu den Apparaten gehören neue Reaktoren, die intensiver Mischen, den Wärme- und Massentransport besser vollziehen und multifunktionell sind. Der Energiebedarf wird durch eine Fokussierung des Energieeintrags reduziert<sup>[27]</sup>. Zu den Methoden zählen kombinierte Prozesse, die z. B. Reaktion und Separation vereinen<sup>[33]</sup> oder Phasentransferprozesse. Hinzu kommen Synthesen mit alternativem Energieeintrag, z. B. Licht, Mikrowelle oder Ultraschall<sup>[34;35]</sup>. Neue Reaktionswege, die von Hessel<sup>[36]</sup> unter dem Begriff *Novel Process Windows* zusammengefasst werden, geben die Gelegenheit für die Entwicklung von nachhaltigen chemischen Prozessen<sup>[37;38]</sup>, bei denen z. B. die Energieeffizienz gesteigert, Syntheseschritte reduziert und der Lösungsmittelbedarf und das Abfallaufkommen eingeschränkt werden. Hier besteht eine direkte Verbindung zu *Green Chemistry*, *Green Engineering* oder *Green Processing*<sup>[39-41]</sup>. Die Bezeichnung „green“ bedeutet, dass die traditionelle chemische Synthese bzw. Produktion eine Auffrischung durch einen ganzheitlichen Denkansatz erfährt. Ein „grüner“ Prozess zeichnet sich dadurch aus, negative Einflüsse auf die Umwelt von Beginn an zu reduzieren und nicht erst am Ende des Prozesses (*end of the pipe*) die negativen Folgen zu beseitigen<sup>[19]</sup>. Prozesse müssen dafür komplett neu durchdacht werden und schon während der Prozessentwicklung sollen die Prinzipien der Nachhaltigkeit in die Entwicklung mit einfließen<sup>[5;42]</sup>. Gegenwärtig werden z. B. Synthesen im Labor oder im Technikum gewöhnlich in diskontinuierlichen *batch*-Prozessen und in großem Maßstab (Reaktoren, Anlagen, Ansätze, Transport- und Lagerkapazitäten) durchgeführt. Diese Prozesse sind energieintensiv, verursachen Gesundheits- und

Sicherheitsprobleme und besitzen Risiken für die Umwelt. Der „grüne“ Kontext in der MRT wird durch Energieeffizienz, höhere Ausbeuten, Selektivitäten und Reinheiten der Produkte und leichtere Reaktionskontrolle begründet. Dadurch können Risiken minimiert und Nebenreaktionen vermieden werden. Die Atomeffizienz bzw. Atomökonomie werden verbessert<sup>[43]</sup>. Lösungsmittelfreies Arbeiten, die Erzeugung von Reagenzien in situ und integrierte Separationstechniken helfen außerdem, die Chemie „grüner“ zu gestalten. Die Möglichkeit der Produktion nach Bedarf (*on demand*) und am Ort des Bedarfs (*point of use*) vermeidet den Transport und die Lagerung gefährlicher Chemikalien<sup>[19]</sup>.

Die Überführung einer Synthese aus dem Labor in die Produktion, im Vergleich zur klassischen Maßstabsvergrößerung (*scale-up*<sup>[44]</sup>), kann wesentlich durch ein *numbering-up* oder *equaling-up* beschleunigt werden, weil in der Produktion die gleichen Mikrostrukturen wie im Labor genutzt werden. Eine Stufe der klassischen Maßstabsvergrößerung, die Überführung in eine Technikumsanlage bzw. *Miniplant*, kann damit übersprungen werden<sup>[45]</sup>. Die Baugröße eines Mikrostrukturreaktors für die Anwendungen im Labor hat die Abmessungen vergleichbar einer Kreditkarte. Ein *numbering-up* ist die parallele Verwendung mehrerer identischer mikroverfahrenstechnischer Komponenten. Ein *equaling-up* erfolgt durch die Erhöhung der Anzahl identischer Mikrostrukturen innerhalb einer mikroverfahrenstechnischen Komponente. Es können aber auch innerhalb eines Reaktors die Mikrostrukturen mehrfach kopiert werden. Damit gleiche Verweilzeiten in allen Mikrokanälen gewährleistet sind, muss bei *numbering-up* auf die notwendige Gleichverteilung des Zustroms geachtet werden. Für langsame Reaktionen werden an die Mischer lange Verweilzeitstrecken, z. B. Kapillaren, angeschlossen, oder die Kapillaren selbst dienen mit einem vorgeschalteten T-Stück-Mischer als Reaktor.

Die bisher beschriebenen Vorteile der MRT basieren auf den physikalisch - technischen Eigenschaften der Mikroreaktoren. Diese stehen in enger Verbindung mit der Miniaturisierung der Strömungskanäle. Abbildung 3-3 zeigt die Eingliederung der MRT in die Verfahrenstechnik. Nachfolgend werden die wichtigsten Grundlagen, Skalierungseffekte, verfahrenstechnische Prozessgrößen und die Mikrofluidik erläutert. Die Miniaturisierung chemischer Reaktoren betrifft maßgeblich die Reduzierung der Länge  $l$ , welche direkten Einfluss auf die Dimensionen Fläche  $A$  und das Volumen  $V$  und damit die Größe des Systems hat. Wenn die Länge verringert wird, dann verringert sich die Fläche  $A$  proportional. Die Fläche ist bedeutend für den Masse- und Energietransport und/oder als aktive Fläche in Prozessen. Das Volumen  $V$  steht mit der Länge in der dritten Potenz in Verbindung und hängt über die Dichte  $\rho$  direkt mit der Masse  $m$  eines Stoffes zusammen.



**Abbildung 3-3** charakteristische Längenskalen in der Verfahrenstechnik<sup>[45]</sup>

Die Reduzierung der Länge beeinflusst viele Prozessgrößen in der Verfahrenstechnik wesentlich, die kurz erläutert werden sollen. Diese Abhängigkeiten werden auch Skalierungseffekte (Tabelle 3-2)<sup>[46]</sup> oder Mikroeffekte genannt und entstehen beim Übergang von der Makroskala auf die Mikroskala. Sie tragen zu einer Intensivierung der Transportprozesse sowie von oberflächenaktiven Prozessen bei<sup>[45]</sup>. Die voranschreitende Miniaturisierung ermöglicht es sogar, Skaleneffekte bis zur atomaren Ebene zu nutzen<sup>[47]</sup>.

**Tabelle 3-2**

**Skalierungseffekte durch die Reduzierung der Länge**<sup>[46]</sup>

Name	nm	$\mu\text{m}$	mm	m
Länge $l$	$10^{-9}$	$10^{-6}$	$10^{-3}$	1
Fläche $l^2$	$10^{-18}$	$10^{-12}$	$10^{-6}$	1
Volumen $l^3$	$10^{-27}$	$10^{-18}$	$10^{-9}$	1
spezifische Fläche $l^{-1}$	$10^9$	$10^6$	$10^3$	1

Aus den Skalierungseffekten ergeben sich die von Makroreaktoren verschiedenen Eigenschaften der Mikroreaktoren, z. B. eine hohe spezifische Oberfläche (Verhältnis aus Oberfläche und Volumen) von bis zu  $20.000 \text{ m}^{-1}$  und intensivierte Wärme- und Stofftransportvorgänge bei kurzer Verweilzeit<sup>[48]</sup>. Daher sind Synthesen mit hohem Wärmeaustausch und hohen Geschwindigkeitskonstanten für die Hauptreaktion passend für Mikroreaktoren. Nebenprodukte entstehen bei kurzen Verweilzeiten infolge der kleinen Geschwindigkeitskonstanten nur wenige. Man spricht in diesem Falle von kinetischer Kontrolle der Reaktion<sup>[49]</sup>. Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft ist die inhärente Sicherheit.

Wenn die Radien der Mikrokanäle unter dem Löschabstand bzw. der Grenzspaltweite von Gas/Luft-Gemischen liegen, können explosive Gemische (Wasserstoffverbrennung)<sup>[50]</sup> gehandhabt bzw. aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche gelöscht (*gequencht*) werden<sup>[51]</sup>. Ein geringes Volumen ist nützlich beim Umgang mit Gefahr- und Giftstoffen<sup>[52-54]</sup> oder wertvollen und teuren Ausgangsstoffen. Mit kleineren Anlagen besteht durch die Transportfähigkeit außerdem die Möglichkeit am Ort der Notwendigkeit zu produzieren (*point of use* oder *point of care*). Kleinere Anlagen erhöhen zudem die Flexibilität und ermöglichen eine Produktion nach bestehendem Bedarf (*on demand*). Bei einer Verkürzung der Kanallängen und -durchmesser ergeben sich verringerte Verweilzeiten und kürzere Diffusionswege. Die Diffusion ist in Mikrokanälen schneller, weil die Diffusionszeit, die vom Durchmesser  $d$  abhängt, mit  $1/d^2$  verkürzt wird, wie es die Fickschen Gesetze beschreiben. Die Diffusionszeiten liegen im Bereich von Millisekunden und bewirken effizientes Mischen von zwei Lösungen und kurze Reaktionszeiten im Mikrokanal.

### 3.2 Mikrofluidik

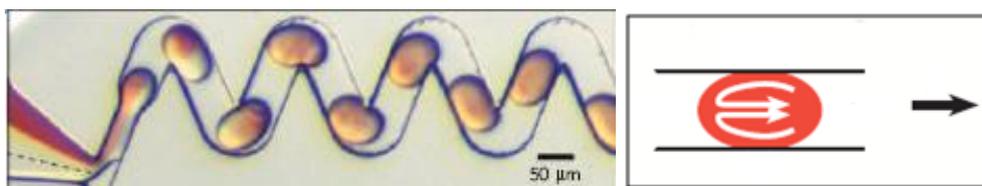
Wie schon erwähnt, werden Mikrostrukturreaktoren prinzipiell kontinuierlich betrieben und können von Flüssigkeiten oder Gasen ein- oder mehrphasig durchströmt werden. Die sich dabei ergebende charakteristische Strömung in den Mikrokanälen, die ebenso von der Längenskala abhängig ist, wird als Mikrofluidik bezeichnet. In verschiedenen Typen von Mikroreaktoren basiert das Mischen der Fluide auf zwei Prinzipien, der Diffusion und der Konvektion mit Hilfe von aktiven und passiven Methoden<sup>[55]</sup>. Passive Mischer nutzen zum Mischen einen Teil der Strömungsenergie des geförderten Fluids. Eine diffusive und homogene Durchmischung ergibt sich in dünnen Fluidlamellen, die eine hohe Kontaktfläche zwischen den zu mischenden Fluiden erzeugen. Die Erzeugung der Lamellen dienen Interdigital- bzw. Multilaminationsmischer und *split and recombine* – Mischer. Konvektive Mischer erzeugen Sekundärströmungen, z. B. in gekrümmten Kanälen. Dadurch bilden sich chaotische Strömungsmuster, die gute Mischeigenschaften aufweisen<sup>[55;56;56;57]</sup>. Bei aktiven Mixern können durch Energieeinträge wie, Gravitationsfelder (Rotation), elektrische- und elektromagnetische Felder (z. B.: Mikrowelle, Licht) und akustische Methoden (Ultraschall), die Durchmischung und die Transportvorgänge u.a. durch die Verringerung der Tropfengröße verbessert werden<sup>[34]</sup>. Einige Mikroreaktoren erzeugen auch Turbulenzen durch Aufeinandertreffen von Flüssigkeitsströmen mit hohen Geschwindigkeiten (Reynoldszahlen)<sup>[57-60]</sup>. Die Charakterisierung der Mikrofluidik wird erschwert, weil erforderliche Daten in Mikrostrukturen schwer zugänglich sind und oft nur interpoliert werden können<sup>[61]</sup>. Phänomene der Mikrofluidik, wie relative Wandrauigkeit, Einfluss des Wandmaterials, axiale Wärmeleitung im Wandmaterial oder Wärmeverluste an die Umgebung, sind bis jetzt nicht vollständig aufgeklärt<sup>[45]</sup>.

Einphasige Strömungen unterliegen den Parametern Kontinuumsannahme, Strömungsregime, Verweilzeitverteilung, Druckverlust und Einlaufeffekt, die im Folgenden kurz erläutert werden. Die Kontinuumsannahme ist erfüllt, wenn der kleinste Wandabstand  $\delta_W$  der Mikrokanäle mindestens 100-mal größer ist als die mittlere freie Weglänge  $\lambda_M$  der Moleküle des Gases oder der Flüssigkeit. Eine Kennzahl für das Strömungsregime ist die dimensionslose Reynoldszahl **Re** (3-1).

$$\text{Re} = \frac{\rho v d}{\eta} \quad 3-1$$

Die Reynoldszahl ist zum Durchmesser des Kanales proportional, d. h. in Mikrokanälen herrschen kleine Reynoldszahlen zwischen 10 und 100, die für laminare Strömung sprechen. Der Umschlag zu turbulenter Strömung erfolgt bei einer Reynoldszahl zwischen 200 und 700, die im Vergleich zu makroskaliger Strömung deutlich unter dem dort festgelegten Umschlag bei einer Reynoldszahl von ca. 2300 liegt. Ursache dafür ist der Einfluss der zunehmenden Reibungskräfte und Wandrauigkeiten mit abnehmender Kanalweite<sup>[45;47;62]</sup>. Die Verweilzeitverteilung in Mikrokanälen ist mit der Pfropfenströmung eines idealen Strömungsrohres vergleichbar<sup>[63]</sup>. Der Druckverlust in einem Kanal bei laminarer Strömung verhält sich über die Reibungszahl  $\lambda_R$  umgekehrt proportional der Reynoldszahl. Proportional der Reynoldszahl verhält sich dagegen die hydraulische Einlaufänge bei laminarer Strömung. Bei Mikrokanälen beträgt die hydraulische Einlaufänge maximal das 10fache des Kanaldurchmessers<sup>[45]</sup>.

In Mikroreaktoren können auch mehrphasige flüssig / flüssig- oder gas / flüssig - Strömungen gehandhabt werden. Wichtige verfahrenstechnische Kenngröße ist dabei das Produkt aus Stoffdurchgangskoeffizient  $\kappa_L$  und der spezifischen Phasengrenzfläche  $\alpha_V$ . Hohe  $\kappa_L \alpha_V$  - Werte führen zu einer Prozessintensivierung. Eine zusätzliche wichtige Rolle spielt die Zirkulationsströmung in den Flüssigkeitssegmenten, die auch bei flüssig / flüssig-Strömungen auftritt. Bei nicht mischbaren Flüssigkeiten ist die Bildung von alternierenden Segmenten mit eigener Zirkulation (Taylorströmung) durch Scherkräfte zwischen Wand und Achse konfigurierbar (Abbildung 3-4). Jedes Segment ist eigenständig und stellt einen geschlossenen Reaktionsraum von wenigen Picolitern dar<sup>[64]</sup>.



**Abbildung 3-4** Segmentfluss in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten: links mikroskopische Aufnahme, rechts Prinzipskizze<sup>[64]</sup>

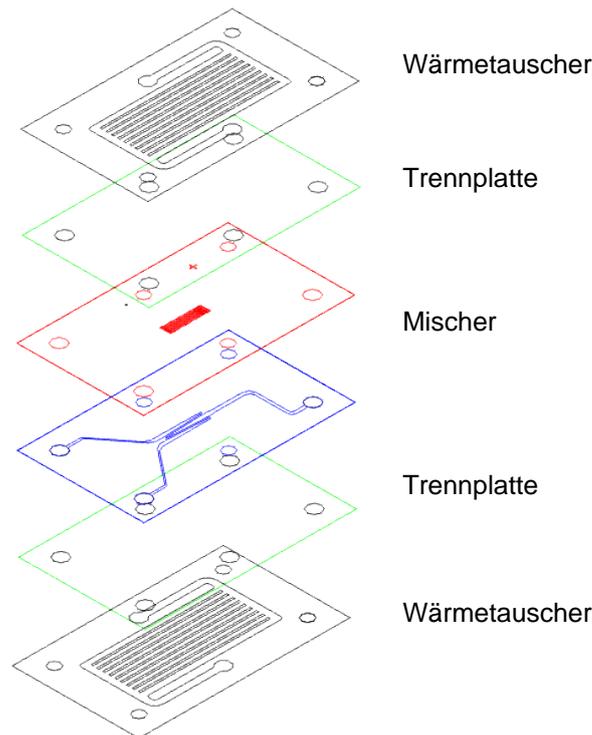
Für flüssig / flüssig Reaktionen sind daher Reaktoren mit Taylorströmung geeignet<sup>[65]</sup>. Gas / flüssig Gemische bilden in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit verschiedenen Strömungsbilder in Mikrokanälen. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit wechselt es von Blasenströmung (Blasendurchmesser kleiner als Kanaldurchmesser) über Pfropfen- oder Taylorströmung (Zylinder über den gesamten Kanaldurchmesser) zu Ringströmung (Gas bildet Kern mit Flüssigkeitsfilm). Für Gas / Flüssig - Reaktionen werden vorzugsweise Mikrofallfilmreaktoren oder Mikroblasensäulen eingesetzt.

Die Flüssigkeiten oder Gase können durch hydrodynamisches Pumpen mit Peristaltik-, Spritzen- oder HPLC – Pumpen<sup>[66;67]</sup>, Elektrosmose oder elektrokinetischen Fluss in Kapillaren<sup>[68-70]</sup>, Zentrifugalkräfte in *spinning disc microreactors* durch die Mikroreaktoren gefördert werden<sup>[33;71]</sup>. In chemischen Laboren werden meist hydrodynamische Pumpen eingesetzt. Mit Hilfe der Pumpen können Volumenströme von wenigen Mikrolitern bis zu mehreren Millilitern pro Minute erreicht werden.

### 3.3 Mikrostrukturierte Elemente aus Glas

Glas ist ein traditioneller Werkstoff für Geräte im Labor und in der Technik. Es ist resistent gegenüber vielen Chemikalien, wie Salzlösungen, Säuren, Basen und organischen Lösungsmitteln. Seine Transparenz und die definierten optischen Eigenschaften erlauben zum einen die direkte Beobachtung der Prozesse bzw. der Reaktionen und zum anderen die direkte Analyse mit spektroskopischen Methoden. Neben diesen Eigenschaften sind vor allem die geringen Werkstoffkosten ein entscheidendes Kriterium für den Einsatz von Glas. Dem steht jedoch eine meist aufwendige und teure Bearbeitung gegenüber. Neben Quarzglas und fotostrukturierbarem Glas wird Borosilikatglas am häufigsten für die Herstellung von Mikroreaktoren verwendet. Borosilikatglas hat einen höheren Massenanteil an Quarzglas (80%) als andere Glassorten, was neben dem Zusatz von Bortrioxid für seine Eigenschaften birgt.

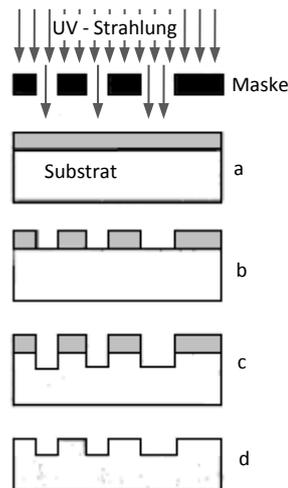
Mikrostrukturierte Bauteile aus Glas sind aus mehreren dünnen Schichten hergestellt. Jede Schicht stellt eine Funktionsebene z. B. Mischer oder Wärmetauscher dar (Abbildung 3-5). Wichtige Strukturelemente bei der Herstellung von flachen, planaren Schichten sind Hohlräume und Löcher, die bei Überlagerung und bei fester Verbindung Mikrostrukturen und Mikrokanäle incl. strömungstechnischer Anschlüsse ergeben. Bei der Verbindung sind die Dichtheit der Schichten und die Beständigkeit gegenüber Chemikalien von hoher Priorität. Die Strukturierungsmöglichkeiten von Glas sind abhängig von den chemischen und thermischen Eigenschaften. Es besitzt zwar ein hohes Elastizitätsmodul  $E_y$ , aber Kerben und Risse sind Verursacher von Brüchen bei mechanischer Belastung.



**Abbildung 3-5** Funktionsebenen eines Mikromischers aus Glas mit integriertem Wärmetauscher<sup>[72]</sup>

Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit ( $0,9-1,2 \text{ W / mK}$ ) wird Glas bei Prozessen mit hohem und effizientem Wärmetransfer zur zweiten Wahl. Temperaturänderungen verursachen Temperatursprünge im Glas und die thermische Ausdehnung erzeugt mechanische Spannung aber keine plastische Verformung. Die Temperaturbeständigkeit ist an dieser Stelle ein Vorteil, denn je größer die Beständigkeit umso geringer die lineare thermische Expansion. Allerdings sind die hohe chemische Beständigkeit, die thermische Stabilität und die Brüchigkeit bei Belastung für den Prozess der Strukturierung unter Verwendung klassischer Methoden ein Nachteil.

Die Strukturierung von Glas erfolgt mit Hilfe von Ätzmethoden der maskierten Glasteile. Mikrostrukturierungstechniken beruhen größtenteils auf der Maskierung des Werkstücks, d. h. Stellen, die nicht bearbeitet werden sollen, werden maskiert (Abbildung 3-6). Das Ätzen unterscheidet sich nach der Art der Entfernung des bearbeiteten Materials in Trocken- und Nassätzen. Beide Varianten werden zusätzlich noch in isotropes und anisotropes Ätzen unterschieden. Die Methode kann hohe Auflösungen bis hin zu wenigen Mikrometern erreichen. Um noch feinere Strukturen im Glas zu erzeugen, wurde fotostrukturierbares Glas entwickelt. Eine Fotomaske (Glas oder Polymer) wird auf fotostrukturierbares Glas aufgetragen und mit UV-Licht ( $\lambda=310 \text{ nm}$ ) bestrahlt. Aufgrund der Bestrahlung bilden sich in den nichtmaskierten Gebieten Kristalle, die herausgelöst werden können. Der genaue Ablauf der Fotostrukturierung wird an dieser Stelle nicht erklärt und kann in der Fachliteratur nachgelesen werden<sup>[72]</sup>.



**Abbildung 3-6** Strukturierung eines Substrates mit Hilfe einer fotolithografischen Maske: a) Fotolack auf dem Substrat wird durch Maske belichtet; b) Entwicklung; c) Abtrag des Substrats; d) Entfernung des Fotolacks

Eine andere Methode, das Mikrosandstrahlen, ist eine weitverbreitete Technik zur Erzeugung von vielfältigen Mikrostrukturen aus Glas. Mit dieser Technik können einfach und produktiv Substrate, wie Glas, Keramik und Silizium, kostengünstig bearbeitet werden. Die Werkstücke werden beim Mikrosandstrahlen mit einer Maske versehen und parallel bearbeitet. Die Maske wird fotolithografisch erstellt, wodurch eine sehr enge Lagetoleranz erzielt wird. Beliebige laterale Strukturen bis zu 50  $\mu\text{m}$  und eine hohe Strukturichte können erzeugt werden. Die Tiefe der Mikrokanäle hängt von der Prozesszeit ab. Der Winkel der gestrahlten Konturen zur Substratoberfläche beträgt je nach zu realisierender Tiefe 70-85°, dabei werden tiefere Strukturen steiler. Die Werkstücke werden beim Mikrosandstrahlen thermisch nicht belastet und sind frei von Verzug<sup>[73]</sup>.

Für die Bildung einer Gesamtheit aus den einzelnen strukturierten Glasschichten besitzt neben dem anodischen Bonden und dem direkten Bonden von Silizium das Glasfusionsbonden die größte Bedeutung. Die Oberflächen der Glasschichten werden mit wässriger Ammoniak/Wasserstoffperoxid-Lösung hydrophil ausgestattet und danach übereinander gelegt. Durch Kondensation bilden sich bei 350°C dauerhafte chemische Bindungen zwischen den Schichten. Der Bindungsprozess verläuft ohne plastische Verformung der erzeugten Strukturen ab. Wenn, wie bei geätztem Glas, die Oberflächen nicht planar sind, wird das Bonden unter Druck ausgeführt.

Zur Zu- und Abführung der Fluide in und aus dem Mikromischer sind strömungstechnische Anschlüsse notwendig. Zur Förderung der Fluide werden üblicherweise Schläuche aus PTFE mit einem Durchmesser von 1/16“ oder 1/8“ verwendet. Die Schläuche werden, um

Verbindungen herstellen zu können, mit Anschlussstücken mit 1/4" UNF-Gewinde versehen. Um die Schläuche mit dem Reaktor zu verbinden, gibt es drei Möglichkeiten (siehe Abbildung 3-7). Die indirekte Variante erfolgt durch a) Verwendung eines Mantels mit Bohrungen (C-Profil) oder b) Anschluss von selbsttragenden Hohlsschrauben. Die direkte Variante erfolgt mit c) einem Gewinde aus Glas (Muttergewinde) gebonded auf den Glasreaktor<sup>[72]</sup>.



**Abbildung 3-7** Möglichkeiten des strömungstechnischen Anschlusses a: C-Profil, b: Hohlsschrauben, c: direkt mit Glasgewinde

### 3.4 Potenzial der Mikroreaktoren im Syntheselabor

Chemiker führen Laborsynthesen typischerweise diskontinuierlich, in einem Maßstab von einigen Milligramm bis zu einigen Gramm in Reaktionsvolumina von einem Milliliter bis zu einem Liter pro Ansatz, im Rundkolben durch<sup>[74;75]</sup>. Die kontinuierliche Verfahrensweise, wie in der Industrie üblich, ist im Syntheselabor seltener anzutreffen<sup>[76]</sup>. Mikroreaktoren besitzen die Vorteile der kontinuierlichen Prozessführung und bieten eine Alternative für chemische Synthesen im Rundkolben<sup>[58;77;78]</sup>. Durch kontinuierliche Reaktionsführung, isotherme Verhältnisse, kurze Verweilzeiten und geringe Reaktionsvolumina können höhere Ausbeuten und Selektivitäten erreicht und Ressourcen geschont werden. Eine Optimierung der Synthese wird durch den geringeren Verbrauch an Ausgangsmaterial und Lösungsmittel und die Möglichkeit des Screenings bewirkt. Die Auslagerung der im Labor gefundenen optimalen Synthesebedingungen in die Produktion beschleunigt sich immer mehr, da der Einsatz von MRT in Pilot- oder Produktionsanlagen in den letzten Jahren vorangeschritten ist<sup>[18;36;74;79-85]</sup>. Es gibt sehr gute Übersichten zu organischen Reaktionen mit Anwendung der MRT in Büchern von Wirth<sup>[8]</sup> und Hessel<sup>[14]</sup>. Außerdem bieten zahlreiche Übersichtsartikel in der Fachliteratur eine Zusammenfassung<sup>[19;20;63;77]</sup>. Tabelle 3-3 zeigt eine Auswahl der beschriebenen Reaktionen.

An dieser Stelle sollen anhand von Beispielen die entscheidenden Vorteile der MRT für die organische Synthese erläutert werden. Isotherme Verhältnisse, definierte Strömungsverhältnisse, schnelle Diffusion, kurze Verweilzeiten und kleine Volumina werden

in der Fachliteratur als entscheidende Eigenschaften der MRT für Fortschritte in der Synthese genannt.

Tabelle 3-3

**Organische Chemie in Mikroreaktoren**

<i>Einphasige Reaktionen</i>	<i>Zweiphasige Reaktionen</i>	<i>Dreiphasige Reaktionen</i>
lösungsmittelfreie Nitrierung, Dehydrierung von Alkoholen mit Toluolsulfonsäure, Glykosylierung, Beckmann-Umlagerung, Acylierung von Enolaten, Michael-Addition, Alkylierung, Wittig, Enamin- und Estersynthese, Hantzsch-Synthese, N-Heterozyklen, Sonogashira in Ionischen Flüssigkeiten, Suzuki-Miyaura mit Pd-Nanopartikeln, Aminierung nach Buchwald-Hartwig	Katalyse, Kreuzkupplung, Isomerisierung, Aldolreaktion, Baeyer-Villiger-Reaktion, Phasentransferkatalyse, Nitrierung, direkte Halogenierung, Sulfonierung, Oxidation	Hydrierung

Von einer isothermen Prozessführung, bei der entstehende Wärme exothermer Reaktionen durch den schnellen Wärmetransport abgeführt wird, profitieren u. a. Nitrierungen. Bei der Nitrierung von Toluol mit konzentrierter Salpetersäure bei konstanter Temperatur wird unter Verzicht auf Schwefelsäure die gleiche Isomerenverteilung gefunden wie bei der herkömmlichen Nitrierung mit Nitriersäure<sup>[86]</sup>. Die Verringerung der Reaktionszeit von 5 h auf 10 s bei der Grignard - Synthese fußt nicht nur auf dem besseren Wärmetransport und der besseren Durchmischung sondern auch auf der kontinuierlichen Prozessführung durch Anwendung der MRT<sup>[87]</sup>. Die schnelle Abführung der Wärme und die exakte Kontrolle der Verweilzeit macht kurzlebige, hochreaktive Zwischenstufen möglich, mit denen in einem noch relativ unbekanntem Forschungsbereich, der *Flash - Chemistry*, schnelle Reaktionen kontrolliert ablaufen<sup>[88]</sup>. Ein zweiter und relativ neuer Forschungsschwerpunkt, die kombinatorische Chemie, zieht Vorteile aus der MRT. Zur Erstellung von kombinatorischen Bibliotheken können strukturell verwandte Verbindungen mit hoher Ausbeute erhalten werden<sup>[89;90]</sup>. Viele Katalysen profitieren von der isothermen Reaktionsführung auch bei schnellen und exothermen Reaktionen<sup>[91;92]</sup>. Die Selektivitäten werden bei Kreuzkopplungen

durch präzise Einstellung der Strömungsverhältnisse und der Verweilzeit verbessert<sup>[93;93;94]</sup>. Es werden auch Kreuzkopplungen von Arylhalogeniden zu sekundären Amiden in einem zweiphasigen Gas/Flüssig System erstmals beschrieben<sup>[95]</sup>. Geschlossene MRT-Systeme ermöglichen die sichere Erzeugung und sofortige Verwendung von gefährlichen Stoffen und Zwischenstufen, z. B. von Cyanwasserstoff dargestellt aus Kaliumcyanid und Essigsäure. Das erleichtert bzw. ermöglicht den Umgang mit gefährlichen Substanzen<sup>[96]</sup>. Die direkte Fluorierung von Aromaten mit elementarem Fluor (gelöst in Stickstoff bei 0 bis -10°C) wird durch das geringe Volumen der MRT in einem Reaktionsschritt ermöglicht. Eine Verkürzung des Syntheseweges der Fluorierung im Vergleich zu sonst angewandten mehrstufigen Prozessen (z. B. Balz–Schiemann)<sup>[97]</sup> ist auf diese Weise möglich. Die Vergrößerung der Oberfläche durch Strukturierung, Einführung von Packungsmaterial oder durch hohe spezifische Oberflächen, wie die von porösen Materialien, steigert die Effektivität bei Katalysen, z. B. bei der Hydrierung. Durch große Grenzflächen in zwei- oder dreiphasigen Systemen sind kurze Diffusionswege in den Mikrokanälen möglich<sup>[98]</sup>. Damit werden bei heterogenen Katalysen mit festem Katalysator bessere Ergebnisse erzielt, weil u. a. das Massentransportproblem am Katalysator verkleinert wird<sup>[99]</sup>. Die Vereinigung von Katalysator und Wärmetauscher in einer kleinen Einheit ist vor allem für die Produktion von Wasserstoff für Brennstoffzellen interessant<sup>[100]</sup>. Nicht zuletzt erhält man bei der Darstellung von Nanopartikeln eine enge Teilchengrößenverteilung durch konvektives Mischen und schnellen Massentransfer<sup>[101-103]</sup>.

Aber nicht alle Reaktionen profitieren von den Vorteilen der MRT. Der etablierten Chemie in Kolben und Kesseln können andere Vorteile zugesprochen werden. Viele Reaktionen die Feststoffe beinhalten oder bei denen diese entstehen sind mit der MRT schwierig zu handhaben, aber nicht unmöglich. Unter herkömmlichen bzw. gewohnten Synthesebedingungen gelten die Vorteile der MRT auch nur für schnelle Reaktionen. Bei der Einführung unkonventioneller Reaktionsbedingungen könnten aber auch langsame Reaktionen einen Nutzen aus der MRT ziehen. Hier ist das wahre Potenzial der MRT noch nicht ausgenutzt und es besteht Forschungsbedarf. Die vorhandenen Reaktoren, egal ob einfach oder kompliziert, sollten genutzt werden, um neue Prozesse zu entwickeln, die der kontinuierlichen Verfahrensweise entsprechen. Mit anderen Worten: *the engineering benefits change the chemistry*<sup>[36]</sup>.

Unter neuen Prozessen, die in der Literatur auch als *Novel Process Windows* bezeichnet werden, versteht man auf die MRT zugeschnittene Prozesse, die zu einer Intensivierung von Synthesen führen oder neue Reaktionswege beinhalten. Es ist unter der Voraussetzung kurzer Mischzeiten möglich, durch Veränderung der Reaktionsparameter Druck **p**, Konzentration **c** und Temperatur **T** diese Intensivierung zu erreichen<sup>[36;104]</sup>. So können z. B.

Synthesen oberhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels durchgeführt und damit die Reaktionszeiten erheblich verkürzt werden. Bedingungen wie in Autoklaven können schneller und flexibler geschaffen werden<sup>[105]</sup>.

Als alternative „Reaktionsgefäße“ zum Rundkolben könnten kostengünstige, einfach handhabbare und universell einsetzbare mikrostrukturierte Reaktoren in jedem chemischen Labor eingesetzt werden. Eine Verknüpfung von Synthese und Analyse ( $\mu$ TAS) in einem System könnte sicherlich die Entscheidung für eine kontinuierliche Synthese mit MRT beschleunigen<sup>[106]</sup>. Bereits bestehenden Erfahrungen bei dieser Verknüpfung von  $\mu$ TAS und MRT auf einem Chip gibt es in biochemischen Anwendungen und werden auf die Synthese ausgeweitet<sup>[107;108]</sup>, mit dem Ziel die bisherige Reaktionskontrolle, mit herkömmlichen stationären Analysegeräten, durch „chemische Prozessoren“ zu vereinfachen<sup>[17]</sup>.

### **3.5 Anwendung der Mikroreaktoren-Anlagen in der chemischen Industrie**

Nachdem die bereits in der analytischen Chemie gewonnenen Vorteile der Mikrosystemtechnik sich auch in der Synthese von Chemikalien in MRT gezeigt haben und auch in Forschung und Entwicklung moderate Ergebnisse erzielt wurden<sup>[17;109;110]</sup>, stellte sich die Frage zu Beginn des 21. Jahrhunderts nach der Anwendung der MRT in der Industrie. Es war durch wissenschaftliche Studien bewiesen, dass die MRT auf den Gebieten Prozessoptimierung und Umweltschutz zu wesentlichen Verbesserungen beitragen kann, aber wie der Einsatz der MRT auf diesen Gebieten erfolgt, war noch nicht geklärt. Zusätzlich gibt es noch zu wenig Fachliteratur und Fachleute<sup>[111]</sup>. Anwendungsgebiete und Zukunftsmärkte der MRT sind stark exotherme Reaktionen in der Chemie, pharmazeutische Produkte, Kunststoffe, Pigmente, Kosmetika und die Biotechnologie<sup>[112]</sup>. Ein beispielhaftes Demonstrationsvorhaben zur Evaluierung der Mikroreaktionstechnik in industriellen Systemen war das vom BMBF von 2001 bis Ende 2004 geförderte DEMiS - Projekt (*Demonstration Project for the Evaluation of Microreaction Technology in Industrial Systems*)<sup>[113]</sup>. DEMiS brachte zwar nicht den gewünschten Erfolg, hat aber gleichwohl gezeigt, dass der Einsatz von MRT für die Herstellung von Massenchemikalien zweckhaft ist. Wenngleich der Beweis der technischen Machbarkeit der Vergrößerung des Maßstabs mit DEMiS erbracht worden ist, fehlt der Beleg für die ökonomische Effizienz im industriellen Maßstab. Weitere Kooperationen und Vorhaben zwischen Industrie und Wissenschaft, wie das Projekt IMPULS<sup>[114]</sup>, sollten der MRT neben dem wissenschaftlichen Erfolg auch einen ökonomischen Erfolg bringen. Da die Prozessstruktur, Architektur und das Equipment den physikalisch chemischen Bedingungen angepasst werden können, sind durch Integration

und Verknüpfung kleiner Bauteile große Produktionseinheiten konstruierbar<sup>[23]</sup>. Sogenannte *Multi-Purpose-Anlagen* bilden dabei einen wichtigen Ausgangspunkt für Konzepte zum Einsatz technologisch und ökonomisch verbesserter Verfahren im Produktionsprozess der chemischen Industrie. In diesen Anlagen können unterschiedlich große Mengen verschiedener Stoffe hergestellt werden. Gerade in mittelständischen Unternehmen besteht der Bedarf nach kostengünstigen und flexiblen Lösungen zur Optimierung eines bestehenden Produktionssystems. Die unterschiedlichen Anforderungen der Produkte im mittleren Mengensegment und die hohen Kosten pro produziertem Kilogramm stellen eine lösbare Herausforderung für die MRT. Strategien zur Einführung der MRT in die Produktion von Feinchemikalien und Pharmaka zeigt Kockmann am Beispiel *Lonza* und verweist auf die Notwendigkeit der Verbindung von Reaktionskinetik mit den Grundlagen der Strömungsdynamik und der Transportprozesse. Darauf baut die erfolgreiche Überführung der MRT aus dem Labor in die Produktion im Tonnenmaßstab auf<sup>[115]</sup>. Weitere Anwendungsfelder für den Einsatz der MRT in Beispielen und in Zahlen zeigen die Firmen *Clariant* (Pigmente, 10 t / a), *Degussa* (Propenoxid, 10 - 50 kT / a), *DSM* (Zwischenstufen, 100 t / a), *Merck* (Biotin), *Siemens Axiva* (Polyacrylate, 2000 t / a) und *Xi'an Huian* (Nitroglyzerin, 15 kg / h)<sup>[4]</sup>.

Die Vorteile der Mikrostrukturreaktoren sind in ihrem Inneren verborgen. Die Nachteile, wie z. B. die Verbindung von Makro- (z. B. Rohre, Flansche) und Mikrowelt (Mikrokanäle), Konzepte zur Anlagensicherheit und Wirtschaftlichkeit, fehlende Beispiele zu Langzeitstabilität, Wartungsfreundlichkeit und Wirtschaftlichkeit werden nach außen hin deutlich<sup>[3]</sup>. Darin ist ein Ansatzpunkt für zukünftige und weiterführende Arbeiten zu sehen.

### 3.6 Marktstudie für die Mikroreaktionstechnik

Die Entwicklungen der letzten Jahre haben bestärkt, dass die MRT als konkretes Handlungsfeld der MST für Forschung und Entwicklung und die chemische Industrie eine Erfolg versprechende Innovation darstellt. Das Potenzial der MRT für Chemie und Pharmazie ist aber bei Weitem noch nicht ausgeschöpft. In einer weltweiten Marktprognose (Abbildung 3-8) für Feinchemikalien und Arzneimittel wird bis 2011 ein mäßiges Wachstum des MRT - Marktes infolge langsamer Einführung der MRT in die Produktion vorhergesagt. Mit der Einführung entsteht eine beginnende Bestätigung der neuen Technik bei den Anwendern und auf dem Markt (*early adopters*). Von 2011 bis 2016 wird eine Verdopplung des Marktes, aufgrund des Nachweises der ökonomischen und technischen Vorteile durch die MRT und die größere Zahl an Fachpersonal angekündigt. Die MRT beweist dann ihre Effektivität bei der Produktionsoptimierung (*early majority*). Ab 2016 expandiert der Markt infolge der Akzeptanz weiter und mehr Anlagen mit MRT werden zur Prozessoptimierung

und für vollkommen neue Prozesse errichtet (*mainstream*). Für diesen Abschnitt wird ein Mangel an Fachkräften vorhergesagt<sup>[4]</sup>.

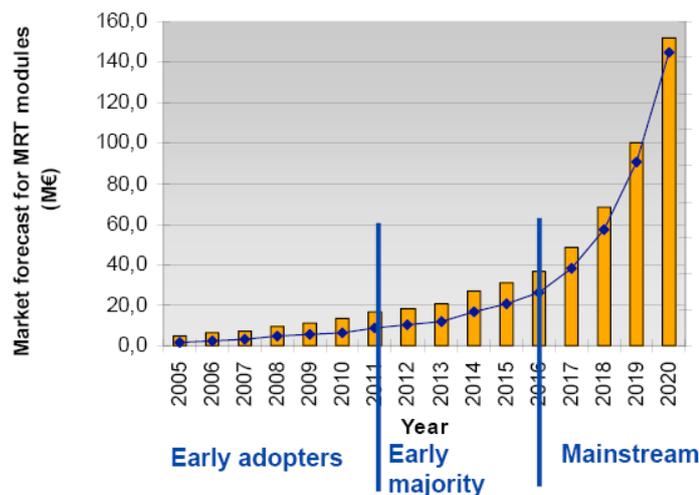


Abbildung 3-8 weltweite Marktprognose für Feinchemikalien und Arzneimittel<sup>[4]</sup>

### 3.7 Lehre und Forschung

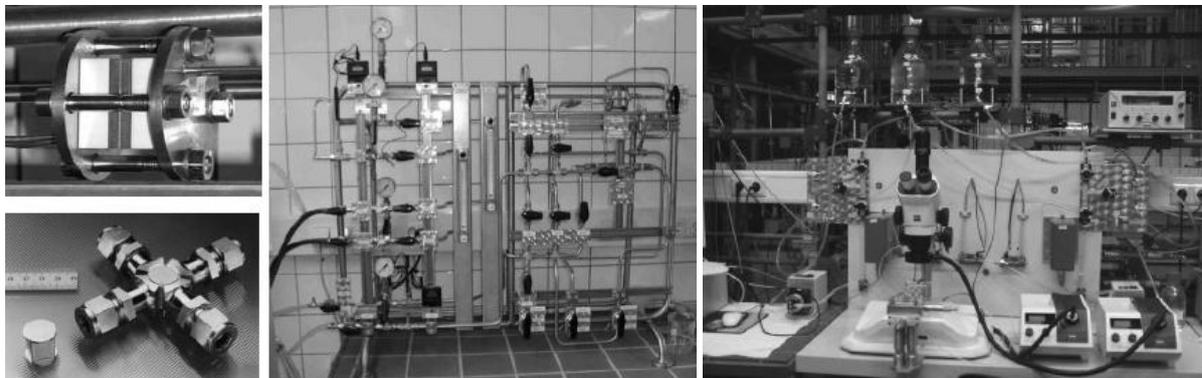
Die Naturwissenschaftler und Ingenieure spielen auf allen Ebenen die unsere Umwelt und Gesellschaft gestalten und beeinflussen - Forschung und Entwicklung, Produktion und Vertrieb - eine zentrale und wesentliche Rolle. Die Einführung von Umweltbewusstsein und neuer Techniken schon bei der Planung neuer Prozesse und Produkte kann sich nachhaltig auf die Umwelt und die Gesellschaft auswirken. Ein ganzheitliches Denken bei der Planung ist eine wichtige Herausforderung mit der sich Wissenschaft und Industrie konfrontiert sehen. Die Bildung kritischer Naturwissenschaftler und Ingenieure ist ein wichtiger Teil dieses Denkens. Zusätzlich ist es erforderlich, dass sich zur Planung eines chemischen Prozesses Chemiker und Chemieingenieure auf „molekularer Ebene“ treffen und diesen Prozess aufgabenorientiert modellieren und nicht wie heute funktionsorientiert erst auf „technischer Ebene“. Das bedeutet eine Durchmischung der Fachgebiete. Der interdisziplinäre Charakter wird durch das Gebiet der Materialwissenschaft aufgrund neu einzusetzender Materialien, wie z. B. Katalysatoren (Katalysatorsubstraten) ergänzt<sup>[27]</sup>. Ziel ist die Modernisierung der universitären Lehre, die eine Ergänzung bewährter Grundsätze der studentischen Ausbildung mit modernen Ansätzen aus Ökonomie, Ökologie und Gesellschaft enthält<sup>[38]</sup>. Das Verständnis für diese neuen Ansätze kann über die universitäre Ausbildung in die Gesellschaft transferiert werden.

In der BRD wurden in den letzten Jahren durch verschiedene private und staatliche Fördermittelgeber Ausbildungsinitiativen gegründet, die die Einführung der MRT in die Lehre vorsehen. Die Deutsche Bundesstiftung Umwelt - DBU ([www.dbu.de](http://www.dbu.de)) fördert Projekte aus

den Bereichen Umwelttechnik, Umweltforschung/Naturschutz und Umweltkommunikation. Die Projektförderung leistet einen Beitrag zur Umweltentlastung und zum produktintegrierten Umweltschutz. Unter der Rubrik Umweltforschung sind Projekte mit Inhalten der Mikroreaktionstechnik<sup>[116;117]</sup> gelistet. Im Bundesministerium für Bildung und Forschung – BMBF wird die Mikroreaktionstechnik über die Mikrosystemtechnik gefördert<sup>[118;119]</sup>. Die von dem Verein Deutscher Ingenieure e.V. – VDI und dem Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e.V. gegründete Gesellschaft VDI/VDE-Innovation und Technik GmbH - VDI/VDE-IT ([www.vdivde-it.de](http://www.vdivde-it.de)) tritt als Projektträger auf. Das eigens für die Mikrosystemtechnik eingerichtete Portal mstonline ([www.mstonline.de](http://www.mstonline.de)) führt sechs Projekte mit dem Inhalt der Aus- und Weiterbildung in der Mikroverfahrenstechnik auf. Auch hier liegt der Grundgedanke auf einer zielgerichteten Umsetzung der Forschungsergebnisse in zukunftsweisende Produkte. Die Fachzeitschrift *mst-news* ([www.mstnews.de](http://www.mstnews.de)) ist eine Plattform zur Veröffentlichung von Entwicklungen aus der Mikrotechnologie. Die DECHEMA (Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.) vernetzt Fachgremien zusammen mit Partnern wie dem VDI. Ein gebildeter Arbeitsausschuss Mikroreaktionstechnik ([www.processnet.org](http://www.processnet.org)) versteht sich als Forum für Forschungstransfer und Förderung von Nachwuchs<sup>[119-121]</sup>. Die DECHEMA veranstaltet in Zusammenarbeit mit dem American Institute of Chemical Engineers (AIChE) im zweijährigen Wechsel die „*International Conference on Microreaction Technology*“ (IMRET), die von Forschern aus aller Welt als Plattform wahrgenommen wird, um sich auszutauschen.

In Fachzeitschriften und Fachbüchern veröffentlichte Beiträge zeigen den Beginn der Einführung der MRT im studentischen Praktikum. Einen großen Anteil übernimmt das Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) der Friedrich-Schiller-Universität Jena (FSU). Bereits im Jahr 2002 werden ein Gleich-/Gegenstromwärmeübertrager und ein Kreuzstromwärmeübertrager in das chemisch-technische Praktikum übernommen (Abbildung 3-9). Der Vergleich mit einem bis dahin im Praktikum eingesetzten Doppelrohrwärmeübertrager zeigt eine deutliche Verbesserung des Wärmedurchganges<sup>[122]</sup>. Im Jahr 2004 wurde am ITUC der Versuch heterogene Katalyse im chemisch-technischen Praktikum mit einem Multistackreaktor (CTMR) des IMM (Institut für Mikrotechnik Mainz) erweitert. Der Versuch dient der Selektivoxidation von Isopropanol zu Aceton<sup>[123;124]</sup>. Die angekündigte Einführung der MRT in den Versuch Rühren und Mischen erfolgte im Jahr 2008 (Abbildung 3-9). Am Beispiel eines T-Mischers des IMTEK (Institut für Mikrosystemtechnik, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) lernen die Studierenden den Einfluss der wichtigsten technologischen Parameter auf den Ablauf einer durch Stofftransport limitierten Reaktion kennen. Mit einem Stereomikroskop kann der Mischvorgang beobachtet und auf Video aufgenommen werden. Die Auswertung der Mischgüte erfolgt mit einer eigens erstellten Software<sup>[125]</sup>. Die theoretischen Grundlagen zu den praktischen Versuchen werden

in der Praktikumsanleitung und im Antestat vermittelt und in einer schriftlichen Auswertung reflektiert. Durch Vorlesungen und Seminare wird das Angebot zum Thema MRT am ITUC vervollständigt<sup>[126]</sup>.



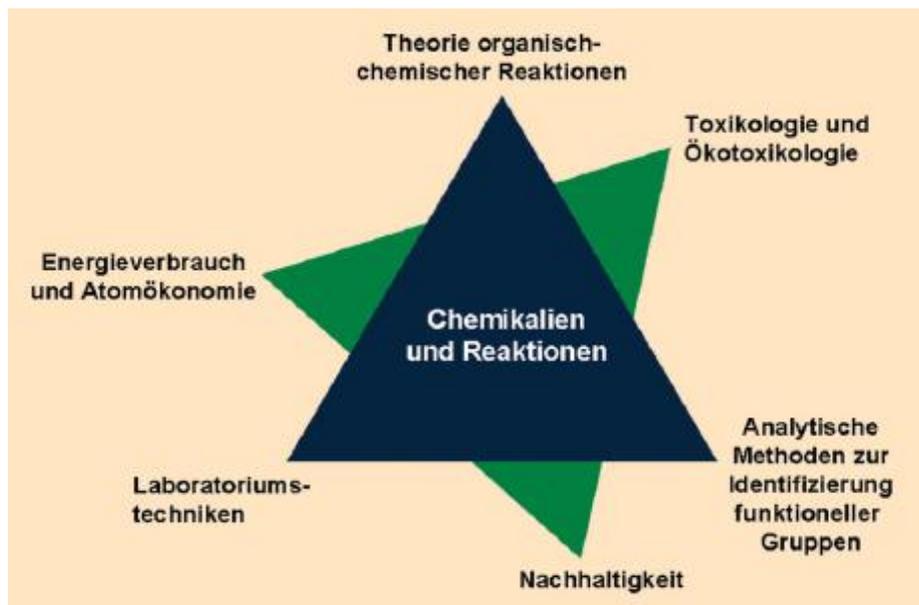
**Abbildung 3-9** *Mitte: Versuchsaufbau Mikrowärmeübertrager (links oben: Gleich- / Gegenstromwärmeübertrager des IMM; links unten: Kreuzstromwärmeübertrager des FZK)<sup>[122-124]</sup>; rechts: MRT-Versuchsstand zum Versuch Rühren und Mischen mit T-Mischer*

An der Technischen Universität Ilmenau im Fachgebiet Physikalische Chemie / Mikroreaktionstechnik widmet man sich der Erforschung umweltfreundlicher Laborverfahren mit der MRT. Die Miniaturisierung von Standardexperimenten wird als wichtige Aufgabe gesehen. Es werden elektrochemische Mikrodurchflusseperimente in einfachen Versuchsanordnungen am Beispiel der elektrochemischen Oxidation von Iodid und der Reduktion von Eisen(III) in Standardexperimenten gelehrt. Die verwendeten Folien-Mikroreaktoren werden aus einfachen Materialien (Folien, Klebeband) von den Studenten selbst hergestellt. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe eines Stereomikroskops. Neben Grundlagen der MRT wird auch Wissen aus Elektrochemie, Koordinationschemie und Fotometrie vermittelt<sup>[127-130]</sup>.

Am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (IMTC) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH) wird die Optimierung von Prozessen mit Hilfe der MRT gelehrt. Ein Enzym-Membran-Reaktor (EMR) wurde für das Praktikum miniaturisiert. Der Versuchsaufbau vermittelt Aspekte der MRT, Biokatalyse und Membranfiltration<sup>[131]</sup>. Das Thema der MRT wird in laufende Veranstaltungen der RWTH integriert und spiegelt sich auch in vielen Arbeiten wieder<sup>[132]</sup>.

Die bis hier genannten Praktika beziehen sich auf die chemisch-technische Ausbildung der Studenten. Das folgende Beispiel zeigt die Erweiterung des organischen Praktikums. Ein Portal für neue und nachhaltige Praktikumsvorschriften bietet die Internetseite [www.oc-praktikum.de](http://www.oc-praktikum.de) mit dem Namen Nachhaltigkeit im organischen Praktikum - NOP. Die traditionelle und bewährte Arbeitsweise der Chemie wird durch die Elemente

Energieverbrauch und Atomökonomie, Toxikologie und Ökotoxikologie sowie Nachhaltigkeit erweitert (Abbildung 3-10). Von Ausbildungsbeginn an sollen Studenten lernen, mit Chemikalien verantwortungsvoll umzugehen, Neben- und Spätfolgen ihres Handelns einzuschätzen und Alternativen zu prüfen. Eine ganzheitliche Betrachtung der durchzuführenden Synthese wird damit in das Konzept der Lehre aufgenommen<sup>[133-135]</sup>. Dieses Portal wird für die Einführung der MRT als alternative Laboratoriumstechnik in die Vorschriften der organischen Synthese genutzt<sup>[136]</sup>.



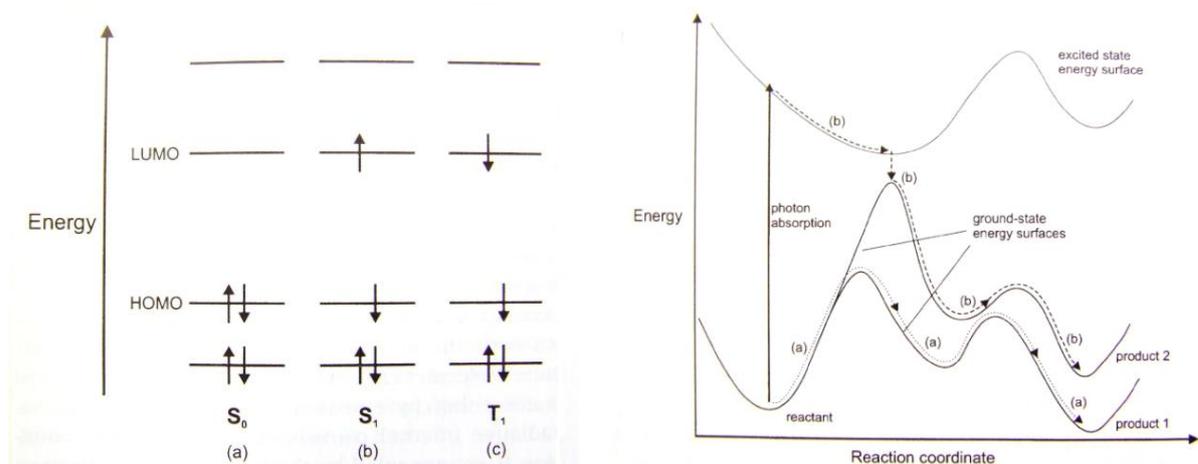
**Abbildung 3-10** NOP-Nachhaltigkeit im organischen Praktikum; schwarzes Dreieck: klassische Elemente; grünes Dreieck: zusätzliche Themen im NOP

## 4 Fotochemie und Fotokatalyse

Wenn, wie in der Natur zur Photosynthese im Labor zu chemischen Synthesen Licht als alternative Energiequelle genutzt wird, erhält die Chemie damit einen sauberen oder auch grünen Charakter (*green chemistry*)<sup>[39;137;138]</sup>. Der Eintrag von Licht als Aktivierungsenergie für die Synthese bietet die Möglichkeit für mildere Reaktionsbedingungen im Vergleich zur thermischen Variante und wurde schon 1908 von G. Ciamician entdeckt<sup>[139]</sup>. Weitere Forschungen auf dem Gebiet der Fotochemie wurden durch den Mangel an geeigneten Lichtquellen behindert und meist im Sonnenlicht durchgeführt. Erst Verbesserungen der Lichtquellen und der Reaktortechnik brachten im zwanzigsten Jahrhundert ein Wiederaufleben der Fotochemie, welches in den letzten Jahren intensiviert wurde<sup>[140-142]</sup>.

### 4.1 Fotochemie

Fotochemische Reaktionen können in Molekülen bei der Absorption von Licht ausgelöst werden. Es ändern sich dabei die Energiezustände und Aufenthaltsbereiche der Elektronen in den Molekülen. Grundlage ist das wellenmechanische Modell der Energiezustände, welches die Verteilung der Elektronen in den Bindungsorbitalen beschreibt. Aus dem höchst besetzten Orbital (HOMO) wird ein Elektron in das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) gehoben, bei Einstrahlung von Energie, die der Energiedifferenz LUMO-HOMO entspricht (Abbildung 4-1 links).

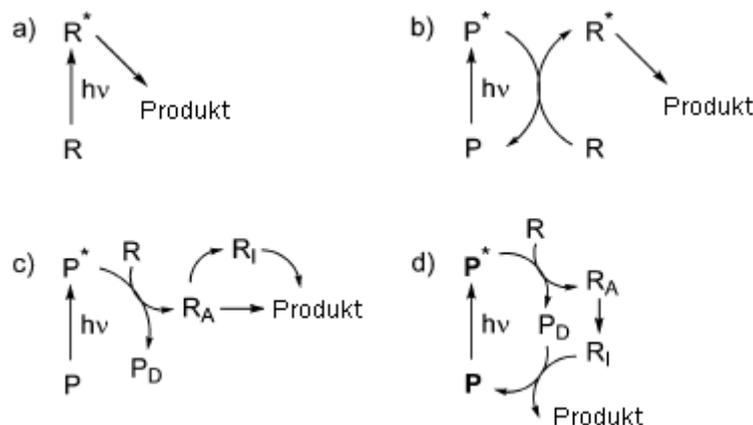


**Abbildung 4-1** Energiediagramme für fotochemische Reaktion, links: durch *Intersystem crossing* (ISC) ergibt sich aus erstem angeregten Zustand  $S_1$  der Triplettzustand  $T_1$ ; rechts: Grundzustand a) und angeregter Zustand b) für ein Molekül<sup>[39]</sup>

Das Molekül geht in einen neuen, angeregten Zustand ( $S_1$  oder  $^1n\pi^*$  oder  $T_1$  oder  $^3n\pi^*$ ), der sich vom Grundzustand grundlegend unterscheiden kann. Von jedem Molekül existieren

mehrere angeregte Zustände. Daher ist der Umfang von Reaktionen im fotochemisch angeregten Zustand im Prinzip größer als der thermischer Reaktionen im Grundzustand. Der fotochemisch angeregte Zustand hat eine klar definierte Struktur und die ausgelösten Reaktionen verlaufen daraufhin meist selektiv. Die Abbildung 4-1 (rechts) stellt diese Selektivität am Beispiel der fotochemischen Bildung des höher energetischen Produkts 2 dar. Vom angeregten Zustand ist der energiereichere Grundzustand b erreichbar und im weiteren Reaktionsverlauf wird das energiereichere Produkt 2 gebildet. Um den angeregten Zustand zu erreichen, gibt es vier Möglichkeiten, die in Abbildung 4-2 skizziert sind<sup>[143]</sup>.

- Bildung der Produkte über angeregte Zustände  $R^*$ , die durch direkte Bestrahlung des Ausgangsstoffes R erhalten werden.
- Nutzung eines Sensibilisators P, welcher Licht absorbiert und Energie an das Reagenz R transferiert, so dass der angeregte Zustand auf indirektem Weg erreicht wird.
- Das lichtabsorbierende Molekül P wirkt als Mediator (Botenstoff) zur Aktivierung des Reagenz R zu einer hochreaktiven Zwischenstufe  $R_A$  auf chemischen Weg (u.a. auch über zusätzliche Intermediate  $R_I$ ). R durchläuft dabei nicht den angeregten Zustand. P wird zu  $P_D$  deaktiviert.
- Fotokatalyse: P wird im Gegensatz zu Licht nicht stöchiometrisch eingesetzt und wird zurückgewonnen. Die Fotokatalyse an Halbleitern wird in Kapitel 4.2 genauer beschrieben.



**Abbildung 4-2** Reaktionswege in der Fotochemie: a) direkte Bestrahlung des Edukts R; b) Nutzung eines Sensibilisators P; c) ohne Anregung des Edukts; d) Fotokatalyse<sup>[143]</sup>

Die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand (Formel 4-1) kann thermisch nicht aufgebracht werden. Sie liegt meist höher als die Dissoziationsenergien ( $250$  bis  $500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) chemischer Bindungen. Diese Energiebeträge sind leicht mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht aufzubringen. Da nur das vom Molekül

absorbierte Licht fotochemisch wirksam wird, müssen Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten des Zielmoleküls bekannt sein.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad 4-1$$

Zur Definition der Strahlung nach dem internationalen Einheitssystem (SI) können drei Maßsysteme genutzt werden. Die fotophysikalischen Strahlungsgrößen werden im Energiemaß Joule J (Ws) gemessen und sind in Tabelle 4-1 definiert.

**Tabelle 4-1**  
**Fotophysikalische Größen**

<i>Größe</i>	<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>
Strahlungsmenge (Energie)	Q	J (Ws)
Strahlungsleistung (Fluss)	I (= dQ/dt)	W
Bestrahlungsstärke	E <sub>e</sub>	W / m <sup>2</sup>
Bestrahlung	H	Ws / m <sup>2</sup>

Weiterhin besteht ein physiologisches Maßsystem zur Angabe der optischen Strahlung. Dieses System beruht auf der Lichtstärke I<sub>v</sub> als Grundgröße mit der Einheit Candela [**cd**]. Ein drittes Maßsystem behandelt die chemische Strahlungsgrößen die nach Formel 4-2 in Photonen oder mol Photonen (Einstein **Es**) angegeben werden.

$$11 \text{ mol Photonen} = 1 \text{ Einstein}[\text{Es}] = N_A h \nu \quad 4-2$$

Für die quantitative Behandlung fotochemischer Reaktionen müssen der Stoffumsatz und die Menge der absorbierten Strahlung bestimmt werden. Der Stoffumsatz kann mit geeigneten analytischen Methoden ermittelt werden. Die absorbierte Strahlung korreliert mit dem Lichtstrom I<sub>λ</sub> in Photonen·s<sup>-1</sup> des Strahlers (Formel 4-3) bei der Wellenlänge λ. Der Lichtstrom ergibt sich aus der Zahl n der Photonen mit der Energie E pro Zeiteinheit t. In der Formel sind h die Planck - Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit. Die Strahlungsleistung I<sub>0</sub> darf nicht aus der elektrischen Leistungsaufnahme der Lichtquelle berechnet werden, sondern muss direkt am experimentellen Aufbau gemessen werden.

$$I_{\lambda} = \frac{n_{\text{Ph}}(E)}{t} = \frac{I_0 \lambda}{h c} \quad 4-3$$

$$n_{\text{Ph}}(E) = \frac{\text{Energie des Strahlers}}{\text{Energie des Photons}} = \frac{I_0 t \lambda}{h c}$$

Für die präparative Darstellung von Stoffen kommt es vor allem darauf an, die gesamte Strahlung einer Quelle zur Wirkung kommen zu lassen, damit die Lichtausbeute möglichst

groß wird. Das heißt Licht ist Reaktionspartner und sollte von dem Ausgangsprodukt vollständig absorbiert werden. Die Strahlung, die durch das Eintrittsfenster in den Reaktor gelangt, wird meist in einer dünnen Schicht in unmittelbarer Nähe des Fensters vollständig absorbiert. In der dünnen Reaktionsschicht ist der Stoffvorrat sehr schnell verbraucht und muss kontinuierlich erneuert werden. Mögliche Ausbeuteverluste durch Absorption von weiteren Reaktionspartnern, Lösungsmittel oder gebildeten Produkten müssen beachtet und verhindert werden. Bei der Bestrahlung kommt es im Reaktor auch zu einem Temperaturanstieg durch strahlungslose Desaktivierung und Absorption von IR-Anteilen. Diese entstehenden Wärmemengen müssen abgeführt werden.

Den Wirkungsgrad, mit dem die Photonen in einem betreffenden Prozess genutzt werden, bringt die Quantenausbeute  $\Phi_A$  zum Ausdruck. Sie ist eine Effektivitätsgröße und wird experimentell bestimmt. Nach Formel 4-4 gibt sie das Verhältnis der Anzahl umgesetzter Moleküle  $n_A$  (bzw. gebildeter Moleküle  $n_B$ ) zur Anzahl der absorbierten Lichtquanten  $n_Q$  mit definierter Energie wieder.

$$\Phi_A = \Phi_B = -\frac{n_A}{n_Q} = \frac{n_B}{n_Q} \quad 4-4$$

Die Quantenausbeute ist nur dann vergleichbar, wenn sie über den gesamten Reaktionszeitraum konstant bleibt, da sie eine summarische Größe ist. Die Konstanz liegt meist nicht vor, weil Reaktionsprodukte das Licht auch absorbieren. Zur Angabe der Quantenausbeute wird daher mit Hilfe von kinetischen Experimenten auf die Zeit  $t = 0$  bzw. die Ausgangskonzentration extrapoliert. Es ergibt sich die differentielle oder auch momentane Quantenausbeute  $\varphi$ , die sich nach (4-5) aus dem Verhältnis der Änderung der Konzentration des Ausgangsstoffes mit der Zeit  $dc_A / dt$  und der Quantenstromkonzentration  $I_a$  ( $I_a = I_{abs} / V_R$ ) berechnen lässt.

$$\varphi_A = \frac{dc_A / dt}{I_{abs} / V_R} = \frac{dc_A}{dt I_a} \quad 4-5$$

In der Formel 4-5 ist  $I_{abs}$  die absorbierte Intensität (oder auch Quantenstrom genannt) mit der Einheit **Es / s** (Einstein [Es] = mol Photonen =  $N_A h \nu$ ). Die Integration der differentiellen (momentanen) Quantenausbeute  $\varphi$  ergibt die integrale Quantenausbeute  $\Phi$ .

$$\Phi = \frac{\int_{c_0}^{c_t} dc}{\int_0^t I_A dt} = \frac{c_t - c_0}{I_A t} \quad 4-6$$

Die integrale Quantenausbeute  $\Phi$  stimmt mit der summarischen Quantenausbeute  $\Phi_A$  überein, wenn keine Änderung im Mechanismus während der fotochemischen Reaktion vorliegt. Die Quantenausbeute beträgt maximal 1, liegt jedoch meist darunter, da konkurrierende Desaktivierungsprozesse Photonen in Wärme umwandeln<sup>[144]</sup>. Bei einem heterogenen fotokatalytischen Prozess ist die Quantenausbeute schwer zu errechnen. Grund ist die fehlende Kenntnis über die vom Fotokatalysator (Halbleiter) absorbierten Photonen mit einer höheren Energie als die der Bandlücke. Als Maß zur Quantifizierung für fotokatalytische Prozesse ist die photonische Effizienz  $\xi$  heranzuziehen. Sie ist eine experimentelle Größe die nach Formel 4-7 aus der Produktbildungsrate und der absoluten Intensität des einfallenden monochromatischen Lichtes berechnet wird<sup>[145]</sup>. Die Produktbildungsrate gibt die entstandene Stoffmenge  $n$  des Produktes in der Reaktionszeit  $t$  an. Die absolute Lichtintensität berechnet sich aus dem Strahlungsleistung  $I$  der Strahlungsquelle dividiert durch die Photonenenergie  $E_{Ph}$  und die Avogadrozahl  $N_A$ .

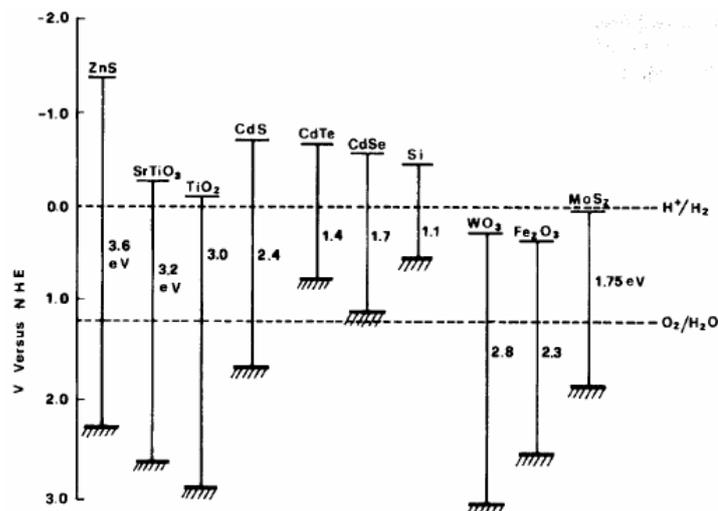
$$\xi = \frac{\text{Produktbildungsrate}}{\text{absolute Lichtintensität}} = \frac{dn/dt}{I/(N_A E_{Ph})} \quad 4-7$$

Die Photonen treten als Reaktionspartner auf und stellen die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie bereit. Weil keine weiteren zur Aktivierung notwendigen Reaktionsmoleküle, wie Basen oder schwer abtrennbare Katalysatoren, eingetragen werden, können damit verbundene Nebenreaktionen verhindert werden. Die Atomökonomie der Reaktion wird durch diesen Schritt verbessert und die Aufbereitung der Reaktion erleichtert. Zusätzlich wird die Handhabung und Lagerung meist toxischer Reagenzien vermieden. Da die Reaktionsenergie durch Strahlung zugeführt wird, ist die Erwärmung des Reaktionsgemisches meist nicht notwendig. Die Selektivität wird erhöht, weil über den angeregten Übergangszustand der Reaktionsverlauf energetisch höher liegt als bei thermischen Reaktionen<sup>[39]</sup>. In vielen Fällen sind die fotochemischen Reaktionswege einfacher und kostengünstiger als die thermische Reaktionsführung und sollten bei der Planung von Prozessen als Alternative geprüft werden<sup>[146;147;147;148]</sup>. In der Literatur sind eine Vielzahl fotochemischer Reaktionen, wie Spaltungsreaktionen, Substitutionen, Additionen, Isomerisierungen, Umlagerungen und Redoxreaktionen beschrieben<sup>[144;149]</sup>. Auch industrielle Anwendungsbeispiele, wie die Nitrosierung von Cyclohexan (Vorstufe zu Nylon) und die Darstellung von Vitamin D<sub>2</sub> und D<sub>3</sub>, sind beschrieben. Im Vordergrund stehen Synthesen zur Bildung von C-C-Bindungen, ein wichtiger Syntheseschritt der organischen Chemie.

## 4.2 Fotokatalyse – solare Synthese

Die Fotokatalyse erfährt immer mehr Bedeutung in Wissenschaft und Technik. In der Literatur werden immer häufiger fotokatalytische Prozesse vor allem an Halbleiterkatalysatoren in der Gas- und Flüssigphase beschrieben<sup>[142;150;151]</sup>. Sie gelten als umweltfreundliche Prozesse unter milden Bedingungen, welche den stöchiometrischen Umsatz teurer Ausgangsstoffe vermeiden<sup>[152]</sup>. Die Bestrahlung eines Halbleiters (z. B. Titandioxid  $\text{TiO}_2$ ), für den Abbau organischer Substanzen durch Oxidation (z. B. bei der Reinigung von Wasser und Luft), ist weitgehend untersucht und kann als ausgereifter Prozess angesehen werden<sup>[152-155]</sup>. Zusätzlich besteht aber auch die Möglichkeit die Fotokatalyse an  $\text{TiO}_2$  für die Synthese, im speziellen Fall für die Reduktion eines Edukts oder die Bildung von C-C-Bindungen, zu nutzen<sup>[154;156]</sup>.

Um die oxidativen und reduktiven Schritte der Katalyse zu verstehen, ist es notwendig, den elektronischen Aufbau des Katalysators und die Vorgänge bei der Bestrahlung zu kennen. Der elektronische Zustand eines Halbleiters ist durch zwei energetisch getrennte Energiebänder charakterisiert. Ein vollständig mit Elektronen besetztes energiearmes Valenzband ist durch eine für Elektronen verbotene Energiezone (Bandlücke) vom elektronenleeren energiereichen Leitungsband getrennt. Abbildung 4-3 zeigt für ausgewählte Halbleiter die Bandlücken in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode.



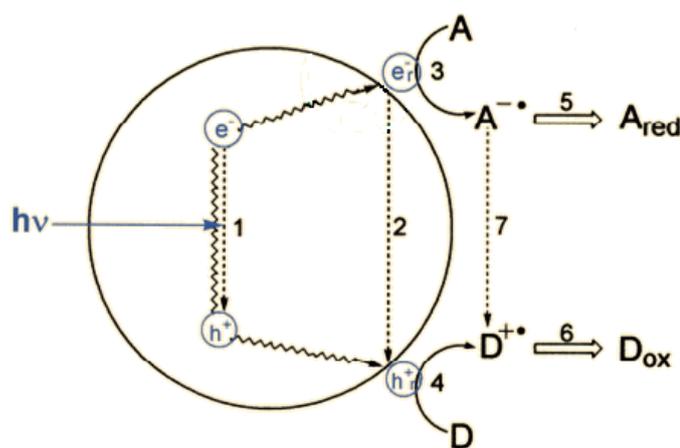
**Abbildung 4-3** Position der Bandkanten für ausgewählte Halbleiter in Kontakt mit wässrigen Elektrolyten in Bezug auf Standardwasserstoffelektrode NHE<sup>[153;157]</sup>

Bei einem Fotohalbleiter ist die Bandlücke mit einer Bandlückenenergie  $E_g = 4$  bis  $1,5$  eV nicht allzu breit. Am häufigsten wird Titandioxid als Fotohalbleiter wegen seiner Fotostabilität, der hohen Fotoaktivität, der Aktivierung im nahen UV, des geringen Preises und seiner

ungiftigen Eigenschaften für die Fotokatalyse verwendet. Titandioxid existiert in drei natürlichen Modifikationen: Rutil, Anatas und Brookit. Nur die beiden ersten Modifikationen zeigen eine fotokatalytische Aktivität. Die Bandlücke von monokristallinem Rutil liegt bei 3,0 eV und die von Anatas bei 3,2 eV. Daraus lassen sich absorbierbare Wellenlängen  $\lambda$  für Anatas von 388 nm und für Rutil von 413 nm nach 4-8 berechnen.

$$\lambda = \frac{h c}{E_g} \quad 4-8$$

In Abbildung 4-4 wird der Ablauf einer Fotokatalyse an einem Halbleiter beschrieben. Durch Zufuhr von Energie (z. B. Lichtenergie;  $E = h \nu$ ), die der Bandlückenenergie gleich oder größer ist, lassen sich Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband überführen (1). Daraus resultieren positive Elektronenlöcher ( $h^+$ ) im Valenzband (p-Leitung) und negative Elektronen ( $e^-$ ) im Leitungsband (n-Leitung). Diese Erzeugung von Ladungsträgern ist für die Fotokatalyse wichtig. Im Gegensatz zu Metallen (Leitern) steigt die Konzentration an Ladungsträgern mit zunehmender Temperatur an. Das gebildete Elektronen-Loch-Paar kann von verschiedenen Oberflächenzentren eingefangen werden und diese stehen als reaktive Zentren (Index r;  $h^+_r$ ,  $e^-_r$ ) für den Elektronentransfer mit Akzeptor- und Donormolekülen zur Verfügung. Durch Reduktion (3) des Akzeptors **A** und Oxidation (4) des Donors **D** entstehen die Primärprodukte  $A^{\cdot-}$  und  $D^{\cdot+}$ , welche zu weiteren stabilen Redoxprodukten  $A_{Red}$  und  $D_{Ox}$  weiterreagieren (5,6). Gegenläufige Prozesse wären die primäre Rekombination der Ladungstrennung zwischen den Bändern (1) oder eine sekundäre Rekombination an den Oberflächenzentren (2) und den Primärprodukten (7)<sup>[153;157-159]</sup>.



**Abbildung 4-4** Vorgänge bei der heterogenen Fotokatalyse am Halbleiter<sup>[158]</sup>

Halbleiteroxide wie das Titandioxid oder Cadmiumsulfid sind starke Oxidations- und Reduktionsmittel und besonders für die Übertragung von Elektronen geeignet<sup>[143]</sup>. Wenn die reaktiven Elektronen  $e^-_r$  von Sauerstoff  $O_2$  aufgenommen werden und die reaktiven Löcher

$h^+$ , Wasser oxidieren, entstehen Hydroxylradikale als reaktive Spezies für den Abbau bzw. die Oxidation organischer Substanzen<sup>[154;160;161]</sup>. Die Oxidationsfähigkeit kann vorhergesagt werden, wenn man das Oxidationspotenzial der zu oxidierenden Verbindung mit der Bandlage des Halbleiters vergleicht<sup>[162]</sup>.

Fotokatalytische Reduktionen sind weit weniger untersucht, weil die Reduktionskraft des reaktiven Elektrons aus dem Leitungsband  $e^-$  (-0,85 V) wesentlich kleiner ist als die Oxidationskraft des reaktiven Elektronenlochs  $h^+$  (+3,0 V) im Valenzband. Die organische Synthese an Halbleitern hat in den letzten Jahren an Popularität gewonnen. Beispiele sind Reduktionen von Nitroverbindungen, Isomerisierungen, C-H Bindungsaktivierung, C-C und C-N Bindungsknüpfungen<sup>[163;164]</sup>. Eine Reduktion mit den reaktiven Elektronen setzt die Abwesenheit von Sauerstoff voraus, da dieser durch sein höheres Standardpotential (-0,08 V) bevorzugt reduziert wird. Ein möglicher Mechanismus am aktivierten Fotokatalysator ist die Übertragung eines Elektrons auf das Reagenz. Aus dem Reagenz werden Radikalkationen oder -anionen erzeugt, welche für chemische Reaktionen, wie Redoxprozesse, zur Verfügung stehen. Ein anderer Mechanismus beinhaltet die Erzeugung von Radikalen durch die Übertragung eines Atoms oder einer Atomgruppe. Die Übertragung von Protonen ist hierfür ein typisches Beispiel. Die Reaktivierung des Fotokatalysators erfolgt in beiden Fällen durch Rückübertragung der Elektronen bzw. der Atome. Typisch für diese Katalyse ist die Übertragung von Protonen, z. B. bei der fotokatalytischen Reduktion von organischen Verbindungen, wie Nitroaromaten, welche bei Anwesenheit von Elektronendonoren und bei Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt werden kann. Als Donoren für die Fotoreduktion fungieren Methanol, Isopropanol oder Ethanol<sup>[144]</sup>. Der Donor überträgt Elektronen an das Valenzbandloch  $h^+$  des Titandioxids und verhindert die Rekombination. Zusätzlich werden vom Donor Protonen auf das zu reduzierende Molekül übertragen. Zusätzlich können Metallzentren auf der Oberfläche des Katalysators mit in die Redoxprozesse einbezogen werden<sup>[165]</sup>.

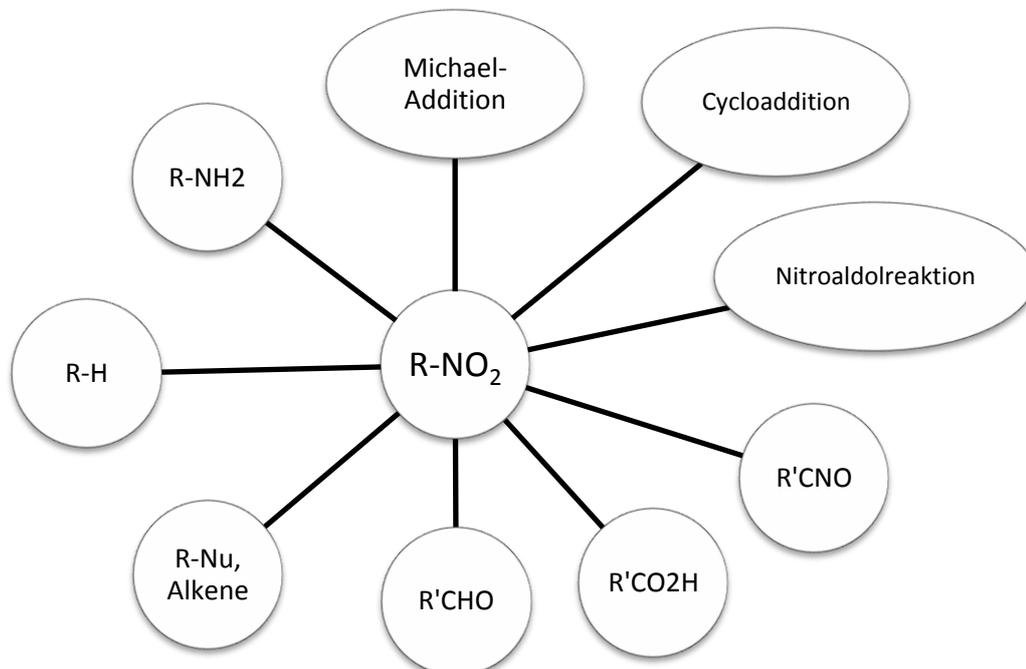
### 4.3 Reduktion der aromatischen Nitrogruppe

Nitrogruppen sind vielseitige Ausgangsstoffe für diverse funktionelle Gruppen. Die Umwandlung der Nitrogruppe ist in der organischen Chemie etabliert und wird routinemäßig angewandt. Durch die Reduktion der korrespondierten Nitroverbindung werden viele aromatische Aminoverbindungen erhalten. Die Umwandlung der Nitrogruppe in die Carbonylgruppe durch die Nef-Reaktion oder in Amine sind häufig verwendete Synthesen in der organischen Chemie. Außerdem sind Nitrogruppen gute Ausgangsstoffe für eine Vielzahl von Stickstoffderivaten, wie Nitrile, Oxime, Hydroxylamine und Imine. Durch Dehydratisierung erhält man reaktive Nitriloxide. Aus einer großen Anzahl von

Reduktionsmöglichkeiten hat sich die katalytische Hydrierung der aromatischen Nitroverbindung als eine der einfachsten Methoden klar hervorgehoben. Mögliche Mittel für die Reduktion zu Aminien sind:

- Eisen und Essigsäure oder Salzsäure,
- Zinn und Salzsäure,
- Zink und Natronlauge,
- Wasserstoff und Raney-Nickel, Platinoxid oder Palladium auf Kohlenstoff.

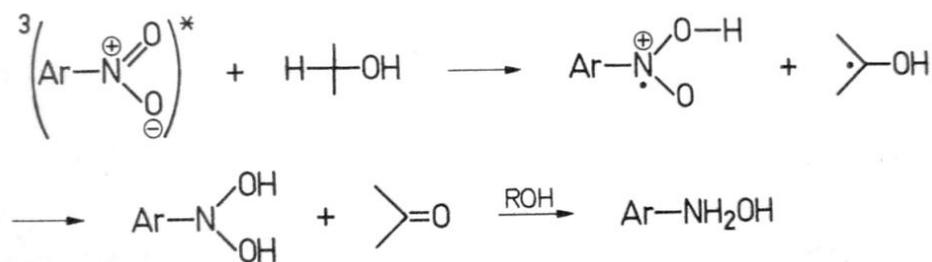
Sehr wirksame selektive Reagenzien zur Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen in Gegenwart von aliphatischen Nitroverbindungen sind Natriumsulfide und –polysulfide. In Kombination mit Kobalt-II-, Kupfer-II- und Rhodium-II-halogeniden ist auch Natriumborhydrid ein effektives Reduktionsmittel. Aromatische Nitroverbindungen werden auch von Ameisensäure und Triethylamin mit Palladium auf Kohlenstoff zu Aminien reduziert. Ein sehr geeignetes Mittel zur Reduktion von aromatischen und aliphatischen Nitroverbindungen ist Ammoniumformiat mit Palladium auf Kohlenstoff. Elektrochemisch erzeugtes Nickel ist auch sehr selektiv bei der Reduktion der Nitrogruppe bei Vorhandensein von weiteren Substituenten<sup>[145;166]</sup>.



**Abbildung 4-5** Die Nitrogruppe und ihre vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten<sup>[145]</sup>

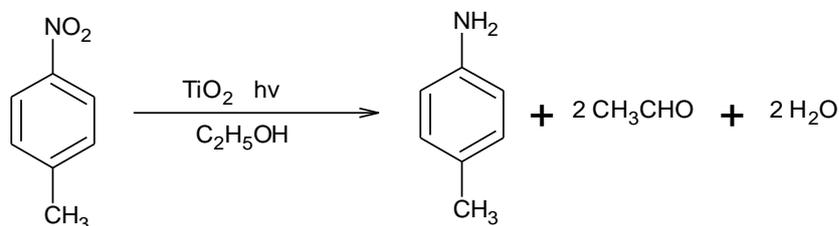
Die fotochemische Reduktion der Nitroverbindungen entspricht im Mechanismus der von Carbonylverbindungen. In den meisten Fällen handelt es sich um univalente Reaktionen, die zu einem Radikalanion bzw. zu seiner protonierten Form führen. Durch Weiterreaktion bildet

sich dann ein stabiles Produkt. Bei Bestrahlung wird stets die Nitrogruppe angeregt. Als Reduktionsmittel eignen sich primäre und sekundäre Alkohole, bei denen die C-H Bindung und nicht die O-H Bindung als Protonenquelle dienen. Bei der fotochemischen Reduktion von Nitroverbindungen wird vom Triplett – Zustand ( $^3n\pi^*$ ) ausgegangen. Die H-Abstraktion (Abbildung 4-6) ist ein symmetrieerlaubter Schritt für den  $^1n\pi^*$  - oder den  $^3n\pi^*$  - Zustand. Am Beispiel der fotochemischen Kopplung von Benzophenon konnte durch Isotopeneffekte nachgewiesen werden, dass die Wasserstoffübertragung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und dass bei Zugabe des Reduktionsmittels im Überschuss die Rückübertragung des Protons ausgeschlossen werden kann. Die Quantenausbeuten sinken mit steigender Lichtintensität, da zu hohe Konzentrationen an Triplettzuständen entstehen, welche dann miteinander konkurrieren<sup>[144]</sup>.



**Abbildung 4-6** Die Fotoreduktion der Nitroverbindung geht vom Triplettzustand  $^3n\pi^*$  aus und verläuft über die H - Abstraktion am Alkohol zur hydratisierten Form der Nitroverbindung weiter zum Hydroxylamin<sup>[144]</sup>.

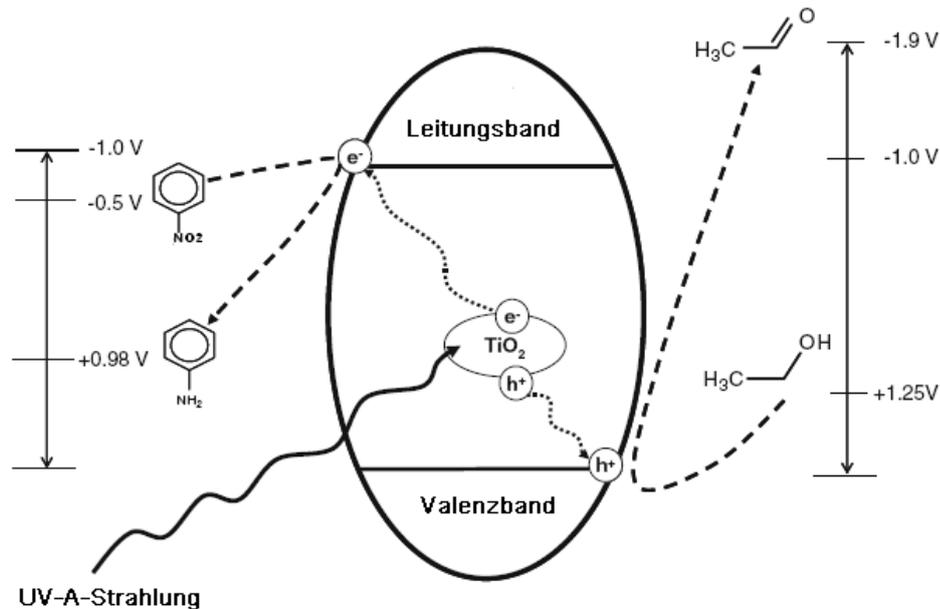
Die Reduktion von Nitroaromaten an Titandioxid erfolgt durch das Elektron aus dem Leitungsband. Die fotokatalytische Reduktion erfordert Protonen- und Elektronendonoren wie Ethanol als Reduktionsmittel. Wie Abbildung 4-8 zeigt, sind 4-Aminotoluol, Acetaldehyd und Wasser die formalen Hauptprodukte der fotokatalytischen Reduktion von Nitrotoluol in Ethanol.



**Abbildung 4-7** Formale Reaktionsgleichung der Fotoreduktion von 4-Nitrotoluol in Ethanol

Aufgrund des niedrigeren Reduktionspotenzials von 4-Nitrotoluol ( $-0,57 \text{ V}^{[163]}$ ) gegenüber dem des Titandioxids ( $-0,85 \text{ V}$ ) ist die Reduktion thermodynamisch durchführbar. In Abbildung 4-8 wird gezeigt, wie das entstandene Loch  $h^+$  die Fotooxidation von Ethanol zu Acetaldehyd aufgrund des passenden positiven Oxidationspotentials von Ethanol ( $+1,25 \text{ V}$ )

im Vergleich zu Titandioxid (+ 3,0 V) bewirkt. Die Reduktion der Nitrogruppe ist gegenüber anderen funktionellen Gruppen, wie der Acetyl-, Cyano- und auch der Carbonylgruppe bevorzugt, da diese ein höheres Reduktionspotential besitzen. Auch aliphatische Nitroverbindungen besitzen ein hohes Reduktionspotential und bewirken damit eine längere Reaktionszeit<sup>[167;168]</sup>.



**Abbildung 4-8** angenommener Verlauf der heterogenen fotokatalytischen Reduktion von Nitrobenzol in Ethanol an Titandioxid<sup>[167]</sup>.

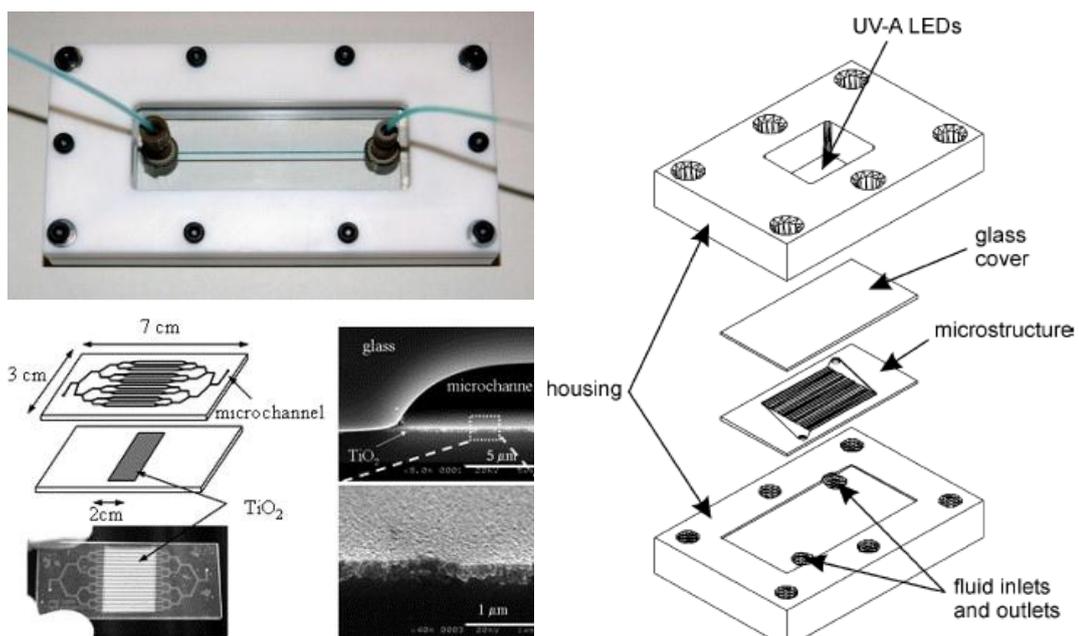
#### 4.4 Fotomikroreaktoren

Es gibt nur wenige Beispiele für fotochemische Reaktionen mittels MRT in der Literatur (Tabelle 4-2). Aus den vorhandenen Quellen können Vorteile der MRT für die Fotochemie gegenüber konventionellen diskontinuierlichen Reaktoren bestätigt werden. Die kurzen Reaktionswege und das große Oberflächen / Volumenverhältnis verkürzen die Diffusionswege und erhöhen die Wahrscheinlichkeit der Reaktion zwischen fotochemisch gebildetem Radikal und dem Edukt. Die Rekombination der Radikale wird damit vermindert und die photonische Effizienz bzw. Quantenausbeute verbessert. Weil die optische Schichtdicke des Reaktionsgemischs in den Mikrokanälen sehr dünn ist, erhöht sich die Effizienz der Fotoenergie auf den Grundlagen des Lambert - Beer - Gesetzes. Kleine Kanalradien bzw. Schichtdicken verbessern die Durchleuchtung von Reaktionslösungen<sup>[93]</sup>. Das stellt eine Verbesserung für Stoffe mit hohen Extinktionskoeffizienten wie Farbstoffsensibilisatoren dar, bei denen die Einstrahlung aufgrund der Eigenabsorption der Strahlung schon in unmittelbarer Nähe des Fensters vollständig absorbiert ist. Auch für hochkonzentrierte Lösungen wird eine homogene Ausstrahlung durch die geringe optische

Schichtdicke postuliert. Das geringe innere Volumen der Mikroreaktoren erhöht zudem die Sicherheit, z. B. beim Umgang mit sauerstoffhaltigen Reaktionslösungen bei Fotooxidationen<sup>[111]</sup>.

Für Fotokatalysen werden bisher dispergierte Pulver (z. B. P 25 Titandioxid) in gerührten diskontinuierlichen Reaktoren verwendet. Nach der Reaktion ist ein zeitaufwendiger und auch kostenintensiver Separationsschritt notwendig, um das Pulver von der Reaktionslösung abzutrennen. Die Verwendung von Pulvern und Suspensionen in der MRT erzeugt technische Schwierigkeiten und birgt die Gefahr der Verstopfung der Mikrokanäle. Deshalb ist die Immobilisierung des festen Fotokatalysators eine Grundvoraussetzung für die heterogene Katalyse in der MRT<sup>[7;169;170]</sup>. Die Immobilisierung des Fotokatalysators in den mikrostrukturierten Kanälen ist eine umfassende Aufgabe. Aufgrund des hohen Oberflächen / Volumenverhältnis vergrößert sich die bestrahlte relative Katalysatoroberfläche, in Mikroreaktoren. Das ergibt eine Optimierung für fotokatalytische Reaktionen, weil die Katalyse auf der Oberfläche stattfindet.

Mehrfach werden kommerziell erhältliche Reaktoren in der Fotochemie adaptiert, wie z. B. der Serpentinmischer (mikroglas) mit einem langen Reaktionsweg und integriertem Wärmetauscher oder der Fallfilmreaktor (IMM) mit parallelen Kanälen und einer hohen spezifischen Oberfläche<sup>[140]</sup>. Häufiger sind aber selbstgebaute kostengünstigere Fotomikroreaktoren (Abbildung 4-9), weil dadurch mehr Flexibilität bei der Wahl von Geometrie und Werkstoff besteht und die Kanäle optimierte Abmessungen besitzen<sup>[140]</sup>.



**Abbildung 4-9** links oben: Quarz Mikrochip mit  $\text{TiO}_2$  für UV-Leuchtdioden<sup>[171]</sup>; links unten: Mikrochip mit  $\text{TiO}_2$  incl. REM-Aufnahmen der Kanäle<sup>[169]</sup>; rechts: Detailzeichnung eines Fotomikroreaktors für Leuchtdioden<sup>[7]</sup>

Tabelle 4-2

## Auswahl fotochemischer Reaktionen in Fotomikroreaktoren

Reaktion	Reaktor/Lichtquelle	Innovation
2+2 Cycloaddition von 1-Cyanonaphthalenderivativen <sup>[172]</sup>	PDMS (Polydimethylsiloxan)	Steigerung der Effizienz und der Regioselektivität
[2+2] Cycloaddition von Cyclohexanon mit Vinylacetat <sup>[13]</sup>	Verweilzeitstrecke (mikroglas); 300 W Hochdruck-Quecksilberlampe	kurze und präzise Verweilzeiten
Fotocyanierung von Pyren in zweiphasigem Öl/Wasser System <sup>[173]</sup>	Eigenbau aus Polystyrol; 300 W Hochdruck-Quecksilberlampe	hohe Selektivität, Einfluss der Verweilzeit
Barton Reaktion (Fotolyse von Nitroestern) eines Steroids <sup>[174]</sup>	Pyrex Glasreaktor mit Stahlmantel; 15 W Schwarzlicht mit 352 nm	kontinuierliche Synthese im Gramm-Maßstab
Pinakolkopplung <sup>[170]</sup>	Silizium – Mikroreaktor; Mini UV Lampe 365 nm	Photonentransfer verbessert
Fotooxygenierung von Cyclopentadien <sup>[175]</sup>	Mikrofallfilmreaktor IMM; Xenonlampe	Vermeidung explosiver Zwischenstufen und hoher Umsatz in kurzer Zeit
Addition von Singulett-Sauerstoff an $\alpha$ -Terpinen <sup>[176]</sup>	Glas Mikrochip, 20-W, 6-V Overheadprojektorlampe	sichere Reaktionsführung mit Lichtquelle geringer Intensität
Abbau von 4-Chlorophenol <sup>[7]</sup>	Glasreaktor in Stahlgehäuse; LED 385 nm	heterogene Fotokatalyse in MRT demonstriert
Fotooxidation von Citronellol <sup>[177]</sup>	LTF-Glasreaktor mit Stahlgehäuse; LED 468nm	geringe Verbesserung in der Quantenausbeute
N-Alkylierung von Benzylamin <sup>[178]</sup>	Quarzglasreaktor, 365 nm LED	im Vergleich zu Batch erfolgt die Reaktion
Reduktion von Nitrotoluol und Benzaldehyd <sup>[179]</sup>	Quarzglasreaktor, 365 nm LED	Machbarkeitsstudie der Reduktion organischer Verbindungen in MRT
Synthese von L-Prolin <sup>[169]</sup>	Pyrex Glasreaktor, Hg Lampe mit Filter	schnellerer Umsatz

## 4.5 Lichtquellen für die Fotochemie

Für den Energieeintrag in den Fotomikroreaktor ist eine Lichtquelle notwendig, die im gewünschten Wellenlängenbereich mit ausreichender Intensität emittiert. In den meisten Fällen ist ein beträchtlicher Aufwand notwendig, da die Ausleuchtung zu schwach und inhomogen ist und die Lampen aufwendig gekühlt werden müssen. Die Integration angepasster, miniaturisierter und energieeffizienter Lichtquellen kann diesen Mangel beheben<sup>[93;174]</sup>. Daher geht parallel zur Entwicklung der Fotochemie eine intensive Entwicklung der dafür notwendigen Lichtquellen und spektroskopischen Methoden. Lichtquellen mit höherer Energieeinstrahlung z. B. im UV-Bereich oder mit streng monochromatischer Strahlung verbessern den fotochemischen Prozess. In Tabelle 4-3 sind Lichtquellen für die Fotochemie zusammengefasst.

**Tabelle 4-3**

**Lichtquellen für die Fotochemie**

<i>Gasentladungsstrahler</i>	<i>Temperaturstrahler</i>	<i>Laser</i>	<i>LED</i>
Quecksilber- Druckstrahler	Wolframlampen	Gaslaser	bedrahtete LED
Xenon- Hochdruckstrahler	Halogenlampen	Feststofflaser	SMD LED ( <i>Surface Mounted Device</i> )
Pulslichtquellen		Flüssigkeitslaser	COB ( <i>Chip on Board</i> )
Natriumdampfstrahler			

Wichtige Strahlungsquellen sind Gasentladungsstrahler und Temperaturstrahler. In Wissenschaft und Technik gewinnen Laser und Leuchtdioden (*LED*)<sup>[180]</sup> eine ständig zunehmende Bedeutung. Leuchtdioden sind Halbleiterdioden, die nach Anlegen einer Durchlassspannung durch Rekombination von Ladungsträgerpaaren aus der Sperrschicht der Halbleiterverbindung Licht emittieren. Die emittierte Wellenlänge (Farbe) der Leuchtdioden wird durch die Bandlücke der Halbleiterverbindung bestimmt. Passende Bandlücken besitzen die Halbleiter, welche aus den Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems bestehen. Dazu gehören Stoffe wie Galliumphosphid (GaP), Aluminiumgalliumarsenid (AlGaAs) oder Indiumgalliumnitrid (InGaN). Von der Bandlücke sind außerdem die Durchlassspannung (2 bis 4 V) und der durch die Leuchtdioden fließende Strom (0,2 bis 1 A) abhängig. Der geringe Stromverbrauch zählt zu den Vorteilen der Leuchtdioden. Weitere Vorteile sind die gerichtete und monochromatische Strahlung je nach Aufbau, die kleine Bauweise, die geringen Anwendungskosten (Transport,

Wartung, usw.) und die Robustheit. Diese Vorteile führen zu vielen technischen Anwendungen wie im Automobilbau oder als Designelement. Oftmals ist aber eine Vielzahl an Leuchtdioden notwendig, um die erwünschte Leuchtstärke zu erreichen. Ein weiterer Nachteil der Leuchtdioden ist die geringe Stabilität der Halbleiterkristalle gegenüber hohen Temperaturen. Bei der Anwendung sind geeignete Maßnahmen zur Abführung der Prozesswärme notwendig, weil sonst die Kristalle und somit die Leuchtdioden zerstört werden. Eine noch fehlende vollständige Energiebilanz, die den Energiebedarf bei der Herstellung ins Verhältnis zur Strahlungsleistung und -dauer stellt, könnte genannte Vorteile relativieren<sup>[181]</sup>.

## 5 Mikroreaktionstechnik im Labor

### 5.1 Mikroreaktoren aus Glas für chemische Synthesen

#### 5.1.1 Entwicklung von Mikroreaktoren aus Glas

Die Einführung der Mikroreaktionstechnik in den naturwissenschaftlichen Laboren der Hochschulen und in den mittelständischen Unternehmen (KMU) erfordert apparative Lösungen, die sich am Bedarf und dem Etat des Anwenders orientieren und die für verschiedenste Syntheseaufgaben zweckmäßig sind. Ziel ist es, dem Anwender, z. B. dem Student im chemischen Praktikum, mit den Möglichkeiten der Mikroreaktionstechnik und der kontinuierliche Reaktionsführung vertraut zu machen. Über den verstärkten Einsatz von MRT an den Hochschulen in Lehre und Forschung, soll der Transfer von Wissen und Technik in die mittelständische Industrie erreicht werden.

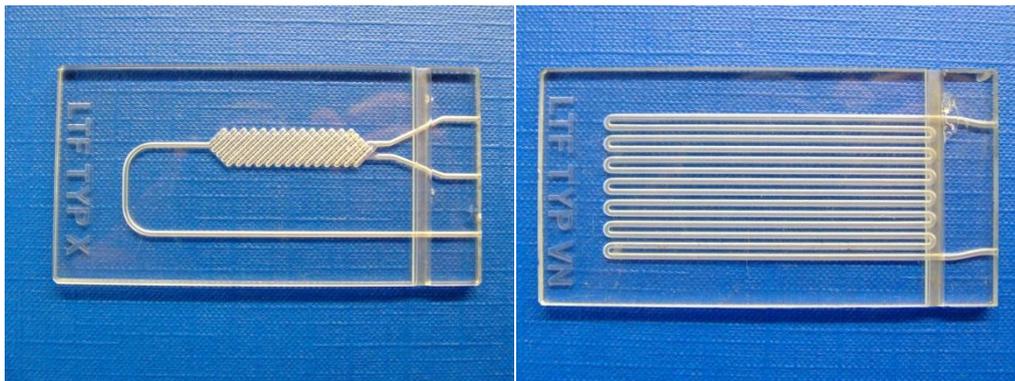
In Zusammenarbeit mit der Firma Little Things Factory GmbH Ilmenau (LTF) wurde eine Auswahl verschiedener mikroreaktionstechnischer Versuchsanordnungen konzipiert. Die Mikromischer und Verweiler aus Glas sind für die Synthese im chemischen Labor nach folgenden Grundprinzipien entwickelt worden:

- Preiswert,
- einfache Handhabung und Montage,
- sichtbare Mikrokanäle,
- Steckanschluss an einer Seite,
- fluidische Standardanschlüsse,
- Resistenz gegenüber organischen Lösungsmitteln, Säuren und Basen,
- Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen.

Die Reaktoren bestehen aus Borofloat 33 (Duran) der Firma Schott, ein gängiger Standard für Laborgläser. Glas ist thermisch stabil, inert gegenüber den meisten Lösungsmitteln, es ist optisch transparent und erlaubt die direkte Beobachtung des Experiments. Als Kanalgeometrie sind in den Mischern bzw. Verweilern die bewährten Mischerstrukturen vom Typ X (*fishbone*), Typ S (Schikane) und Typ KOE (Kanal ohne Einbauten) integriert. Der Mischer Typ X besteht aus zwei Ebenen mit jeweils parallelen, quer zur Längsachse angeordneten Kanälen, die sich kreuzen. Das Fluid wechselt bei Durchströmung mehrmals die Ebenen und wird durch den Wechsel und die Querströmung gemischt. Der S-Mischer besteht aus einer Ebene mit einem Kanal der als Schikane geführt wird. Bei Durchströmung wird das Fluid durch Rezirkulation entgegen die Strömungsrichtung geführt, woraus ein

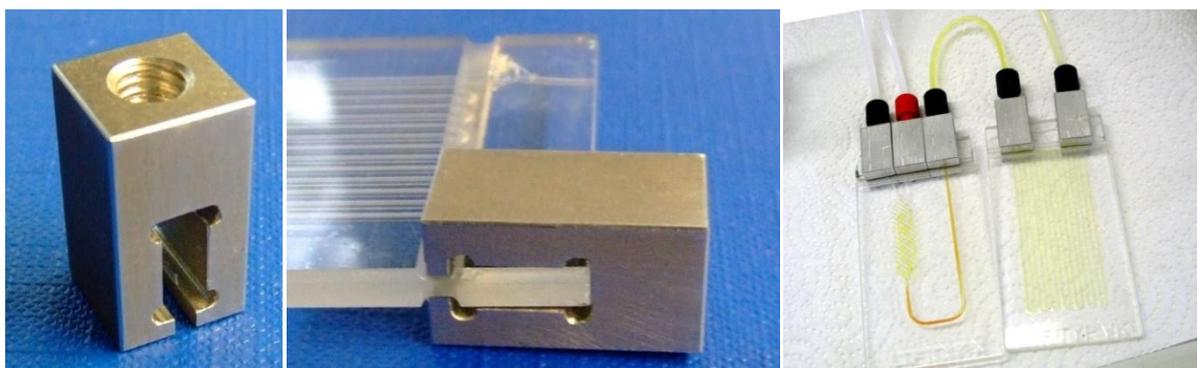
effizientes chaotisches Mischen resultiert. Beide Mischerstrukturen sind geeignet für das Mischen von Gasen und Flüssigkeiten. Auf weitere Funktionsebenen, z. B. zum Temperieren (Wärmetauscher), wurde verzichtet, um die Komplexität des Reaktors zu beschränken und die Kosten pro Reaktor gering zu halten.

Die erste Generation der Mikroreaktoren ist in Abbildung 5-1 dargestellt. Ein Mischer LTF - Typ X und ein Verweiler LTF - Typ VL dienen in der ersten Testphase als Prototypen. Diese Reaktoren sind 8,5 cm lang, 4,5 cm breit und haben eine Materialstärke von 3 mm.



**Abbildung 5-1** Mischer LTF Typ X (links) und Verweilzeitstrecke LTF Typ VN (rechts)

Für die Prototypen war für jeden Ein- bzw. Ausgang ein einzelner C – Profil - Stecker, wie in Abbildung 5-2 zu sehen, als fluidischer Anschluss vorgesehen. Bei dieser Variante besaßen die Schläuche für die Zu- und Abführung der Fluide einen Außendurchmesser von 1/16“ (ca. 1,5 mm).

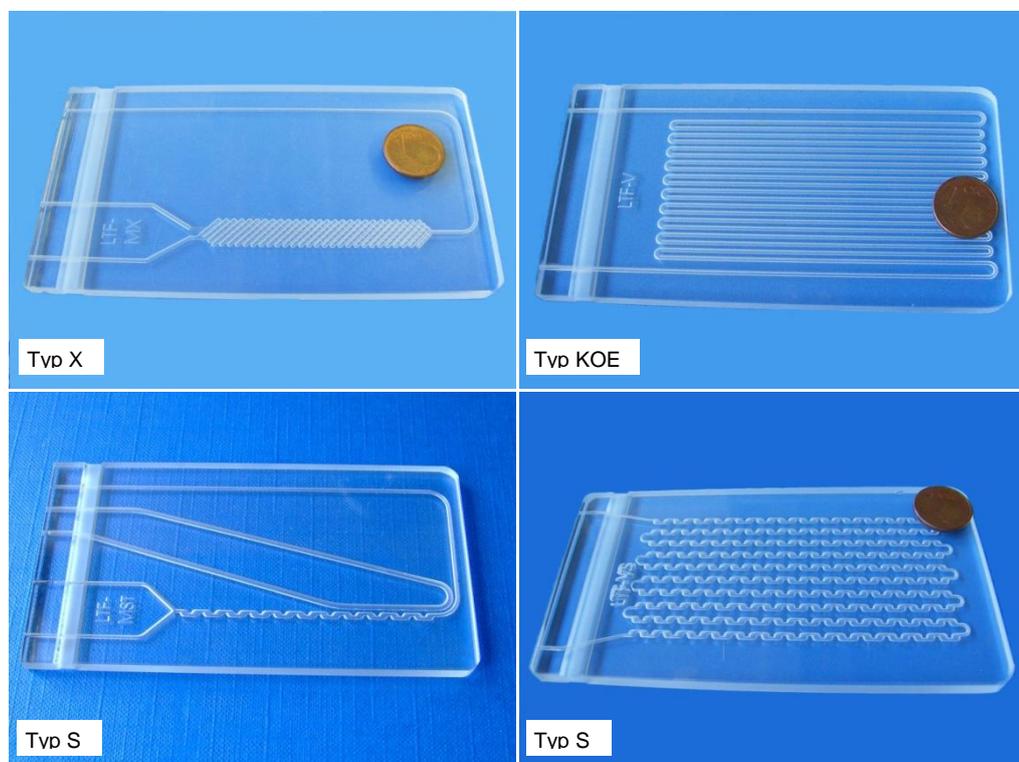


**Abbildung 5-2** C-Profil Stecker (links) aufgeschoben auf Reaktionsmodul (rechts) LTF-X-Mischer mit nachgeschalteter Verweilzeitstrecke aus der ersten Phase der Entwicklung

Es gab für die einzelnen C – Profil - Stecker keinen Anschlag zur Positionierung, wodurch die Realisierung der Deckungsgleichheit von Schlauch und Mikrokanalöffnung kompliziert war. Die Materialstärke der Reaktoren von 3 mm war nicht kompatibel mit den gewählten Standardanschlüssen, was zu einem Mangel bei der Dichtheit führte. Weitere Nachteile

waren der geringe Abstand der einzelnen Anschlüsse, welcher die Handhabung erschwerte und die dünne Materialstärke, welche nicht viel Spielraum für eine Anschluss - Nut lies und bei der Anwendung das Bruchrisiko erhöhte.

Die zweite Generation der Reaktoren ist 11 cm lang, 6 cm breit und hat mit 6 mm eine doppelte Materialstärke im Vergleich zum Prototyp. Somit ist zwischen Nut und Kanal noch genügend Materialstärke vorhanden und das Bruchrisiko minimiert. Standard - Anschlüsse mit einem Außendurchmesser von ca. 3 mm sind deckungsgleich und ergeben eine dichte Verbindung. In Abbildung 5-3 sind die vier entwickelten Glasreaktoren für die Anwendung zur Synthese im Labor und in der Lehre abgebildet. Ein X-Mischer (LTF – MX;  $V = 0,27 \text{ mL}$ ), ein S – Mischer (LTF – MS;  $V = 0,24 \text{ mL}$ ), ein Verweiler KOE (LTF – V;  $V = 1,56 \text{ mL}$ ) und ein Verweiler mit Schikanenstruktur (LTF – VS).

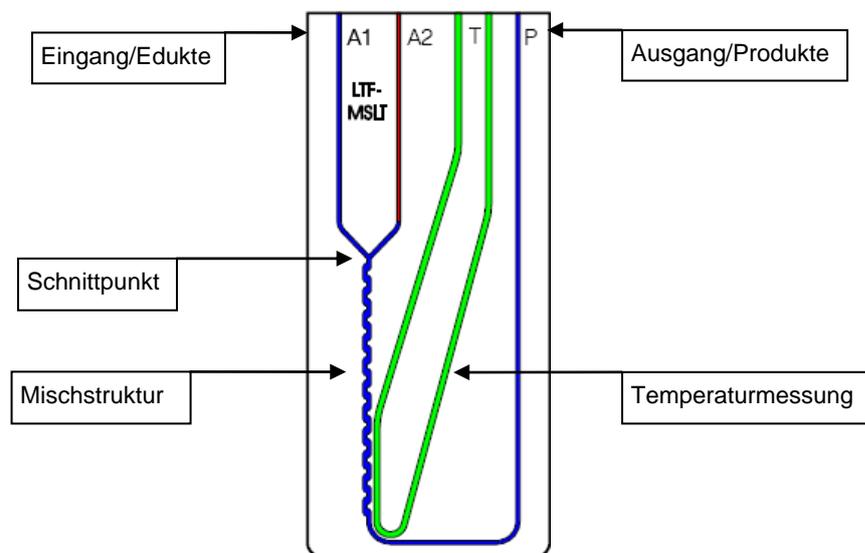


**Abbildung 5-3** Mikroreaktoren aus Glas für Synthesen im Labor, links oben: Mikromischer Typ LTF-MX; rechts oben: Mikroverweiler Typ LTF-V; links unten: Mikromischer Typ LTF-MS und rechts unten: Mikroverweiler Typ LTF-VS

Die beschriebenen Glasreaktoren sind mit den Abmessungen von 11 cm x 6 cm x 0,6 cm (Langversion 17 x 6 x 0,6 cm), in der Größe ähnlich einer Kreditkarte, einfach zu handhaben. Das modulare Design der Reaktoren erlaubt den Aufbau verschiedener Reaktionsapparaturen für verschiedene Anwendungen. Diese Module gewährleisten die reaktionstechnischen Grundfunktionen Mischen und Verweilen sowie eine genaue Kontrolle von Temperatur und Verweilzeit. Eine mögliche Syntheseeinheit aus Modulen könnte die

Kombination von zwei Verweilern LTF-V zur Temperierung der Ausgangsstoffe und einem Mischer LTF-MS mit anschließender Verweilstrecke LTV-VS sein. Die Realisierung eines zugehörigen und zweckmäßigen Steckanschlusses, die Zuführung der Fluide und die Kombination zu einer Syntheseeinheit in einer Standard-Stativapparatur wird in Kapitel 5.1.2 beschrieben.

Die Mischer LTF - MX und LTF - MS funktionieren nach dem gleichen Prinzip, welches in Abbildung 5-4 dargestellt ist.



**Abbildung 5-4** Funktionsprinzip der LTF Mischer ([www.ltf-gmbh.de](http://www.ltf-gmbh.de))

Die gelösten Edukte werden getrennt voneinander dem Mischer über Schläuche zugeführt. Bei beiden Mixern sind auf der linken Seite zwei Kanäle **A1** und **A2** zu sehen, die der Zuführung dienen. Die Edukte werden am Anfang der Mischstruktur am Schnittpunkt der Kanäle zusammengeführt, und durch diese hindurch geleitet. Am Ende der Mischstruktur führt ein Kanal **P** das Reaktionsgemisch zum Ausgang des Mixers, der auf der jeweils rechten Seite zu sehen ist. Ein weiterer Kanal **T** zur Einführung eines Thermoelements Typ K wurde eingebracht, um während der Versuche die Reaktionstemperatur möglichst genau bestimmen zu können. Eine Langversion (Bezeichnung L) der Mikroreaktoren ist für Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturbereichen im Wasser- oder Ölbad entwickelt worden. Bei dieser Langversion ist gegeben, dass die Mischstruktur in das Temperierungsbad taucht und die Reaktion die erforderliche Temperatur erfährt, der Anschluss aber nicht erhitzt wird. Der Anschluss ist temperaturempfindlich, weil zum einen Schäden durch verschiedene Ausdehnung von Glas und Metall entstehen und weil Schläuche und Verschraubungen aus Kunststoff sind.

Für die Kanäle aller Reaktoren und Verweiler wird eine runder Querschnitt angenommen mit einem Kanaldurchmesser von  $d = 1 \text{ mm}$ , der an der oberen Definitionsgrenze für Kanaldurchmesser der Mikroreaktionstechnik liegt. Damit sind die Kanäle gegen Ablagerungen und Verstopfung (*fouling* bzw. *clocking*) relativ unempfindlich und besitzen einen geringeren Druckverlust als Mikrokanäle an der unteren Definitionsgrenze. Nach 5-1 sinkt der Druckverlust  $\Delta p$  mit steigendem Kanaldurchmesser  $d$ , wenn die anderen Parameter Wandrauigkeit  $\kappa$ , charakteristische Länge  $l$ , Summe der Druckverlustzahlen  $\zeta$ , Strömungsgeschwindigkeit  $v$  und Dichte  $\rho$  konstant gehalten werden. Die Verwendung größerer Durchmesser erlaubt zudem höhere Volumenströme. Aufgrund dieser Annahme wurde von einer Messung des Druckverlusts abgesehen. Während der Anwendung kam es zu keiner Verstopfung der Kanäle. Eingelegene Ablagerungen ließen sich mit chemischen Reinigungslösungen (Oxidation) oder durch Energieeintrag (hoher Volumenstrom, Ultraschall) leicht beseitigen. Gasblasen stellen ein größeres Problem für diese Mikroreaktoren dar. Auftretende Gasblasen sind meistens stationär in den Mikrokanälen der Mischerstruktur und stören die Strömung und wirken negativ auf die Mischgüte. Die gasblasenfreie Befüllung aller Kanäle und ein Testlauf mit dem entsprechenden Lösungsmittel vor dem Beginn der eigentlichen Reaktion sind zu empfehlen.

$$\Delta p = \left( \kappa l \frac{1}{d} + \sum \zeta \right) \frac{1}{2} v^2 \rho \quad 5-1$$

Die Verweilzeitstrecke LTF-V besteht aus einem Kanal ohne Einbauten und entspricht somit einem Rohr. Für dieses Rohr sind in Tabelle 5-1 die Reynoldszahlen für die Lösungsmittel Wasser, Ethanol und Dichlormethan in Abhängigkeit von Volumenstrom, dynamischer Viskosität  $\eta$  und der Dichte  $\rho$  aufgeführt. In Bezug auf Kapitel 3.2 beschreiben diese Werte eine laminare Strömung.

Tabelle 5-1

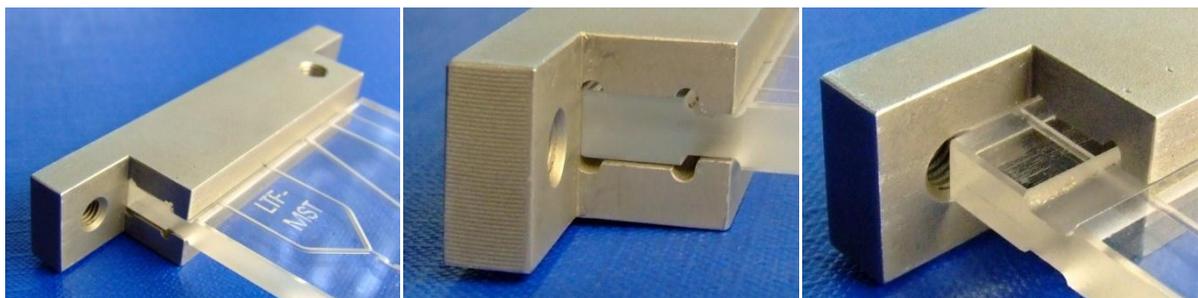
## Reynoldszahlen für verschiedene Lösungsmittel in Verweilzeitstrecke LTF-V

Lösungsmittel	Dichte [g / cm <sup>3</sup> ]	dyn. Viskosität [mPa s]	Volumenstrom [mL / min]	Reynoldszahl
Wasser	0,998	1,02	0,1	2,1
			1,0	20,8
Ethanol	0,798	1,20	0,1	1,4
			1,0	14,1
Dichlormethan	1,327	0,183	0,1	15,4
			1,0	153,9

### 5.1.2 Steckanschluss zur fluidischen Verbindung und Halterung

Nicht standardisierte Anschlüsse führen zu Problemen beim Anschluss und Verbinden der Mikroreaktoren mit Schläuchen oder beim Verbinden mit Pumpen und anderen Apparaten des Synthese- bzw. Prozessaufbaus. Anschlüsse im Labormaßstab müssen mechanisch stabil, chemisch inert, druckstabil und dicht sein, und der Aufbau sollte insgesamt ein geringes Totvolumen aufweisen. Eine Lösung ist die Einbindung der Mikroreaktoren in makroskalige Einfassungen, welche die Anschlüsse beinhalten<sup>[107]</sup>.

Für die fluidische Verbindung und die Fixierung der Mikroreaktoren aus Glas in einem experimentellen Aufbau wurde eine Anschlussschiene (C-Profil) in Kooperation mit der Little Things Factory GmbH (LTF) entwickelt. Sie ist in Abbildung 5-5 dargestellt. Hervorzuheben sind die einfache Installation bzw. Montage durch Aufschieben und die Zu- und Abführung der Fluide von nur einer Seite des Reaktors mittels Standardanschlüssen. Zusätzlich gibt das C-Profil die Möglichkeit zur Befestigung in einem experimentellen Aufbau mit Stativmaterial. Der Kontakt des C-Profiles mit dem Glasmikroreaktor wird durch aufschieben des Profils auf den Reaktor, wie bei einer Schiene, erreicht. Dazu ist am Reaktor eine Nut notwendig, die das Profil führt und hält. Die fluidischen Ein- und Ausgänge des Mikroreaktors sind oberhalb der Nut an der Stirnseite angeordnet. Nach dem Aufschieben des Profils wird beim links und rechtsseitigen Halten des Profils die Deckung von Gewindebohrung und Reaktoreingang gewährleistet. Die Deckung wird durch einen Anschlag, den bündigen Abschluss des C-Profiles mit dem Mikroreaktor an den Außenkanten gegeben und ist reproduzierbar.



**Abbildung 5-5** Verbindung des LTF Reaktionsmoduls aus Glas mit dem C-Profil Anschluss in verschiedenen Einstellungen

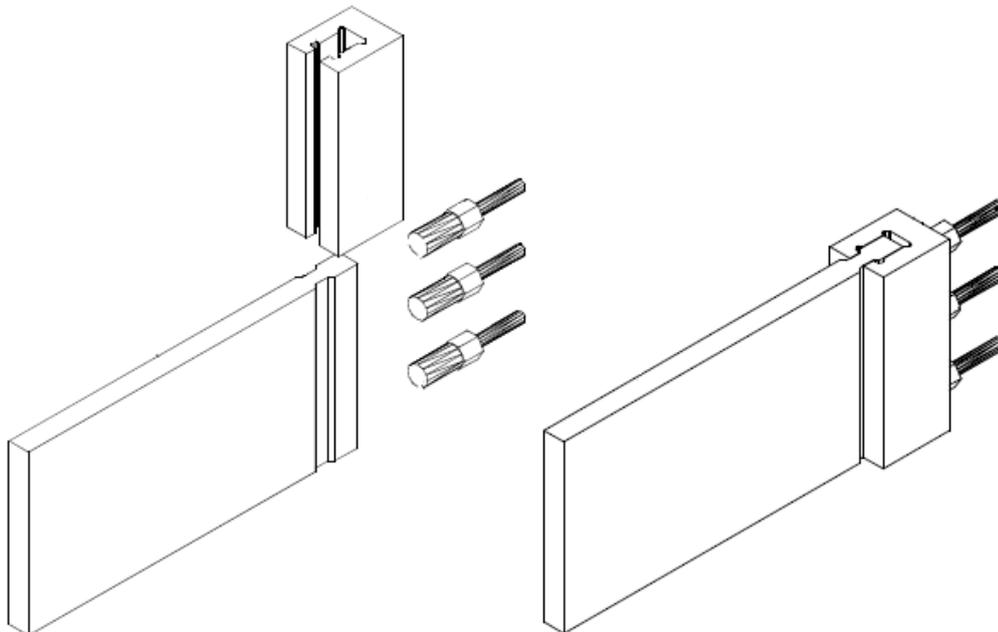
Für die fluidische Verbindung bildeten standardisierte Anschlüsse, wie in Abbildung 5-6 zu sehen, aus dem Niederdruckbereich der Chromatografie (HPLC) die Grundlage. Der gelbe Dichtring wird auf das Ende des Schlauchs geschoben und schafft somit einen festen und dichten Anschluss der Verbindung. Da es nicht notwendig ist, den verwendeten Schlauch zu flanschen, sinkt der Aufwand zur Herstellung und steigt die Reproduzierbarkeit der Verbindung. Das Gewinde ist ein in der Chromatografie übliches  $\frac{1}{4}$ " 28 UNF-Gewinde

(Durchmesser außen: 6,35 mm; Durchmesser Kernloch: 5,50 mm; Gänge je Inch: 28; Steigung: 0,907 mm). Dieses Gewinde wurde auf das C-Profil übertragen.



**Abbildung 5-6** Chromatographie-Anschluss des Herstellers Upchurch Scientific: links oben gelber Dichtring (P300); links unten schwarze Anschluss-Schraube (P301); Mitte zusammengesetzter Anschluss mit Teflonschlauch; rechts Passgenauigkeit des C-Profiles mit dem Reaktionsmodul für den Anschluss

Die Verschraubung wird bei diesem System mit den Fingern eingeschraubt und gefestigt. Es ist kein Werkzeug notwendig. Die Anpresskraft infolge des Anzugsmomentes des Schlauchanschlusses dichtet die Anschlussstelle ab. Das Prinzip ist in Abbildung 5-7 dargestellt.

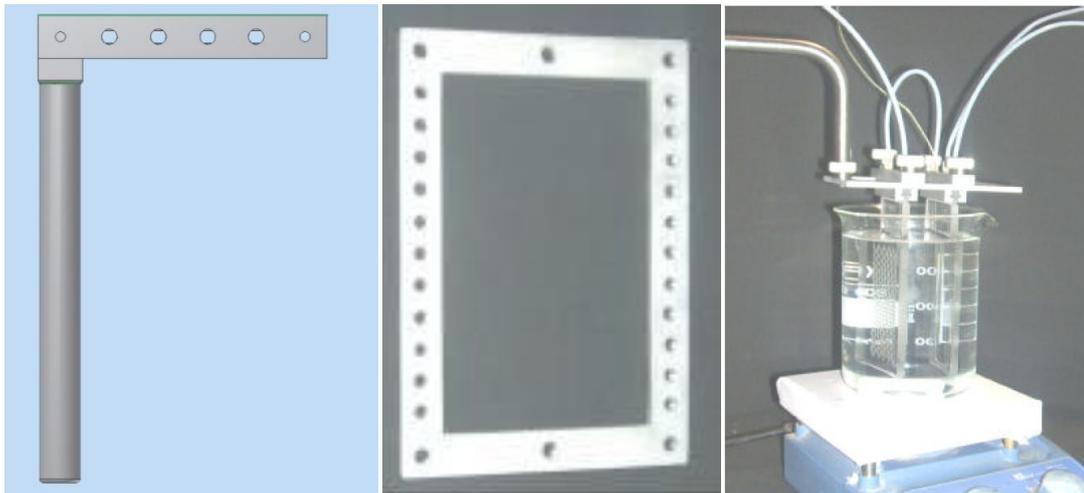


**Abbildung 5-7** Darstellung des Anschlusssystems: links als Explosionszeichnung; rechts mit montierten Anschlüssen ([www.ltf-gmbh.de](http://www.ltf-gmbh.de))

Die Eingänge der Mikroreaktoren sind deckungsgleich mit der Schlauchöffnung und dem gelben Dichtungsring des Chromatografieanschlusses angeordnet. Der Außendurchmesser

der Schläuche muss 1/8" (ca. 3,0 mm) betragen. Der Außendurchmesser des gelben Dichtrings ist gleich der Breite der Stirnseite des Mikroreaktors (5 mm). Kleinere Schlauchdurchmesser, z. B. 1/16" (ca. 1,5 mm), sind nicht deckungsgleich mit den Eingängen der Mikroreaktoren und verursachen einen Verschluss des Schlauches. Größere Schlauchdurchmesser benötigen eine größere Dichtfläche als die an der Stirnseite zur Verfügung stehende.

Die Integration und Fixierung der Reaktoren mit dem C-Profil an einem Stativ ist auf zwei Wegen möglich, wie Abbildung 5-8 zeigt.



**Abbildung 5-8** links: direkte Halterung mit Stativstange; Mitte: Aufbaurahmen für bis zu 5 C – Profile; rechts: Syntheseeinheit in Temperierbad (Becherglas und Heizplatte) am Stativ fixiert

Im linken Bild ist eine direkte Verbindung des C-Profiles über eine Stativstange gezeigt. Die Stativstange wird an einer Seite des C - Profils über ein Gewinde befestigt. Die andere Seite des C – Profils bleibt zum schnellen Wechsel von Modulen frei. Durch leichtes Lösen der Fluidanschlüsse wird die Befestigung des Reaktormoduls gelöst und ein schneller Austausch ist möglich. Diese Art der Befestigung ist vor allem für eine Syntheseeinheit aus ein bis zwei Reaktormodulen vorgesehen. Da die Reaktoren einzeln aufgehängt sind, ist eine Beobachtung von allen Seiten ungehindert möglich. Ein Nachteil sind bei der Verwendung von mehreren Reaktoren die langen Verbindungswege.

Im mittleren Bild ist ein Rahmen zum Aufbau gezeigt, der über eine Stativstange am Stativ befestigt wird. In diesem Rahmen können bis zu fünf Reaktormodule eingesetzt und über Gewinde befestigt werden. Die Verbindungswege zwischen den einzelnen Modulen sind kürzer als bei der direkten Halterung, aber ein schneller Austausch einzelner Reaktormodule ist durch Blockade beider Seiten des C – Profils im Rahmen verhindert. Bei der Verwendung von mehr als zwei Reaktoren ist auch eine allseitige Beobachtung der Reaktormodule nicht

möglich. Im rechten Bild der Abbildung 5-8 ist eine Syntheseinheit mit zwei Reaktormodulen im Aufbaurahmen am Stativ fixiert und zur Temperierung ein gebräuchliches Wasserbad integriert. Diese Form des fest installierten Aufbaus ist vor allem für Routinesynthesen und ein Screening von Reaktionsparametern sinnvoll.

In Tabelle 5-2 sind in Kurzform die Eigenschaften der beschriebenen Mikroreaktionsmodule für die Anwendung in Forschung und Lehre aufgelistet und eine Verbindung zur geforderten Eigenschaft hergestellt.

Tabelle 5-2

**Bilanz der geforderten und erreichten Eigenschaften für die Mikroreaktionstechnik**

<b><i>geforderte Eigenschaften</i></b>	<b><i>erreichte Eigenschaften</i></b>
<i>preiswert</i>	Der derzeitige Marktpreis für 2 Module mit Anschlüssen ist vergleichbar mit dem Marktpreis für eine Glasapparatur bestehend aus Dreihalskolben, Tropftrichter, Kühler und Rühr Tisch (ca. 550 EUR).
<i>sichtbare Mikrokanäle</i>	Die Module bestehen aus Glas und die Mikrokanäle sind mit dem Auge erkennbar. Vorgänge in den Kanälen können ohne optische Hilfsmittel beobachtet werden.
<i>einfache Handhabung und Montage</i>	Das modulare System erlaubt einen schnellen Aufbau. Die Module können in der Hand gehalten werden. Für die Montage ist kein Werkzeug notwendig. Alle Verbindungen werden von Hand geschraubt und befestigt.
<i>Steckanschluss an einer Seite</i>	Alle fluidischen Ein - bzw. Ausgänge eines Moduls befinden sich an der Stirnseite. Der fluidische Anschluss erfolgt mit einer aufschiebbaeren C – Profil – Schiene.
<i>fluidische Standardanschlüsse</i>	Standardanschlüsse (ETFE) der Chromatografie (HPLC) und flexible Polymer – Schläuche (ETFE) gewährleisten flüssigkeitsdichte fluidische Verbindungen.
<i>Temperaturbeständigkeit und Resistenz gegenüber organischen Lösungsmitteln, Säuren und Basen</i>	Vergleichbar mit Laborglas, besteht für die Glasmodule die geforderte Resistenz. Die fluidischen Anschlüsse sind gegenüber herkömmlichen organischen Lösungsmitteln und Säuren und Basen unempfindlich. Temperaturbegrenzung liegt bei 80 °C für ETFE.
<i>Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen</i>	Verunreinigungen und eingetragene Partikel lassen sich mit üblichen chemischen Reinigungslösungen (Oxidation) oder durch Energieeintrag (hoher Volumenstrom, Ultraschallbad) beseitigen. Verstopfungen sind nicht aufgetreten. Die Störung der Strömung durch stationäre Gasblasen in den Kanälen ist ein auffälliges Problem und schwer zu verhindern.

### 5.1.3 Möglichkeiten der Fluidzuführung im Labor

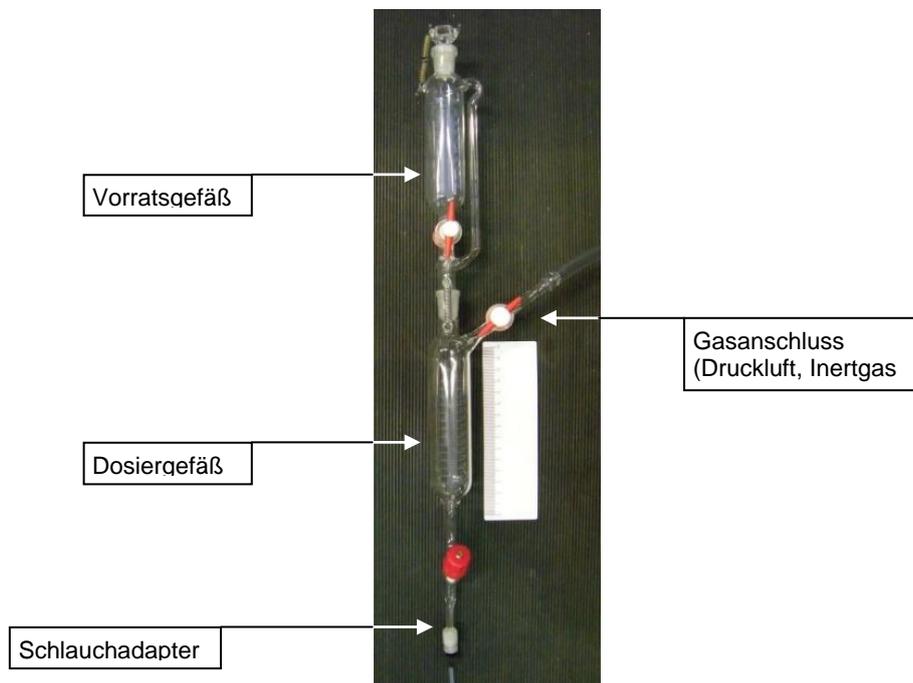
Die Verwendung von MRT setzt eine kontinuierliche Betriebsweise voraus. Auf die Fluidförderung und die Besonderheiten der Mikrofluidik in den Kanälen der Mikroreaktoren wurde in Kapitel 3.2 bereits eingegangen. Die Verwendung von externen Pumpen ist der einfachere und effektivere Weg im Vergleich zu in den Mikroreaktor integrierten Pumpen<sup>[78]</sup>. In dieser Arbeit sind zwei Möglichkeiten zur Fluidförderung herangezogen worden: die Förderung mit einer Spritzenpumpe und die Druckförderung.

Bei der Druckförderung ist die Förderung mit dem hydrostatischen Druck (Schwerkraftförderung), also ohne zusätzlich angelegten Druck, ein speziell untersuchter Fall. Nach 5-2 berechnet sich der hydrostatische Druck  $p_s$  aus der Höhe  $h$  der Flüssigkeitssäule, der Dichte  $\rho$  der verwendeten Flüssigkeit und der Fallbeschleunigung  $g$ . Die Kapillarkräfte sind aufgrund des Kanaldurchmessers (1 mm) vernachlässigbar.

$$p_s = h \rho g \quad 5-2$$

Um einen Volumenstrom zu erhalten, muss der hydrostatische Druck größer als der Druckverlust sein (siehe Formel 2-1). Wird im Fall der Druckförderung ein zusätzlicher Pressdruck  $p_p$  angelegt, addiert sich dieser mit dem hydrostatischen Druck zu einem Gesamtdruck  $p_{ges}$ . Für die Erzeugung des Volumenstroms muss ein ausreichender Höhenunterschied  $h$  geschaffen werden. Aus handelsüblichen Laborglasgeräten wurde eine Dosiereinheit für die Mikromischer zusammengesetzt, mit der dieser Höhenunterschied  $h$  realisiert wird (Abbildung 5-9). Ein graduierter Tropftrichter (50 mL) mit Druckausgleich dient als Vorratsgefäß. Dieser ist über Normschliff auf ein modifiziertes Schlenkgefäß (100 mL) aufgesetzt, welches als Dosiergefäß fungiert. Aus dem Vorratsgefäß kann über ein Hahnventil ein exaktes Volumen an Eduktlösung in das Dosiergefäß kontrolliert überführt werden oder kontinuierlich zugetropft werden. Die Überführung von kleinen Volumina erhöht die Sicherheit während des Betriebs, z. B. im Falle von Spontanverdampfungen und Rückstoß in die Dosiereinheit. In diesem Fall kann die Verbindung zwischen Vorratsgefäß und Dosiergefäß schnell geschlossen werden. Am unteren Teil des Dosiergefäßes ist ein Spindelhahn angebracht, mit dem ein genauer Auslassstrom bzw. Volumenstrom eingestellt werden kann. Am Auslass dieses Ventils ist ein Adapter (Upchurch) für die Verbindung der Dosiereinheit mit den Mikroreaktoren über Schläuche (Teflon-Schlauch 1/8", Upchurch). Die Anbringung des Adapters erfolgte beim Glasbläser. Für die Betreibung der Dosiereinheit mit Druck oder für den Anschluss von Schutzgas (Argon) ist ein Hahnventil am oberen Teil des Schlenkgefäßes vorgesehen. Daran kann über eine Schlaucholive ein Silikonschlauch ( $d = 10$  mm) angeschlossen werden. Die Möglichkeit zur anaeroben Synthese mit der MRT

ist damit gegeben, eine Funktion die für die fotokatalytischen Reduktion (Kapitel 5.4.1) unentbehrlich ist.

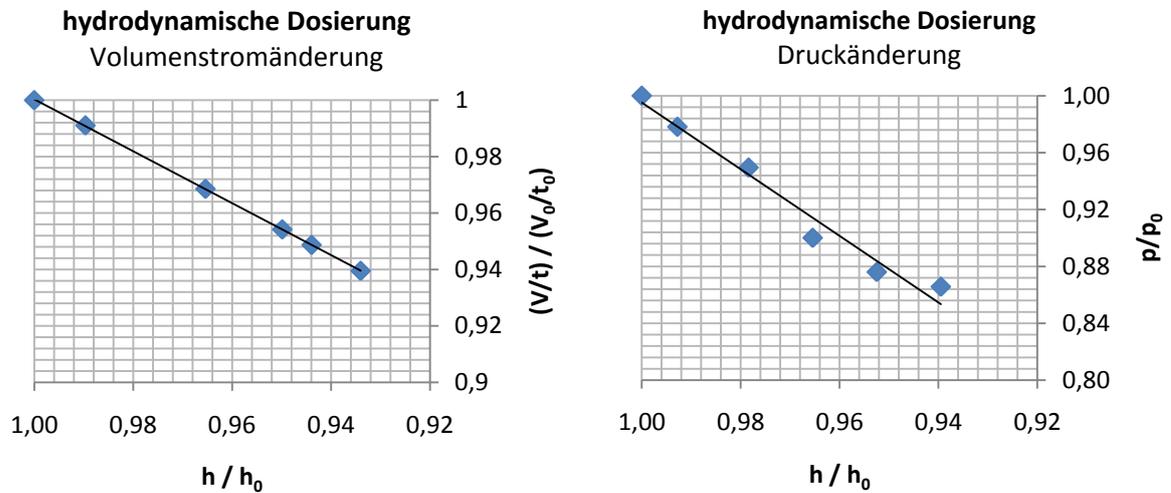


**Abbildung 5-9** Dosiereinheit für die Druckförderung

An einem praktischen Beispiel, der Dosierung von 40 mL wässriger Reaktionslösung, soll die Anwendung der Dosiereinheit beschrieben werden. Die hydrodynamische Höhe ergibt sich aus der Differenz des Füllstands in der Dosiereinheit und dem Ausgang des Mikroreaktors. Wenn diese Höhen gleich sind, ist kein Volumenstrom zu verzeichnen. Bei Installation der Dosiereinheit an der Stativwand auf der Laborbank in einer handhabbaren Höhe beträgt diese Differenz ca. 50 cm. Durch das Öffnen des Spindelhahns wird der Volumenstrom eingestellt.

Die Verläufe der auf die Ausgangswerte normierten Werte für Druck und Volumenstrom in Abhängigkeit von der normierten Höhe sind in den Diagrammen in Abbildung 5-10 eingezeichnet. Der Druckverlauf wurde mit einem Drucksensor (PU-02M.2.1.1.2.0) am Eingang des Mikroreaktors aufgezeichnet und über eine Software am PC ausgewertet. Der Volumenstrom wurde mittels Differenzwägung und Zeitmessung über die Dichte ermittelt. Es sind Volumenströme von ca. 0,2 mL / min bis ca. 5,0 mL / min möglich. Im Verlauf des Experiments reduziert sich der Volumenstrom um ca. 6 %, weil die Höhe des Füllstands in der Dosiereinheit sinkt (um ca. 6 cm) und damit die hydrodynamische Höhe abnimmt. Der Druck beträgt am Ende des Experiments noch 87 % des Ausgangswertes (ca. 50 mbar), was dem theoretischen Wert von 86 % (bei  $h = 44$  cm) nach Formel 5-2 sehr nah kommt. Diese

geringe Reduktion des Volumenstroms sollte bei der Anwendung beachtet werden, mindert aber nicht die Eignung in Hinblick auf eine einfache und kostengünstige Dosiereinheit.



**Abbildung 5-10** hydrodynamische Dosierung von Wasser über die Dosiereinheit; *links*: auf Anfangswert normierter Verlauf des Volumenstroms als Funktion der Höhe und *rechts*: auf Ausgangsdruck normierter Druckverlauf

Durch den geringen Absolutwert des Drucks kann die Entstehung von Gasblasen im Reaktor, z. B. durch Ausgasen der Lösung, nicht verhindert werden. Weil Gasblasen die Strömung in den Kanälen beeinträchtigen und eine Vermischung der Reaktionslösungen vor der Mischstrecke stattfinden kann, ist der Einsatz der Dosiereinheit begrenzt möglich. Vor allem bei stark exothermen Reaktionen können Spontanverdampfungen zu Rückstößen bis in die Dosiereinheit führen. Erst die Erhöhung des Gesamtdrucks durch Anlegen eines Pressdrucks von max. 0,3 bar kann die Gasbildung verhindern.

Die Verwendung einer Pumpe, speziell einer Spritzenpumpe, ist eine zweite angewandte Methode zur Fluidförderung. Es ist eine relativ einfache und schnelle Art, um Reaktionslösungen auf kontrollierte Art und Weise durch einen Mikroreaktor zu befördern. Durch die hohe Reproduzierbarkeit des generierten Volumenstroms ist die Verwendung von Pumpen für kontinuierlich betriebene Mikroreaktoren zur Synthese weitverbreitet. Der Volumenstrom durch den Mikroreaktor ist konstant und wird von der Pumpe vorgegeben und kontrolliert. Der präzisen Förderung steht jedoch ein hoher Anschaffungspreis gegenüber und meist ist für die Steuerung präziser Pumpen ein PC mit spezieller Software notwendig. Für die beschriebenen Experimente diente eine Spritzenpumpe Nemesys von Cetoni mit einer Steuereinheit und einer Zusatzachse. Mit zwei Spritzen (10 bzw. 25 mL von ILS) konnten Fluide sowohl unabhängig als auch abhängig voneinander kontinuierlich mit einem Volumenstrom von 0,28 mL / min bis 10 mL / min durch die Reaktoren gefördert werden.

## 5.2 Reaktionen in Mikroreaktoren aus Glas - Erarbeitung geeigneter Praktikumsversuche

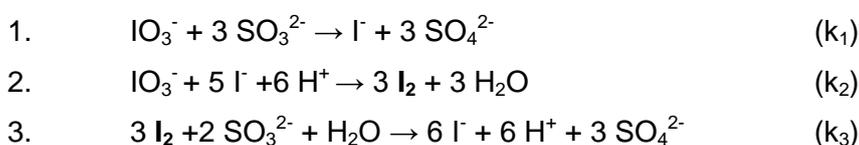
Für die Einführung der Mikroreaktionstechnik ins organische Syntheselabor wurden zu den im vorigen Kapitel beschriebenen Mikroreaktoren Beispiele für Praktikumsversuche erstellt. Mit den Versuchen soll den Studenten einerseits ein erster Einblick in die vielfältigen Möglichkeiten der Mikroreaktionstechnik gegeben werden. Andererseits können sie auf diesem Wege sich mit den Methoden vertraut machen, erste eigene Erfahrungen im Umgang mit der MRT erwerben und vergleichende Betrachtungen zu konventionellen Methoden aufstellen. Nachfolgende Reaktionen wurden im Rahmen des Projektes erarbeitet.

- Landolt–Zeitreaktion zur Bestimmung der Mischgüte,
- Hydrolyse von Essigsäurechlorid als Demonstrationsbeispiel für exotherme Reaktionen in Mikroreaktoren,
- Nitroaldolreaktion (Henry - Reaktion) als Beispiel einer Kopplungsreaktion (C - N Bindungsknüpfung),
- fotokatalytische Reduktion eines Nitroaromaten im Fotomikroreaktor (Kapitel 5.4.1)

Die detaillierten Versuchsvorschriften der einzelnen Versuche mit einer ökologischen Bewertung anhand von einfachen Bewertungskennzahlen (Atomökonomie, E-Faktor, Stoffeffizienz) sind im Anhang nachzulesen. Die Erstellung der Vorschriften erfolgte in Anlehnung an das NOP ([www.oc-praktikum.de](http://www.oc-praktikum.de)), da sie dort veröffentlicht werden.

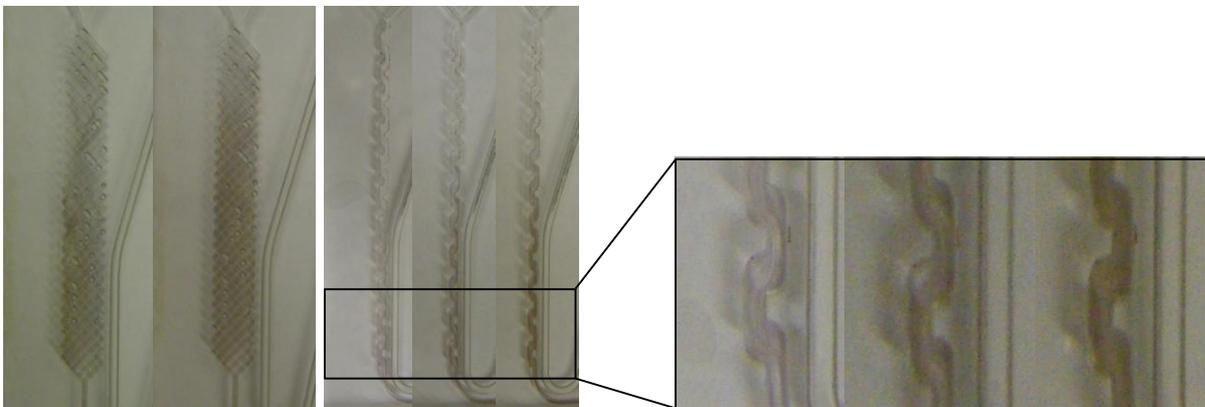
### 5.2.1 Ermittlung der Mischgüte mit Hilfe der Landolt-Reaktion

Die quantitative Beschreibung der Mischgüte ist eine umfassende Aufgabe. Die Entstehung einer Färbung durch eine gekoppelte chemische Reaktion, z. B. Villermaux – Dushman (Iodid-Iodat-Reaktion), ist geeignet zur Messung der Mischgüte in schnellen Mischern, wobei die Reaktionszeit kürzer als die Mischzeit sein muss<sup>[182]</sup>. Der Praktikumsversuch beabsichtigt die Mischgüte qualitativ, anhand einer entsprechenden Farbreaktion, zu beschreiben. Eine Möglichkeit der Visualisierung der Mischgüte in den Glasmischern ist die Umsetzung von Iodat ( $\text{IO}_3^-$ ) mit der 2,5 fachen Menge an Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) zu Iod ( $\text{I}_2$ ) und Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) in schwefelsaurer Lösung nach Landolt.



Der Verbrauch bzw. Abbau von Iod in Reaktion 3 ist schneller als die Bildung in Reaktion 2 und erfolgt augenblicklich ( $k_3 \gg k_2 = k_1$ ). Bei sehr guter Durchmischung und der Verkürzung der Diffusionswege kann die Bildung von Iod in Reaktion 2 und der Verbrauch von Sulfit in Reaktion 1 beschleunigt werden. Wenn alles Sulfit durch die Reaktionen 1 und 3 verbraucht ist, kann Iod über Reaktion 2 entstehen, das mit gelöster Stärke den gewünschten blau gefärbten Jod – Stärke – Komplex bildet.

Eine Iodatlösung (2,15 g Kaliumiodat  $KIO_3$  in 500 mL Stärkelösung;  $c(IO_3^-) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$ ) wird mit einer Sulfitlösung (3,1 g Natriumsulfit  $Na_2SO_3$  in 500 mL Wasser;  $c(SO_3^{2-}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$ ;  $pH = 1$ ) im Mischer vereinigt. Die Mischer LTF - MX und LTF - MS werden bei verschiedenen Volumenströmen auf die Mischgüte untersucht. Die Mischgüte wird anhand der Position und der Intensität des Farbumschlags bzw. der Färbung getestet. Der Versuch kann qualitativ durch Beobachtung der Einfärbung und Beurteilung des Grades der Einfärbung ausgewertet werden. In Abbildung 5-11 ist der Verlauf der Färbung in beiden Mixern dargestellt. Mit steigendem Volumenstrom (0,56 – 10 mL / min) steigt die Mischgüte bei diesem Versuch. Der Mischer LTF - MX mischt bei geringen Volumenströmen besser als der Mischer LTF-MS. Je besser die Durchmischung, umso näher ist der Farbumschlag am Mischpunkt des Reaktors und umso vollständiger und intensiver ist der Reaktionskanal gefärbt.



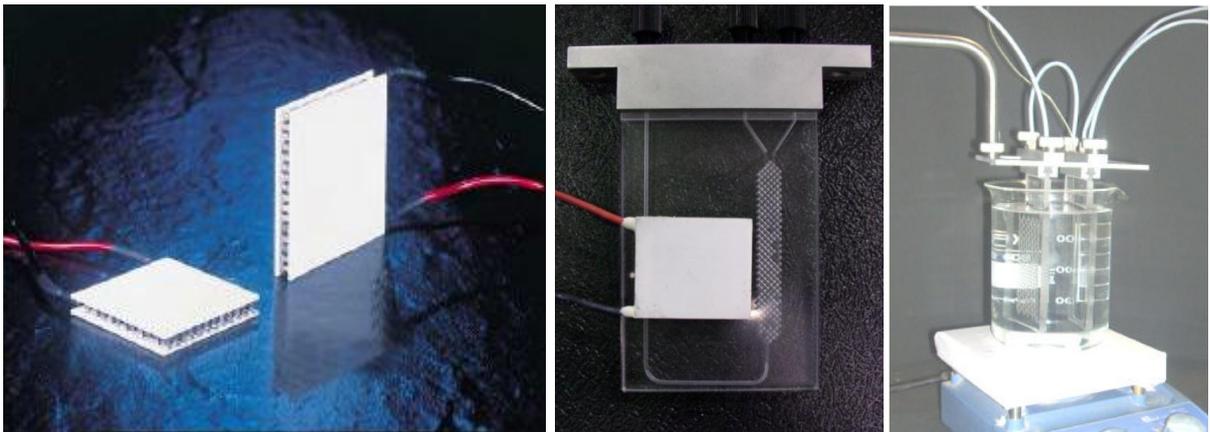
**Abbildung 5-11** Landolt - Reaktion zur Bestimmung der Mischgüte mit steigendem Volumenstrom *links*: LTF-MX und *Mitte*: LTF-MS; *rechts*: Vergrößerung der letzten beiden Segmente des LTF – MS Mischkanals

Während des Betriebs verfangen sich im Mischer LTF - MX Gasblasen in der Mischerstruktur. Die Blasen sind stationär, blockieren die Kanäle und verändern damit das Strömungsbild und die Mischgüte. Gasblasen sind schwer zu verhindern, weil sie durch Ausgasen des Lösungsmittels an Kanten bzw. Fehlstellen des Reaktors, der Schläuche oder der Pumpe und bei Erhitzung des Lösungsmittels entstehen können. Eine Möglichkeit

Gasblasen zu verhindern, ist das Ausgasen des Lösungsmittels vor der Reaktion, z. B. mittels Ultraschallbad.

### 5.2.2 Isotherme Reaktionsführung - Heizen und Kühlen von Mikroreaktoren im Labor

Ein entscheidender Vorteil der Mikroreaktionstechnik zeigt sich bei exothermen Reaktionen aufgrund des schnellen Wärmetransports. Dieser ermöglicht einen isothermen Prozessablauf und auch die schnelle Zuführung von Wärme, wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Für konventionelle Verfahren stehen verschiedene Temperierungsmethoden zur Verfügung, wie zum Beispiel: Luft, Wasser, Eis, Kältemischung, flüssiger Stickstoff und Kryostat zum Kühlen bzw. Heizpilz, Ölbad, Mikrowelle und Thermostat zum Heizen. Bei Anwendung der Glasmikroreaktoren ist sowohl die Zuführung als auch die Abführung von Wärme grundsätzlich mit all diesen Methoden möglich. Die durchgeführten Untersuchungen stützten sich auf die Methoden der Luftkühlung, der Wasserbadtemperierung und der Temperierung mittels Peltierelementen (Abbildung 5-12).



**Abbildung 5-12** links: Peltierelement CP1.4-71-06 von Melcor, Mitte: Peltierelement (weiß) an LTF-MX-Modul; rechts: Mikroreaktoren zur Temperierung im Wasserbad (LTF GmbH)

Ein Peltierelement erzeugt eine Temperaturdifferenz bei Stromdurchfluss auf der Grundlage des Peltier – Effekts. In Abhängigkeit der Stromstärke entsteht eine Abkühlung der einen und eine Erwärmung der anderen Seite<sup>[183]</sup>. Mit Peltierelementen können die erforderlichen Punkte, an denen hohe Temperaturen auftreten oder entstehen, gekühlt werden. Es ist nicht notwendig den gesamten Reaktor zu kühlen. Ein weiterer Vorteil der elektrischen Kühlung ist der Verzicht auf komplexe Kühlkreisläufe in Doppelmantelgefäßen mit meist toxischen Kühlflüssigkeiten. Eine Kühlung der „warmen Seite“ des Peltierelements ist bei Betrieb jedoch erforderlich. Je kühler die „warme Seite“ gehalten wird, umso kälter kann die „kalte Seite“ sein. Über einen Kühler werden somit die von dem Peltierelement erzeugte Wärme und die vom Peltierelement aufgenommene Wärme abgeleitet. Die niedrigste Temperatur

der „kalten Seite“ der Peltierelemente wurde bei Kühlung der „warmen Seite“ mit einem Kühler (CPU- Kühler, AC Freezer 64 pro), kontaktiert über eine Kupferplatte und Wärmeleitpaste, erreicht. Für den Betrieb der Peltierelemente ( $U = 7 - 23 \text{ V}$ ;  $I = 1 - 3 \text{ A}$ ) und des Kühlers ( $U = 10 \text{ V}$ ) sind zwei Spannungsquellen erforderlich. Die Notwendigkeit der Spannungsquellen und der komplexe Versuchsaufbau erweist sich als nachteilig beim Einsatz der Peltierelemente. Die technischen Daten des verwendeten Peltierelements sind im Anhang aufgeführt. Das Wasser- bzw. Eisbad entsprach den Beschreibungen in Kapitel 5.1.2, aufgebaut aus Becherglas und Stativhalterung.

Zum Vergleich der Methoden Wasserbad- und Peltierelementtemperierung dient der Wärmestrom  $Q$  des geförderten Fluids. Der Wärmestrom  $Q$  ist eine quantitative Größe zur Beschreibung von Wärmetransportvorgängen und berechnet sich aus der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$ , dem Massenstrom  $\dot{m}$  und der Temperaturdifferenz  $\Delta\theta$  ist in 5-3 angegeben.

$$Q = c_p \dot{m} \Delta\theta \quad 5-3$$

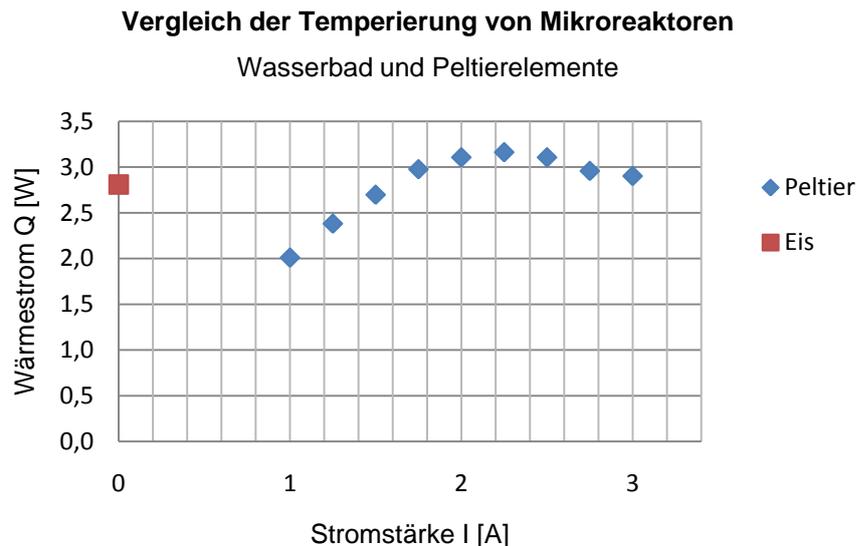
Die notwendigen Temperaturdifferenzen wurden für die Kühlung von Wasser mit einer Anfangstemperatur von  $T = 60 \text{ °C}$  ermittelt. Das Wasser wurde in einem Thermostaten auf  $60 \text{ °C}$  temperiert und mit einer Pumpe kontinuierlich durch das Verweilermodule LTF – V gefördert. Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelementen Typ K außerhalb des Moduls. Die Thermoelemente wurden in den fluidischen Zu- bzw. Ableitungen über T - Stücke direkt vor dem Eingang (T 1) und direkt nach dem Ausgang (T 2) des Moduls positioniert. Die Thermoelemente hatten direkt Kontakt mit dem Fluid. Die Temperaturdaten wurden kontinuierlich ausgelesen und am PC mit der Software HP-VEE dargestellt.

Das verwendete Eisbad bestand aus einem Becherglas ( $V = 800 \text{ mL}$ ), gefüllt mit einer Eis / Wasser - Mischung. Das Verweilermodule tauchte vollständig bis zum C - Profil in das Eisbad ein und war allseitig kontaktiert. Die Temperatur des Eisbads betrug während des gesamten Verlaufs  $0 \text{ °C}$ , gegeben durch eine ausreichende Menge Eis. Bei der Verwendung von Kältemischungen im Eisbad sollte die Temperatur nicht den Gefrierpunkt des Lösungsmittels unterschreiten. Dabei können durch die Volumenausdehnung die Mikrokanäle beschädigt werden.

Für die Peltierkühlung wurden vier Peltierelemente verwendet. Die gleichmäßige Wärmeübertragung auf die gesamte Oberfläche war durch eine Kupferplatte ( $d = 1 \text{ mm}$ ) zwischen Peltierelementen und Verweiler und Wärmeleitpaste gegeben. Die Kupferplatte ermöglichte die Kühlung der gesamten Oberfläche des Verweilers, die von den vier

Elementen sonst nur zu 60 % abgedeckt werden konnte. Mit steigender Stromstärke sank die Temperatur an der „kalten Fläche“ von 2,2 °C auf – 10 °C ab.

In Abbildung 5-13 zeigt die Grafik für die Kühlung des temperierten Wassers den Verlauf des Wärmestroms der Peltierkühlung (Peltier) im Vergleich mit dem Eisbad (Eis) bei konstantem Volumenstrom (3,2 mL / min).

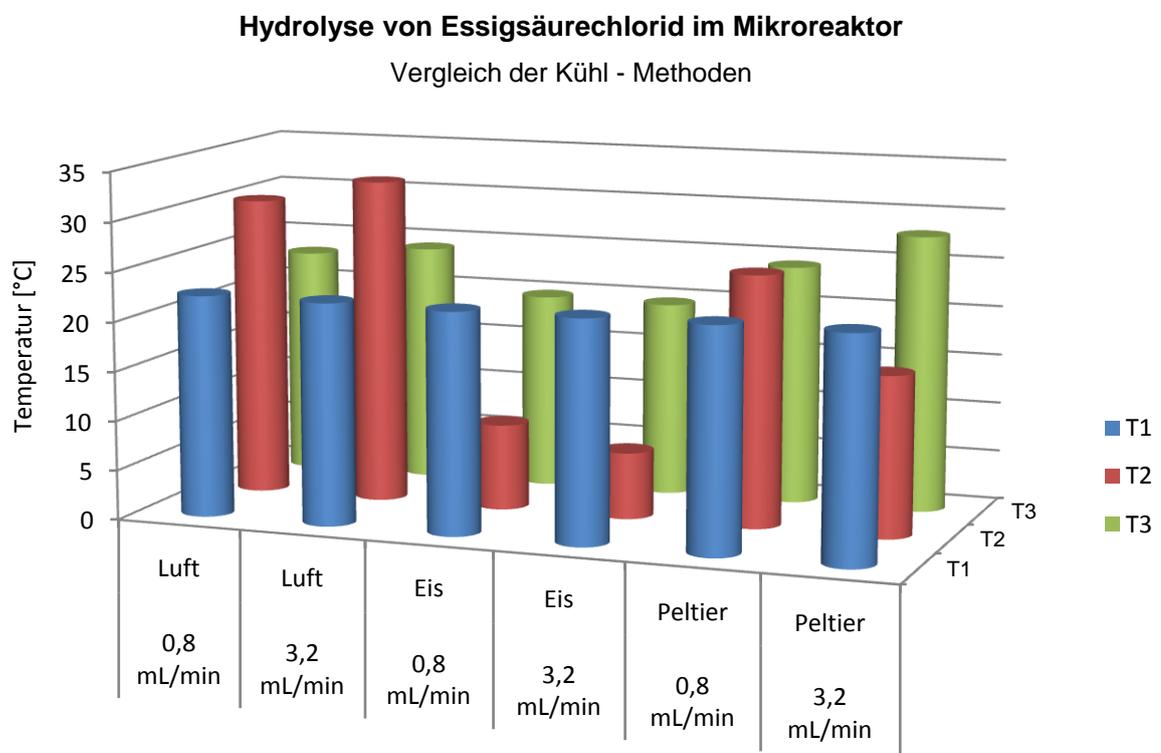


**Abbildung 5-13** Kühlung von Wasser ( $T=60\text{ °C}$ ) in MRT - Vergleich des Wärmestroms bei der Temperierung mit Peltierelementen und Eisbad

Die Werte der Peltierkühlung sind in Abhängigkeit der angelegten Stromstärke aufgetragen. Je höher der Wärmestrom umso besser ist die Kühlung. Ab einem anliegenden elektrischen Strom  $I$  von ca. 2 A an den Peltierelementen erreicht der Wärmestrom der Elemente ein Maximum und ist mit dem des Eisbads vergleichbar. Bei dieser Einstellung betrug die Temperaturdifferenz  $\Delta T = 50,9\text{ K}$ . Von allen Werten ist für die Berechnung des Wärmestroms die Temperaturdifferenz ( $\Delta T = 34,2\text{ K}$ ) bei ausgeschalteten Peltierelementen ( $I = 0\text{ A}$ ) als Blindwert abgezogen. Normiert man die Werte auf die Fläche und berechnet die Wärmestromdichte  $q$  (angegeben in  $\text{W} / \text{m}^2$ ) halbiert sich der Wert für das Eisbad, weil es die doppelte Fläche kühlt. Hervorzuheben sind die Zunahme des Wärmestroms mit sinkendem bzw. die Abnahme mit steigendem Volumenstrom, die nicht aufgetragen sind.

Die Versuche zur Ermittlung des Wärmestroms bzw. der Wärmestromdichte wurden mit einer stark exothermen Reaktion wiederholt. Ziel ist es diese Reaktionswärme abzuführen und die Temperatur am Reaktorausgang annähernd bei Raumtemperatur konstant zu halten. In einem an die organische Chemie angelehnten Experiment, der stark exothermen Hydrolyse von Essigsäurechlorid mit Wasser, konnte die praktische Tauglichkeit einer

Syntheseeinheit aus Mikroreaktoren nachgewiesen werden. Die Einheit bestand aus dem Modul LTF – MX zur Mischung und einem nachgeschalteten Verweilmodul LTF – V. Das Modul LTF – MX wurde zum Vergleich entweder mit Luft (Raumtemperatur), Eisbad (0 °C) oder mit Peltierelementen (-10 °C) gekühlt. Das Modul LTF – V wurde bei allen Experimenten mit Luft gekühlt. Die Versuche erfolgten bei zwei verschiedenen Volumenströmen von 0,8 bzw. 3,2 mL / min. Die Einstellung der Volumenströme wurde mit einer Spritzenpumpe (Nemesys, Cetoni) realisiert. Die Temperaturmessung erfolgte wie oben mit drei Thermoelementen Typ K außerhalb der Module. Die Thermoelemente wurden in den fluidischen Zu- bzw. Ableitungen über T – Stücke direkt vor dem Eingang des Mixers LTF - MX (T 1), nach dem Ausgang des Mixers in der Verbindung zwischen LTF - MX und LTF - V (T 2) und direkt nach dem Ausgang des Verweilers LTF - V (T 3) positioniert. Anders als im diskontinuierlichen Betrieb ist die kontinuierliche Reaktionsführung leichter durchzuführen und kontrollierbar, weil nur kleine Mengen gemischt werden. Im Reaktionskolben wirkt man exothermen Reaktionen durch langsames und zeitaufwendiges Zutropfen der Reaktanten entgegen. An der Tropfstelle entstehen durch die hohe Konzentration an Reaktanten hohe Temperaturen und damit Nebenprodukte. Im Gegensatz dazu erfolgt die Mischung im Mikroreaktor in gleichen Verhältnissen. In Abbildung 5-14 sind die Ergebnisse des Experiments zusammengefasst.



**Abbildung 5-14** Vergleich der Kühlmethoden, Auftrag der drei Temperaturen als Funktion der Kühlmethode und des Volumenstroms

Alle drei Kühlmethoden erwiesen sich als geeignet zur Kühlung, da bei Betrachtung des Gesamtverlaufs das Ziel, die Kühlung auf Raumtemperatur, erreicht wird. Dieses Ergebnis spricht für den gewünschten und erwarteten guten Wärmetransport. Als Referenzwerte gelten die Temperatur T 3 von 67 °C (R 1) bei einem Volumenstrom von 6,4 mL / min und die Temperatur von 75 °C (R 2) der diskontinuierlichen geführten Reaktion im Reagenzglas.

Die Temperatur T 1 am Eingang des Mikromischers ist für alle Experimente annähernd gleich. Die Temperatur T 2 nach der Mischstrecke unterscheidet sich wesentlich im Vergleich der Kühlmethoden und auch im Vergleich der Volumenströme innerhalb der Methoden. Im Detail zeigt die Luftkühlung bei Raumtemperatur eine Zunahme der Temperatur. Da die Mischgüte bei schnellen Volumenströmen besser ist, erhöht sich die freigesetzte Wärmemenge und damit auch die Temperatur am Ausgang des Mischers. Durch die relativ kleine Temperaturdifferenz zwischen Lufttemperatur und Reaktionstemperatur im Mischer und den unkontrollierten Abtransport der übertragenen Wärme steigt T 2 am Ausgang des Mischers. Im Verweilermodule wird die Reaktionslösung weiter abgekühlt. Bei niedrigen Volumenströmen ist T 3 am Ausgang des Verweilers kleiner als bei hohen Volumenströmen. Man kann von einer gleichmäßigeren Verteilung des Wärmestroms in der Syntheseeinheit sprechen.

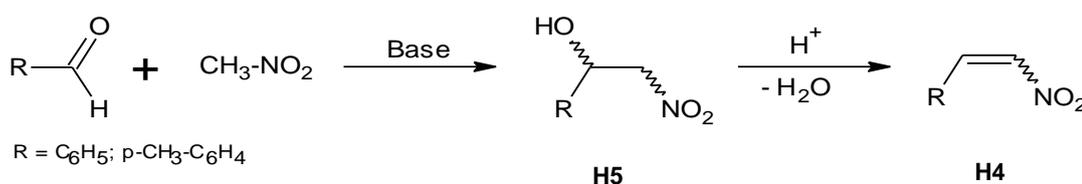
Die intensive Kühlung mit Eis senkt die Temperatur im Mischer unter RT ab und verlangsamt die Reaktion. Am Ausgang des Mischers ist die T 2 niedriger als T 1 am Eingang. Den geringsten Wert nimmt sie bei hohen Volumenströmen an. Im Verweiler steigt die Temperatur (T 3) wieder an und ist unabhängig vom Volumenstrom annähernd gleich. Der Anstieg kann von der Reaktionswärme und / oder von der Erwärmung durch die Umgebungsluft herrühren. Es ist aufgrund des Unterschieds von T 2 anzunehmen, dass die Reaktion im Mischermodul bei geringen Temperaturen und geringem Volumenstrom (größere Verweilzeit) mit höherem Umsatz verläuft als mit großem Volumenstrom (geringere Verweilzeit). Der weitere Umsatz der Edukte erfolgt im Verweilermodule. Insgesamt ist die Kühlung der Reaktion sehr gut und die Temperatur bleibt unter der angestrebten Raumtemperatur.

Während der Kühlung mit Peltierelementen ist der Effekt von T 2 noch deutlicher zu erkennen. Bei hohem Volumenstrom ist die Kühlung der Reaktionslösung im Mischer intensiver als bei niedrigem Volumenstrom. Ein signifikanter Unterschied von T 2 und T 3 in Abhängigkeit vom Volumenstrom wird deutlich. Die Verteilung des Wärmestroms über die Syntheseeinheit ist bei geringem Volumenstrom homogener als bei hohem Volumenstrom. Hier deutet der niedrigere Wert von T 2 und der Anstieg von T 3 bei hohem Volumenstrom auf eine Bestätigung der getroffenen Annahme der Abhängigkeit von Verweilzeit und

Kühlung. Eine Erklärung für den Anstieg ist eine noch nicht abgeschlossene Reaktion im Mischer, welche in der Verweilzeitstrecke zum Abschluss kommt und in dieser die Temperatur ( $T_3$ ) erhöht. Bekräftigt wird diese Aussage durch den Referenzwert  $R_1$  bei sehr hohem Volumenstrom, der zeigt, dass die Reaktion im Verlauf des Mikrokanals zum Ausgang verlagert und unkontrolliert im Auffanggefäß weiterreagieren kann. Für eine sichere Durchführung der Hydrolyse von Essigsäurechlorid ist aus diesem Grund die Kühlung mit einem Eisbad zu favorisieren. Bei der Anwendung von Peltierelementen sollte für die Gewährleistung eines homogenen Wärmestroms der Volumenstrom niedrig gewählt werden. Bei allen Experimenten war die Reaktion am Ausgang des Verweilers abgeschlossen, da sich die Temperatur im Sammelgefäß nicht erhöhte.

### 5.2.3 Nitroaldolreaktion – Henry - Reaktion

Nitroalkane sind vielseitige Bausteine und Zwischenstufen in der organischen Synthese. Unter den Nitroalkanen sind 2-Nitroalkohole besonders universelle Zwischenstufen für die Darstellung von Nitroalkenen, 2-Aminoalkoholen und Nitroketonen. Zudem besitzen sie eine Bedeutung in der Pharmazie und als Fungizid, wegen ihrer biologischen Aktivität. Formell ist die Nitroaldolreaktion vergleichbar mit der Aldolreaktion, einer Reaktion von Carbonylverbindungen mit  $\alpha$ -CH-aciden Verbindungen. Die klassische Darstellung von 2-Nitroalkanolen beinhaltet die basenkatalysierte Addition eines Nitroalkans an eine Carbonylverbindung (Henry - Reaktion).

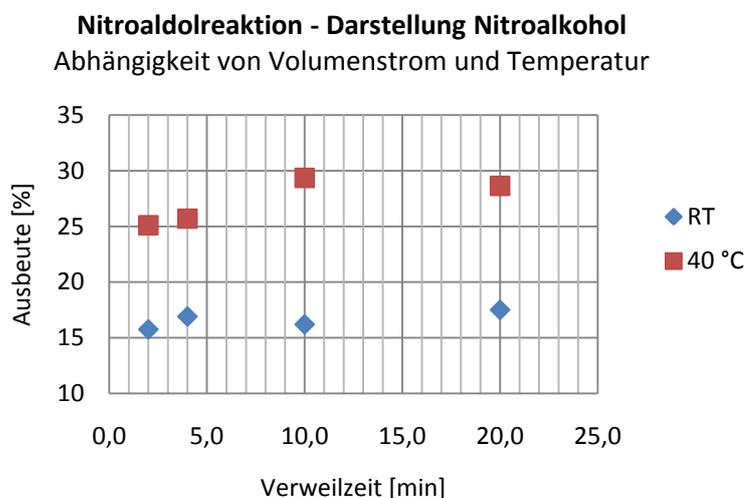


**Abbildung 5-15** Nitroaldol – Reaktion (Henry); basenkatalysierte Addition von Nitromethan an eine Carbonylverbindung zum Nitroalkohol (H5); Weiterreaktion zum Nitroalken (H4)

Stickstoffbasen werden in der Literatur im Vergleich zu den ursprünglich verwendeten alkalischen Basen als bessere Katalysatorbasen für die Henry - Reaktion beschrieben. Die bizyklische Stickstoffbase (Guanidin) 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD), führt laut Literatur mit Reaktionszeiten von wenigen Minuten bei  $0^\circ\text{C}$  unter einfachen und milden Bedingungen im Kolben zu guten Ergebnissen. Auch 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), als starke Base, ist als Katalysator geeignet und weitreichend untersucht<sup>[184;184;185]</sup>. Die Base bewirkt die Ablösung des aktivierten H - Atoms als Proton aus der Methylgruppe des Nitroalkans in einem katalytischen Zyklus. Die entstehende reaktive und kurzlebige Methylenkomponente (Nitronat-Spezies) addiert sich an das positiviertete C - Atom des Aldehyds unter Bildung eines Anions. Das entstandene Anion wirkt wiederum als Base und

übernimmt von einem anwesenden Protonendonator ein Proton und bildet den Alkohol (**H5** in Abbildung 5-15). Im katalytischen Zyklus wirkt die protonierte Base als Donator<sup>[186;187]</sup>. Im Gegensatz zur Darstellung des Nitroalkohols wird durch eine starke Säure die Hydroxylgruppe protoniert, abgespalten und eine Doppelbindung gebildet (**H4** in Abbildung 5-15). Gewöhnlich erfolgt die Zugabe der Base tropfenweise in einem gerührten Kolben bei 0 °C, wobei die Temperatur nicht über RT steigen sollte und das Reaktionsgemisch anschließend 1 h gerührt wird.

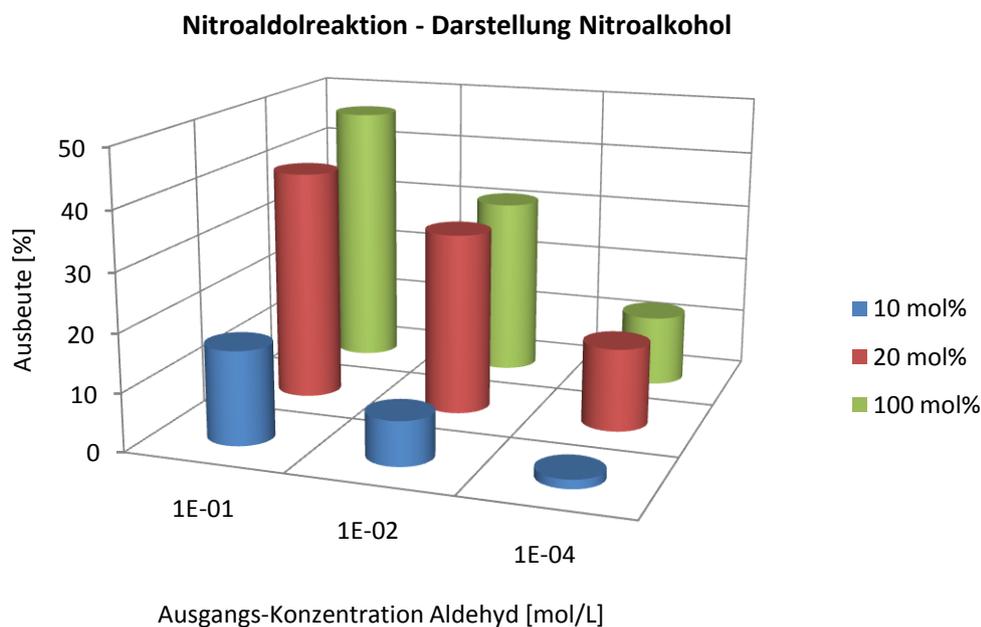
Ziel war es, die Nitroaldolreaktion in die kontinuierliche Verfahrensweise mit Hilfe der MRT bei Raumtemperatur (RT) zu überführen. Die Darstellung des Nitroalkohols **H5** (2-Nitro-1-(4-methylphenyl)-ethanol) und des Nitrostyrens **H4** (1-Methyl-4-(2-nitrovinyl)-benzol) erfolgte in den Reaktoren LTF - MX und LTF - MS mit angebundener Verweilzeitstrecke LTF - V. Zur Darstellung des Nitroalkohols wurde Nitromethan (NM) gleichzeitig auch als Lösungsmittel eingesetzt, weil damit die Ausbeute um 25 % gesteigert werden konnte. Bei einem Vergleich der Basen TBD, DBU, 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)octan (DABCO) und Triethylamin wurden mit DBU die besten Ausbeuten erreicht und daraufhin als Katalysatorbase für die folgenden Experimente eingesetzt. Eine Lösung von 4 - Methylbenzaldehyd in Nitromethan ( $c = 0,1 \text{ mol / L}$ ) und eine Lösung der Katalysatorbase DBU in Nitromethan ( $x = 10 \text{ mol\%}$  des Aldehyds) wurden mit einer Spritzenpumpe (Nemesys, Cetoni) mit zwei Spritzen (ILS, 10 mL) durch den Mikroreaktor befördert. Am Ausgang des Verweilers wurden ca. 50 – 100  $\mu\text{L}$  der Reaktionslösung als Probe in 1 mL Ammoniumchloridlösung ( $\text{pH} = 4$ ) geleitet und mit Toluol extrahiert. In Abhängigkeit der Verweilzeit wurden bei zwei Temperaturen (Raumtemperatur RT und 40 °C) die Ausbeuten an **H5** mittels Gaschromatografie (GC) bestimmt.



**Abbildung 5-16** Anstieg der Ausbeute an Nitroalkohol H5 mit steigendem Volumenstrom und steigender Temperatur im System LTF – MS mit Verweiler LTF – V

In Abbildung 5-16 ist der Anstieg der Ausbeute mit steigender Verweilzeit zu sehen. Eine längere Verweilzeit gewährt die Möglichkeit einer höheren Anzahl der Katalysezyklen. Die Absolutwerte der Ausbeute liegen jedoch unter dem Höchstwert (29 %) des diskontinuierlichen Versuches bei Raumtemperatur. Eine Erhöhung (Verdopplung) der Temperatur, durch Temperierung von Mischer und Verweiler im Wasserbad, erhöht die Ausbeute. Als Nebenprodukt bildet sich das Nitrostyren **H4** in Ausbeuten von 4 – 7 %.

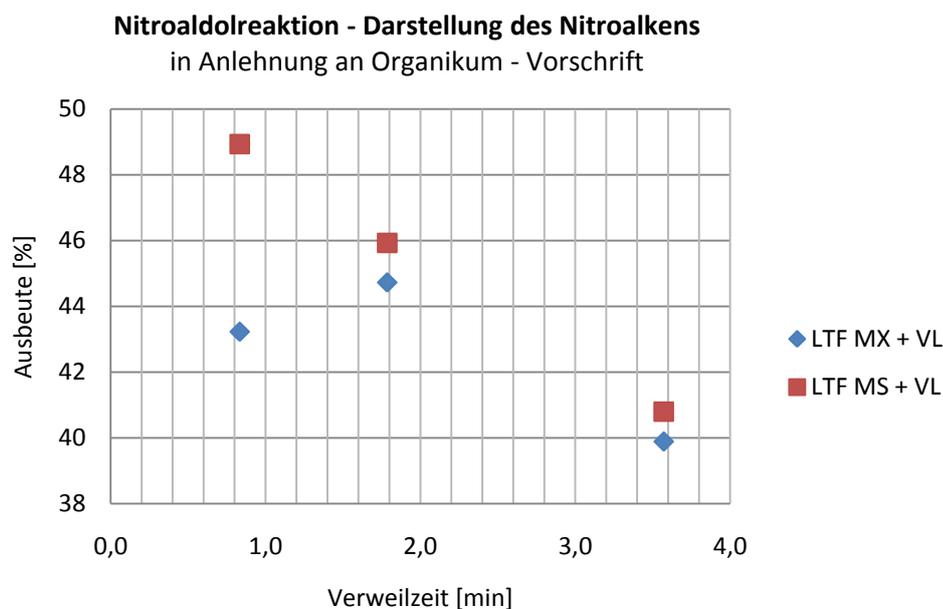
Eine Verbesserung der Ausbeute kann durch Erhöhung des Basenanteils über den katalytischen Anteil (10 mol%) DBU in Nitromethan erreicht werden, wie Abbildung 5-17 zeigt. Die Verdopplung der Basenkonzentration steigert die Ausbeute um das 2,5 fache (bei höchster Ausgangskonzentration des Aldehyds). Die Erhöhung des Basenanteils auf äquimolare Verhältnisse steigert die Ausbeute in geringerem Maße weiter bis auf max. 46 % Nitroalkohol. Die Erhöhung der Ausbeute ist mit der höheren Konzentration der kurzlebigen Nitronat - Spezies zu erklären. Die Ausbeute des Nitrostyrens liegt bei max. 10 % in der Versuchsreihe. Weiterhin ist in der Grafik deutlich erkennbar, dass die Erhöhung der Ausgangs - Konzentration ( $c_0$ ) auch die Ausbeute erhöht.



**Abbildung 5-17** Einfluss der Ausgangs - Konzentration von Edukt und Basenanteil auf die Ausbeute des Nitroalkohols H5 bei der Nitroaldol - Reaktion

Angelehnt an die Versuchsvorschrift des Organikums zur diskontinuierlichen Herstellung von  $\omega$  - Nitrostyren wurde das 1-Methyl-4-(2-nitrovinyl)-benzol (**H4**) in den Mikromischern LTF - MX und LTF - MS mit angehängter Verweilzeitstrecke LTF - V kontinuierlich hergestellt. In der Vorschrift (Organikum) wird zu den Ausgangsstoffen im Molverhältnis 1:1

die äquimolare Menge Lauge (KOH) tropfenweise bei unter + 5 °C in Methanol zugeführt. Die Reaktionslösung wird nach 15 min langsam in eiskalte Salzsäure (20%ig) gegossen. In der MRT – Anlage wurden 4 – Methylbenzaldehyd ( $c = 1 \text{ mol / L}$ ) und Nitromethan ( $c = 1 \text{ mol / L}$ ) in Methanol und Kaliumhydroxid ( $c = 1 \text{ mol / L}$ ) in Methanol zusammengeführt. Die Dosierung der Edukte im Verhältnis 1:1 erfolgte mit Spritzenpumpen (Nemesys, Cetoni) mit verschiedenen Volumenströmen bei Raumtemperatur ohne Kühlung. Die Temperatur, gemessen im vorgesehenen Temperaturkanal des Mischers (Kapitel 5.1.1), stieg während der Reaktion nicht über RT. Das Reaktionsgemisch (4 mL) wurde aus dem Verweiler in Salzsäure (20%ig; 2 mL;  $\text{pH} < 1$ ) geleitet, mit Ether extrahiert und die Ausbeuten mittels Gaschromatografie (GC) bestimmt. Wie in Abbildung 5-18 zu sehen, steigt die Ausbeute mit sinkendem Volumenstrom, konform mit der Aussage zur Mischgüte bei hohen Volumenströmen (Kapitel 5.2.1) für die Reaktoren. Während des Mischens in LTF – MS trüben sich die klaren Ausgangslösungen ein und vor dem Ausgang des Mischers entmischt sich die Reaktionslösung. Im Verweiler sind deutlich klare Segmente in regelmäßigen Abständen zu beobachten, umgeben von einer trüben Lösung. Im LTF – MX Reaktor entmischt sich die Reaktionslösung bereits in der Hälfte der Mischstrecke. Mit steigendem Volumenstrom wandert die Grenze der Entmischung zum Ende der Mischstrecke. Eine Ausnahme trat bei der niedrigsten Verweilzeit auf. Hier weist der Mischer LTF – MX einen Abfall der Ausbeute auf, weil die Entmischung bereits im ersten Viertel der Mischstrecke geschieht.



**Abbildung 5-18** Ausbeute 1-Methyl-4(2-nitrovinyl)-benzol in den Mixchern LTF - MX und LTF - MS (mit Verweilzeitstrecke LTF VL) in Abhängigkeit von der Verweilzeit

Die Analyse der Produkte erfolgt mittels Gaschromatografie:

- Varian GC 3900 mit Autosampler
- Injektor (*split/splitless*), Splitverhältnis: zu Beginn 10, nach 0,01 min aus, nach 1 min 100
- Ofenprogramm: Start 80 °C für 1 min, 20 °C / min auf 250 °C; 1 min halten; Gesamtzeit 10,5 min
- Säule: J+W Scientific HP5, 30 m, ID 0,32 mm, Film 0,25 µm
- konstanter Fluss 4 mL / min (Stickstoff)
- Detektor: FID 300 °C

Als Referenzsubstanzen für die GC - Analyse wurden die beiden Produkte H5 und H4 isoliert und mit  $^1\text{H}$  - NMR (200 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), GC - MS und Elementaranalyse charakterisiert.

Tabelle 5-3

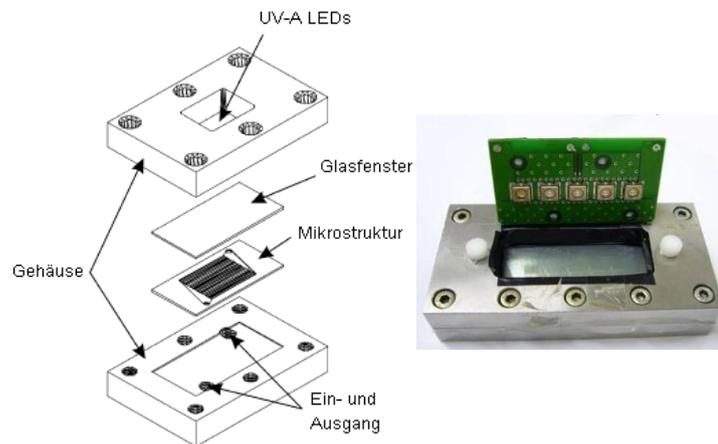
**Charakterisierung der Referenzsubstanzen für die GC - Analyse**

<b>Method</b>	<b>H4</b>	<b>H5</b>
<i>GC - MS (EI)</i>	m/z 163 $[\text{M}]^+$	m/z 181 $[\text{M}]^+$
$^1\text{H}$ - NMR ( $\delta$ in ppm)	2,35 s ( $\text{CH}_3$ ); 7,3 d (Ar-H); 7,5 d (Ar-H); 7,6 d (H); 8,0 d (H)	2,35 s ( $\text{CH}_3$ ); 2,8 s breit (OH); 4,55 m ( $\text{CH}_2$ ); 5,45 m (CH); 7,25 d (Ar-H); 7,35 d (Ar-H)
<i>Elementaranalyse</i>	k. A.	ber.: für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$ : C 59,66; H 6,12; N 7,73 gef.: C 59,62 %; H 6,24 %; N 7,72 %

## 5.3 Fotomikroreaktor für die heterogene Fotokatalyse

### 5.3.1 Entwicklung eines Fotomikroreaktors zum Selbstaufbau

Ausgangslage der Weiterentwicklung war die Ausarbeitung für Fotomikroreaktoren mit heterogenen Katalysatoren, welche von Gorges<sup>[7]</sup> erstmals angefertigt wurde. Die Ausarbeitung beschreibt eine Mikrostruktur, die in ein Gehäuse aus Edelstahl eingebracht wird (Abbildung 5-19). Das Gehäuse ermöglichte gleichzeitig die Realisierung der fluidischen Anschlüsse. Im Deckel des Gehäuses ist eine Aussparung für die Anbringung von Lichtquellen. Die Aussparungen zur Aufnahme der Mikrostruktur und im Deckel zur Bestrahlung sind gefräst. Im Deckel wurde rund um die Beleuchtungsaussparung ein O-Ring aus Gummi eingelegt. Die Mikrostruktur wird im Gehäuse platziert und dann zwischen Boden und Deckel verschraubt.



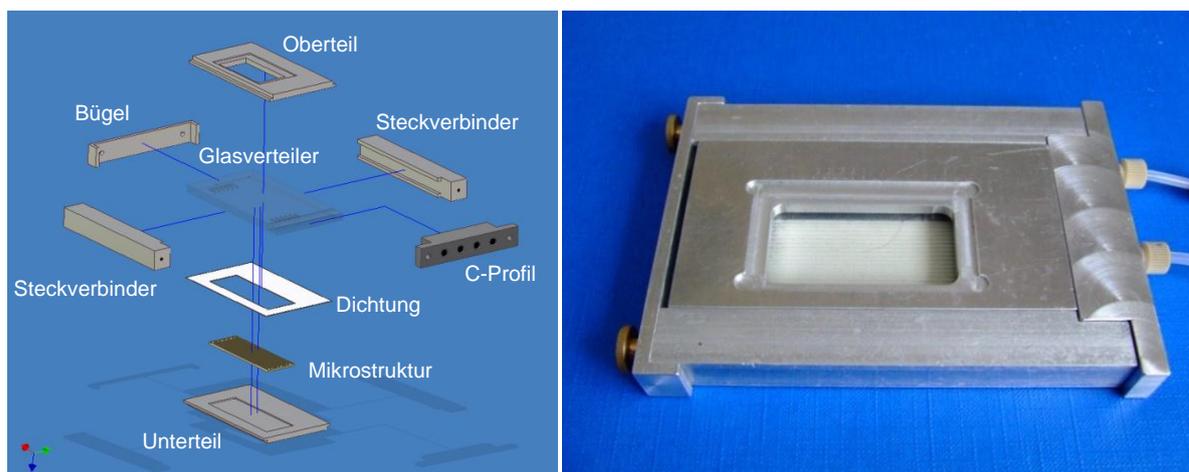
**Abbildung 5-19** links: schematischer Aufbau eines Fotomikroreaktors mit heterogenem Katalysator<sup>[7]</sup>; rechts : am ITUC für Forschungsarbeiten eingesetzter geschraubter Fotomikroreaktor A aus Edelstahl mit Lichtquelle (LED – Array II)

Der in Abbildung 5-19 rechts dargestellte Fotomikroreaktor A ist nach dem beschriebenen Konzept aufgebaut, besitzt aber einen Katalysator ohne Mikrostruktur. Der Mikromaßstab wird durch den Abstand von ca. 300 µm zwischen Glasfenster und Katalysator gegeben. Er weist einen sehr kurzen Strahlungsweg durch den Abstand auf. Der Katalysator besteht aus einem Titanblech (7,6 cm x 2,5 cm x 0,1 cm) mit SOLECTRO<sup>®</sup> - Titandioxid<sup>[6]</sup>. Die bestrahlte Fläche  $A_{O\lambda}$  beträgt 12,54 cm<sup>2</sup> (2,2 cm x 5,7 cm) und das bestrahlte Volumen  $V_\lambda$  ca. 0,4 mL. Daraus ergibt sich ein Oberflächen / Volumenverhältnis von ca. 3300 m<sup>-1</sup>. Die Gehäuseteile des Reaktors sind mit 10 Schrauben verbunden. Ein schneller Wechsel der Katalysatorplatte war dadurch erschwert. Die Dichtheit war nur durch eine zusätzliche Silikondichtung zwischen den Gehäuseteilen gegeben, welche keine genaue Einstellung des Abstands ermöglichte.

Aufbauend auf den Ergebnissen von Gorges<sup>[7]</sup> wurde ein Fotomikroreaktor - Konzept speziell für die Anwendung in der Forschung und in der Lehre an den Hochschulen entwickelt. Die Idee war, dass der Anwender, z. B. Studenten, aus einem Bausatz mit vorstrukturierten Plättchen und einem robusten Gehäuse den Fotomikroreaktor selbst aufbauen. Für die Umsetzung der Idee galten folgende Grundsätze:

- einfache Handhabung mit steckbarem Montageprinzip ohne Schrauben
- robustes Gehäuse
- widerstandsfähiger Katalysatorträger mit Mikrostruktur in Standardgröße
- freie Katalysatorwahl je nach Anwendung
- unkomplizierter und schneller Wechsel des Katalysatorträgers für Screenings
- standardisierte fluidische Anschlüsse

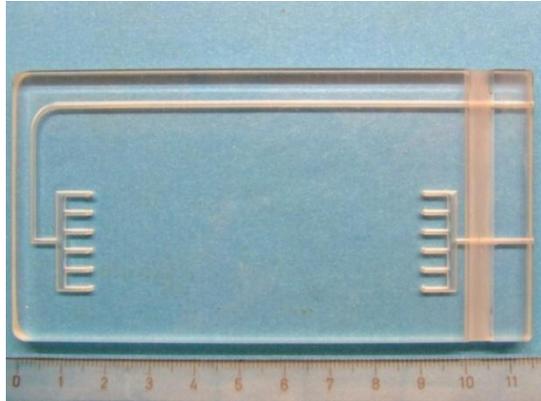
Der Fotomikroreaktor B (Abbildung 5-20) wurde aus steckbaren Einzelteilen und Verbindungen entworfen, der einfach in der Montage und Handhabung ist. Als kompatible Einheit zu dem entwickelten C-Profil-Steckanschluss (Kapitel 5.1.2) besitzt er standardisierte Anschlüsse aus der HPLC - Technik. Der Fotomikroreaktor besteht aus mehreren Einzelteilen, die ineinander gesteckt werden und somit Schrauben o. ä. als Verbinder entfallen. Durch das Stecksystem ist eine schnelle (De)Montage möglich. Der direkte Einblick in den Aufbau des Fotomikroreaktors und ein einfacher und schneller Wechsel des Katalysators werden damit ermöglicht.



**Abbildung 5-20** links: Detailzeichnung des steckbaren Fotomikroreaktors B; rechts: Foto im montierten Zustand

Kernstück ist ein Glasverteiler, welcher nach CAD - Zeichnungen (Anhang 8.2) bei der Firma Little Things Factory GmbH in Ilmenau gefertigt wurde und in Abbildung 5-21 zu sehen ist. Der Glasverteiler fügt sich in seinem Aufbau und Abmessungen in die in Kapitel 5.1.1 beschriebene Serie der Mikroreaktoren aus Glas ein. Er wird, wie schon erwähnt, über das

C-Profil fluidisch angeschlossen. Die Verteilung der Reaktionslösung auf den Katalysatorträger und anschließende Wiederaufnahme von diesem erfolgt über zwei kammförmigen Verteilerstrukturen, über die der Fluidstrom in sechs Einheiten geteilt wird.



**Abbildung 5-21** Glasverteiler für den steckbaren Fotomikroreaktor mit kammförmiger Verteilerstruktur

Glasverteiler und Katalysatorträger werden von einem robusten Gehäuse, welches in der universitätseigenen Werkstatt gefertigt wurde, bündig und dicht umschlossen. Die Einzelteile des Gehäuses, dargestellt in Abbildung 5-22, bestehen aus:

- a) einem Unterteil mit flächiger Silikondichtung, das zur Aufnahme des Katalysatorträgers dient
- b) einem Oberteil, die eine Aufnahme der Lichtquelle (Leuchtdioden) besitzt und
- c) den seitlichen Steckverbindern, die auf Ober- und Unterseite gesteckt werden und eine feste und dichte Verbindung gewährleisten.



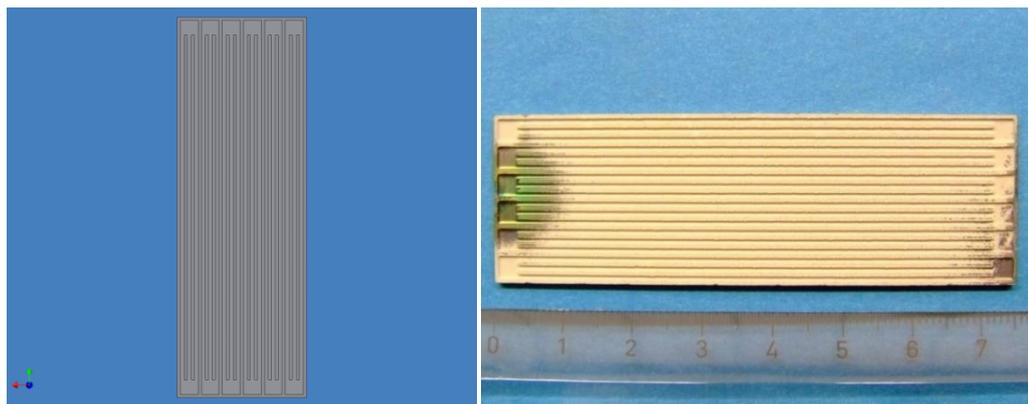
**Abbildung 5-22** Einzelteile des Gehäuses für den Fotomikroreaktor von links nach rechts: Unterseite mit Silikondichtung, Oberseite mit Fenster für Strahlungsquelle, seitlicher Steckverbinder

Durch das im Oberteil eingebrachte Fenster für die Lichtquelle (Kapitel 5.3.2), mit den Abmessungen von 5,0 cm x 2,5 cm und der daraus resultierenden Fläche von 12,5 cm<sup>2</sup>, tritt die Strahlung für die fotokatalytischen Reaktionen in den Reaktor ein. In dem Unterteil ist die Aussparung für den erforderlichen Katalysator eingebracht. Die katalytisch aktive Substanz (z. B. Titandioxid) ist auf einem Träger mit den Maßen eines Objektträgers von 7,5 cm Länge

und 2,5 cm Breite immobilisiert. Diese Abmessungen geben die Möglichkeit zur Variation des Katalysatorträgers auf der Basis von Objektträgern oder darauf aufbauenden bzw. abgeleiteten Trägern.

Die Dichtheit und Druckbeständigkeit von min. 1 bar wird durch eine flächige Silikondichtung gegeben. Die Silikondichtung überragte den eingelegten Katalysator um ca. 100  $\mu\text{m}$ . Beim Zusammenbau von Ober- und Unterteil mit den seitlichen Steckverbindern wird die Dichtung gepresst und der Glasverteiler liegt als Deckel auf dem Katalysator.

Der verwendete Katalysatorträger besteht aus chemikalienbeständigem Edelstahl V4A (Nirosta 4571 / 1.4571 Type 316 TI) und besitzt eine Mikrostruktur, die auf dem gesamten Träger eine Tiefe von 500  $\mu\text{m}$  aufweist. Sie besteht aus 18 Mikrokanälen, die parallel verlaufen. Jeder Kanal ist 6,8 cm lang und 800  $\mu\text{m}$  breit und ist von seinem Nachbarkanal durch einen 550  $\mu\text{m}$  breiten Steg getrennt. Am Anfang und am Ende des Trägers beginnen bzw. enden jeweils drei Kanäle in einem Reservoir von 3 mm Länge und 3,5 mm Breite. Diese Reservoirs bilden die Schnittstelle zum oben beschriebenen kammförmigen Glasverteiler. Der gesamte Träger ist von einem 630  $\mu\text{m}$  breitem Randsteg umgeben, der den Träger abschließt und den Übergang zum Unterteil des Reaktorgehäuses darstellt. Bei ähnlichen Randabmessungen wie bei Reaktor A, ist durch die Strukturierung die bestrahlte Fläche  $A_{0\lambda}$  mit 16,2  $\text{cm}^2$  größer, bei ungefähr gleichem bestrahlten Volumen  $V_{\lambda}$  mit 0,36  $\text{cm}^3$ . Daraus ergibt sich ein ca. 30 % größeres Oberflächen / Volumenverhältnis von 4500  $\text{m}^{-1}$ , als bei Reaktor A.



**Abbildung 5-23** Katalysatorträger für den Fotomikroreaktor *links* als CAD - Modell-Zeichnung und *rechts* als Bild

Die Realisierung der Strukturierung des Trägers erfolgte durch die direkte Weiterverarbeitung der angefertigten CAD - Daten (Anhang 8.2) bei der Firma Ätztechnik Herz GmbH & Co in Epfendorf. Der Träger ist als CAD - Modellzeichnung und als Foto (beschichtet mit  $\text{TiO}_2$ ) in Abbildung 5-23 dargestellt. Der Prozess der Strukturierung erfolgte durch eine kombinierte Ätz – Laser - Technik. Die Kanäle werden einseitig eingätzt und

anschließend die Außenkontur mit Präzisionslasern ausgeschnitten. Die untere Grenze dieser Fertigungstechnik liegt bei 500 µm x 500 µm.

Als katalytisch aktive Substanz wurde Titandioxid gewählt, welches mit dem im ITUC vorhandenen SOLECTRO®-Verfahren<sup>[6]</sup> auf den Träger aufgebracht wurde. Die Oxidschicht (Titandioxid) wird aus dem am ITUC verwendeten Standard - Elektrolyten E01 auf dem Träger anodisch abgeschieden (Anhang 8.4). Das Verfahren setzt elektrisch leitfähige Materialien aus Ventilmaterialien (*valve metals*), wie Aluminium und Titan oder auch Titancarbid oder Titannitrit, voraus. In diesem Fall wurde aus technischen Gründen Titancarbid verwendet. Die Aufbringung des Titancarbids erfolgte mit Hilfe des *PVD*-Verfahrens (*physical vapour deposition*) bei der Firma Techno - Coat Oberflächentechnik GmbH in Zittau. Die Schicht aus Titancarbid hat eine Dicke von 6,35 µm ± 0,8 µm. Der metallische Fleck auf der linken Seite des Trägers ist aus Gründen der Aufhängung bei der Beschichtung nicht mit Titancarbid beschichtet.

In Tabelle 5-4 sind alle wichtigen Eigenschaften des Fotomikroreaktors B mit den geforderten Eigenschaften bilanziert.

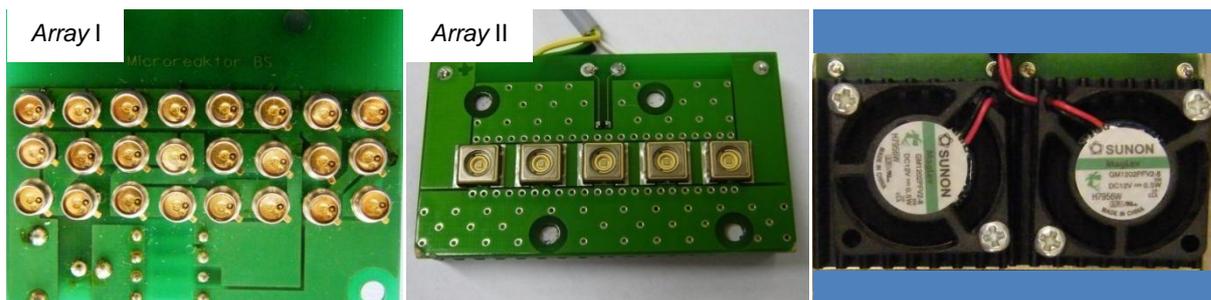
**Tabelle 5-4**

**Bilanz der geforderten und erreichten Eigenschaften des Fotomikroreaktors**

<b><i>geforderte Eigenschaften</i></b>	<b><i>erreichte Eigenschaften</i></b>
<i>steckbares Montageprinzip</i>	Aufbau aus gestapelten Einzelteilen, die mit zwei seitlichen Steckverbindern fixiert werden.
<i>robustes und dichtes Gehäuse</i>	Aluminiumgehäuse zur Ummantelung von Katalysator und Glasverteiler, Silikondichtung gewährleistet Dichtheit bis min. 1 bar
<i>standardisierte fluidische Anschlüsse</i>	Glasverteiler mit fluidischen Anschlüssen an einer Stirnseite, Verwendung des C – Profils und der Chromatografieanschlüsse wie bei den Glasmikroreaktoren
<i>Katalysatorträger mit Mikrostruktur in Standardgröße</i>	Verwendung von V4A – Edelstahl als Substrat mit geätzter Mikrostruktur (500 µm Tiefe) in Objektträger – Größe. Kleinere Strukturen sind technisch nicht möglich.
<i>freie Katalysatorwahl</i>	Der Katalysatorträger kann je nach Anwendung beschichtet werden.
<i>unkomplizierter und schneller Wechsel des Katalysatorträgers</i>	Der Katalysatorträger wird in eine passende Vertiefung eingelegt und vom Glasverteiler gedeckelt. Das Gehäuse öffnet und schließt sich mit wenigen Handgriffen in kurzer Zeit.

### 5.3.2 Einsatz von Leuchtdioden als Lichtquelle für die Fotokatalyse

Für die Experimente wurden als Strahlungsquelle zwei verschiedene Typen von Leuchtdioden (LED) verwendet, die auf einer Platine angeordnet ein LED-Array bilden (Abbildung 5-24). Array I besteht aus 24 Leuchtdioden des Typs Nichia NSHU550A und Array II aus 5 Leuchtdioden des Typs Nichia NCSU033A(T). Beide Arrays emittieren UV-A Strahlung. Die Größe der Arrays ist mit der Größe einer Streichholzschachtel vergleichbar (ca. 6,0 cm x 3,5 cm x 0,6 cm).



**Abbildung 5-24** links: LED-Array I mit 24 Leuchtdioden des Typs Nichia NSHU550A auf einer Platine; Mitte: LED-Array II mit 5 Leuchtdioden des Typs Nichia NCSU033A(T); rechts: aktive Kühlung mit Kühlrippen und Lüfter für Array II

Die wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Leuchtdioden liegt in der elektrischen Leistungsaufnahme und in den Werten der optischen Strahlung, wie aus Tabelle 5-5 ersichtlich wird. Die Stromversorgung erfolgt bei Array I über den direkten Anschluss eines Netzteils am Array. Die elektrischen Eingangswerte sind nicht veränderbar. Bei Array II ist der Eingangsstrom im Bereich von 100 bis 500 mA über ein Steuergerät (Innotas Elektronik GmbH Zittau) stufenlos variabel.

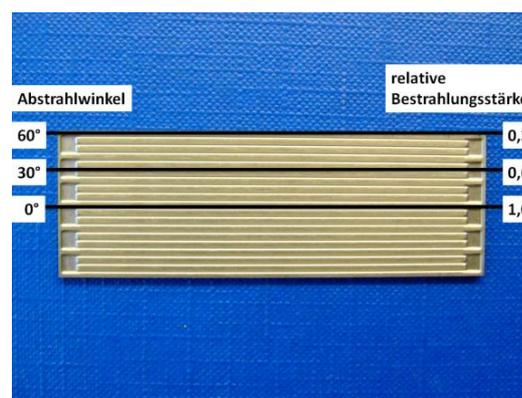
**Tabelle 5-5**

#### ausgewählte Technische Daten der verwendeten Leuchtdioden

Werte laut Datenblatt	Array I	Array II
	NSHU550A	NCSU033A(T)
Wellenlänge	375 nm	365 nm
max. Eingangsstrom	25 mA	700 mA
Eingangsspannung	4,0 V	4,4 V
optische Strahlung	max. 4,3 mW	max. 310 mW
Lebensdauer (mindestens)	500 h	500 h

Die zulässige Betriebstemperatur der Leuchtdioden beträgt -30 bis 85 °C für *Array I* bzw. -10 bis 85 °C für *Array II*. Die Strahlung ist von der Temperatur abhängig und besitzt ihr Optimum im Temperaturbereich von 20 bis 40 °C für *Array I* bzw. -10 bis 25 °C für *Array II*. Da sich die Leuchtdioden NCSU033A(T) während des Betriebs stark erwärmen, ist es notwendig, *Array II* aktiv zu kühlen. Das erfolgt mit Kühlrippen und Lüftern, welche auf der Gegenseite der Platine angebracht sind (Abbildung 5-24 rechts).

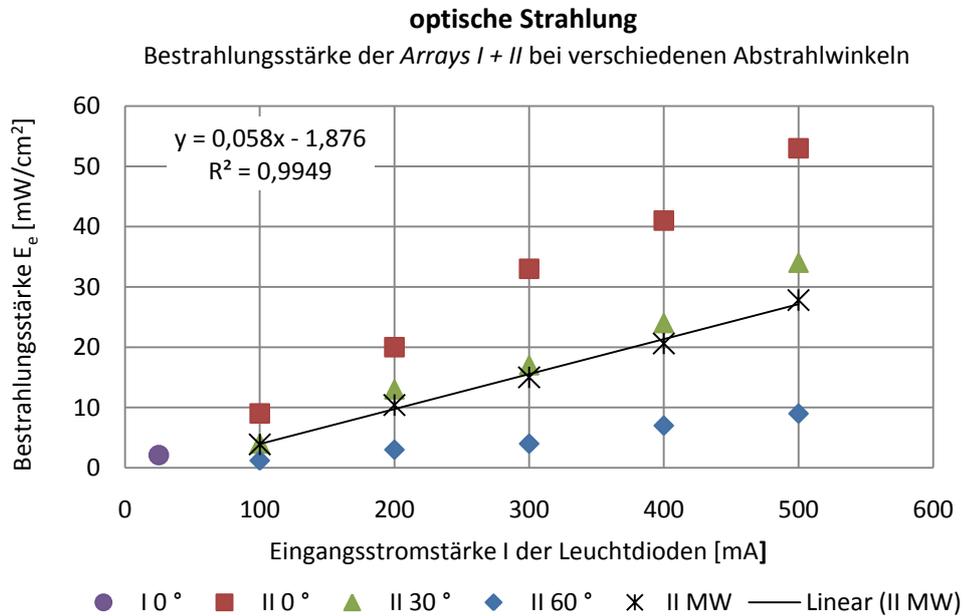
Die in Tabelle 5-5 aufgeführte optische Strahlung gilt für einen Abstrahlwinkel von 0 ° und verringert sich mit steigendem Abstrahlwinkel. Da die Leuchtdioden des *Array I* über die gesamte Fläche angeordnet sind, bezieht sich diese Aussage vor allem auf die in *Array II* linear angeordneten Leuchtdioden, die eine inhomogene Ausstrahlung der Katalysatorfläche bewirken. Bei einem Abstrahlwinkel von 0 ° wird die optische Strahlung mit 310 mW angegeben, bleibt bis 10 ° konstant, beträgt bei 60 ° nur noch die Hälfte des Ausgangswertes und ist bei 75 ° nicht mehr vorhanden (genauere technische Angaben im Anhang Seite 134). Der verwendete Katalysator des Fotomikroreaktors wird aus diesem Grund nicht homogen durch das *LED-Array II* bestrahlt, wie Messungen der Bestrahlungsstärke  $E_e$  verdeutlichen. Da es durch konstruktive Ausführungen nicht möglich ist, die Strahlungsleistung aus der elektrischen Leistungsaufnahme zu berechnen, wurde die Bestrahlungsstärke  $E_e$  beider *Arrays* unter experimentellen Bedingungen mit einem Messgerät (A.C. Peschel UVM-CP mit Messzelle UVM-PTFE) bestimmt. Die Bestimmung erfolgte auf festgelegten Linien, die analog den Abstrahlwinkeln auf der Katalysatorplatte verlaufen. Für *Array I* sind die Werte der Bestrahlungsstärke an allen Messpunkten konstant. Für *Array II* sind die zugehörigen Abstrahlwinkel und die relativen Bestrahlungsstärken in Abbildung 5-25 aufgezeichnet.



**Abbildung 5-25** Messlinien für die Bestrahlungsstärke  $E_e$  auf der Katalysatorplatte mit Abstrahlwinkel und der relativen Bestrahlungsstärke für das *Array II*

Im Gegensatz zum Datenblatt liegt unter experimentellen Bedingungen die relative Bestrahlungsstärke bei einem Abstrahlwinkel von 60 ° deutlich unter der Hälfte des Ausgangswertes. Hierfür sind Absorption, Streuung und Reflexion des Glases und des

experimentellen Aufbaus eine mögliche Ursache. Die absoluten Messwerte der Bestrahlungsstärke, bei verschiedenen Abstrahlwinkeln, für Array I und II am steckbaren Fotomikroreaktor sind in Abbildung 5-26 als Funktion des Eingangsstroms in einem Diagramm aufgetragen. Die Funktion der Mittelwerte ist Grundlage weiterer Berechnungen.



**Abbildung 5-26** Bestrahlungsstärke  $E_e$  in  $[W / m^2]$  als Funktion des Eingangsstroms für das Array I und II, gemessen für drei Abstrahlwinkel am steckbaren Fotomikroreaktor

Aus der ermittelten Bestrahlungsstärke  $E_e$  errechnet sich nach 5-4 bezogen auf die Fensterfläche  $A_\lambda$  des steckbaren Fotomikroreaktors (s. o.) die Strahlungsleistung  $I$ , angegeben in Milliwatt [mW]. Alle Werte sind im Vergleich in Tabelle 5-6 aufgeführt.

$$I = E_e A_\lambda \quad 5-4$$

**Tabelle 5-6**

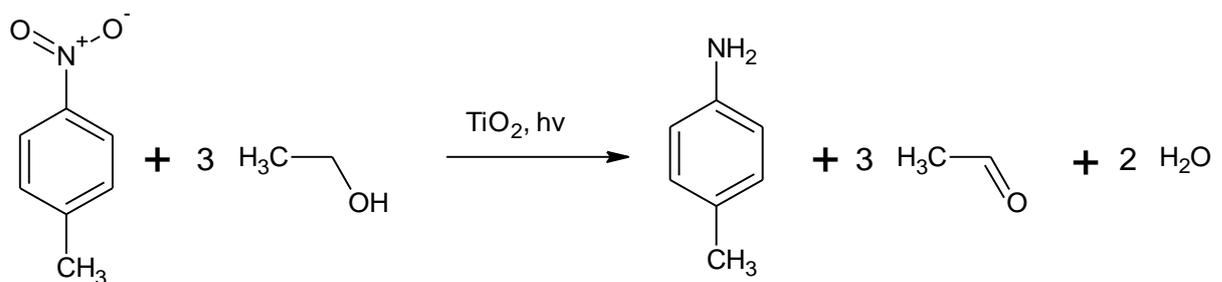
**Absolutwerte der optischen Strahlung für die Leuchtdioden am steckbaren Fotomikroreaktor B**

Array	Eingangsstrom $I_F$	Bestrahlungsstärke $E_e$	Strahlungsleistung $I$
I	25 mA	2,20 mW / cm <sup>2</sup>	27,6 mW
II	100 mA	3,90 mW / cm <sup>2</sup>	48 mW
II	300 mA	15,0 mW / cm <sup>2</sup>	175 mW
II	500 mA	27,8 mW / cm <sup>2</sup>	348 mW

## 5.4 Fotokatalysen an Titandioxid im Fotomikroreaktor

### 5.4.1 Fotokatalytische Reduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol

In dem beschriebenen steckbaren Fotomikroreaktor B wurde die heterogene fotokatalytische Reduktion einer aromatisch gebundenen Nitrogruppe untersucht. Auf die Bedeutung der Nitrogruppe in der organischen Synthese wurde bereits in Kapitel 4.3 ausführlich eingegangen. Da der Schwerpunkt des Experiments auf der Untersuchung des weiterentwickelten Reaktors lag, wurde eine bekannte Reaktion, die Reduktion von 4-Nitrotoluol (NT) zu 4-Aminotoluol (AT) ausgewählt. Die Entscheidung für diese Reaktion ist durch die leichte fotochemische Reduzierbarkeit der aromatischen Nitroverbindung, analog den aromatischen Carbonylverbindungen begründet. Zudem sind erste Erfahrungen der heterogenen fotokatalytischen Reduktion an  $\text{TiO}_2$  von 4-Nitrotoluol in einem Fotomikroreaktor in der Literatur beschrieben und können zum Vergleich herangezogen werden<sup>[144;179]</sup>.

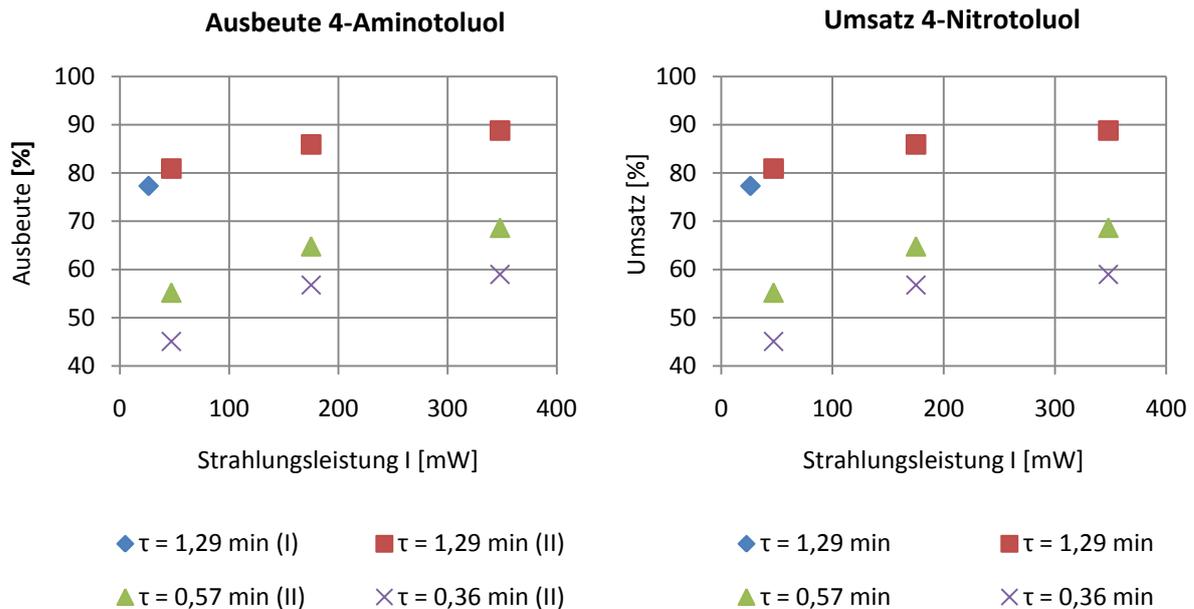


**Abbildung 5-27** Fotokatalytische Reduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol in ethanolischer Lösung

Die Bildung von 4-Aminotoluol mit der Konzentration  $c$  in Abhängigkeit der Parameter Verweilzeit  $\tau$  und Strahlungsleistung  $I$  soll bei Raumtemperatur untersucht werden. Für die Bewertung der Reduktion dienen stöchiometrische, reaktionstechnische und photonische Messgrößen. Die Ergebnisse werden mit denen des Fotomikroreaktors A mit unstrukturiertem Fotokatalysator verglichen.

Als stöchiometrische Ergebnisse aus den Messungen konnten Ausbeute, Umsatz und Selektivität bestimmt werden (Abbildung 5-28). Die Abhängigkeiten der Ausbeute von 4-Aminotoluol und des Umsatzes von 4-Nitrotoluol von den experimentellen Parametern hydrodynamische Verweilzeit  $\tau$  und Strahlungsleistung  $I$  sind in den Diagrammen in Abbildung 5-28 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Ausbeute und der Umsatz mit steigendem Strahlungsfluss und mit steigender Verweilzeit zunehmen. Ohne Bestrahlung ist kein Umsatz feststellbar. Die Selektivität liegt zwischen 88 % und 95 % bei allen durchgeführten Versuchen. Die besten Ergebnisse von 89 % Ausbeute und 94 % Umsatz liegen deutlich über dem angegebenen Literaturwert von 47 %<sup>[179]</sup>. Für die Realisierung

großer Ausbeuten und Umsätze bei der fotokatalytischen Reduktion sind hohe Strahlungsleistungen und große Verweilzeiten erforderlich. In Verbindung mit Anschaffungs- und Betriebskosten deuten hohe Strahlungsleistungen auf kostenintensivere Lichtquellen und einen höheren Energieverbrauch. Es ist hervorzuheben, dass mit *Array I*, welches mit geringerem Eingangsstrom betrieben wird und deutlich günstiger in der Anschaffung ist, ein vergleichbarer Wert bei analogem Strahlungsfluss erreicht wird.



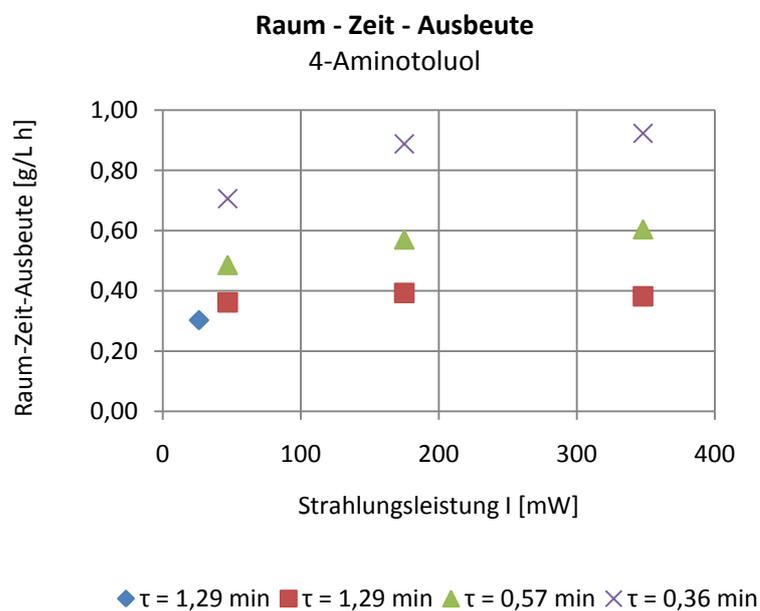
**Abbildung 5-28** Ausbeute und Umsatz der fotokatalytischen Reduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol in Abhängigkeit von Verweilzeit und Strahlungsleistung

Für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Fotomikroreaktoren oder Reaktorgeometrien wurde für die Reduktion von 4-Nitrotoluol eine reaktionstechnische Größe, die Raum – Zeit - Ausbeuten (RZA) bestimmt. Die RZA ist eine spezifische Produktleistung eines Reaktors die die pro Zeit und Volumen gebildete Produktmenge angibt. Die RZA entspricht dem Massenstrom  $\dot{m}$  an 4-Aminotoluol dividiert durch das Reaktorvolumen  $V_R$  und ist somit ein Maß für die Reaktorkapazität (Formel 5-5). Für die durchgeführte Reduktion ergibt sich der Massenstrom  $\dot{m}$  aus dem Produkt aus Konzentration  $c$  des gebildeten 4-Aminotoluols, dessen molarer Masse  $M$  und dem Volumenstrom  $\dot{V}$  des Experiments.

$$RZA = \frac{\dot{m}}{V_R} = \frac{c M \dot{V}}{V_R} = \frac{c M}{\tau} \left[ \frac{\text{g}}{\text{h L}} \right] \quad 5-5$$

In Abbildung 5-30 ist die ermittelte Raum – Zeit – Ausbeute (RZA) in Abhängigkeit vom Strahlungsfluss aufgetragen. Mit steigender Strahlungsleistung und sinkender Verweilzeit

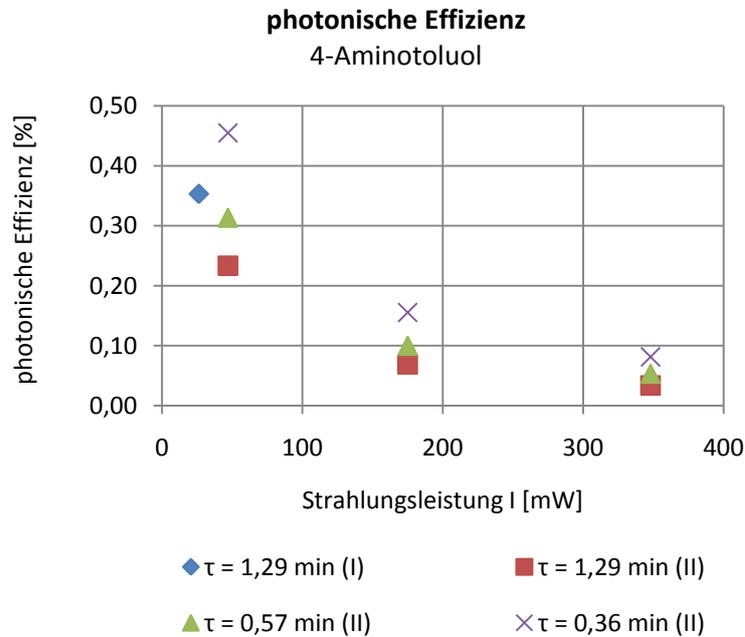
steigt die RZA an. Die beste RZA von 0,92 g / L h ergibt sich bei einer Verweilzeit von 0,36 min und einem Strahlungsfluss von 113 mW. Die Ausbeute unter den gegebenen Bedingungen beträgt 59 %. Die Verwendung von *Array I* führt durch die geringe Strahlungsleistung zur geringsten RZA im Vergleich mit *Array II*. Der Vergleich von stöchiometrischen und reaktionstechnischen Ergebnissen bei der Bewertung führt zu einem Konflikt der gegenläufigen Maxima von Ausbeute und RZA, in Bezug auf den Volumenstrom. Hohe Ausbeuten ergeben sich bei hohen Verweilzeiten, die mit der Senkung des Volumenstroms eingestellt werden. Ein geringer Volumenstrom verringert die spezifische Produktleistung des Reaktors, denn hohe RZA ergeben sich bei hohen Volumenströmen.



**Abbildung 5-29** Raum – Zeit – Ausbeute der fotokatalytischen Reduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol im steckbaren Fotomikroreaktor in Abhängigkeit von Verweilzeit und Strahlungsleistung

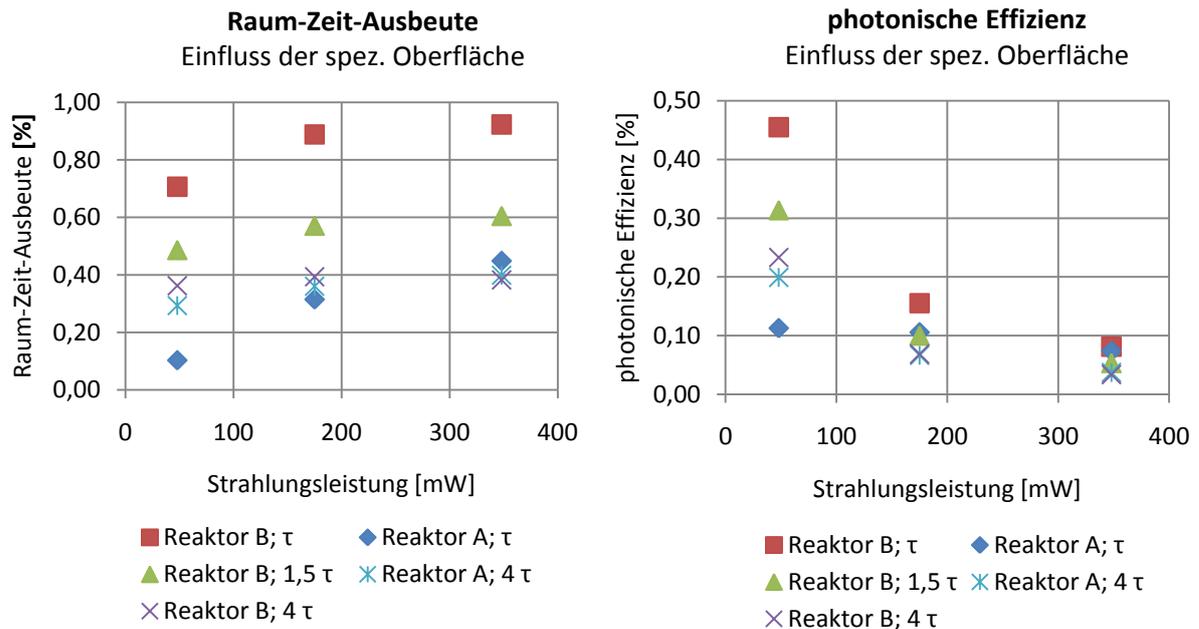
Zur Quantifizierung der Effizienz des fotokatalytischen Prozesses dient die photonische Effizienz  $\xi$ , als eine experimentelle Größe (Kapitel 4.1). Nach Formel 4-7 wird sie aus der Produktbildungsrate des 4-Aminotoluols und der absoluten Intensität des einfallenden monochromatischen Lichtes berechnet<sup>[145]</sup>. Die Analyse der photonischen Effizienz (Abbildung 5-30) der fotokatalytischen Reduktion zeigt eine Zunahme mit sinkendem Strahlungsleistung. Bei gleicher Strahlungsleistung steigt die photonische Effizienz mit sinkender Verweilzeit. Der höchste Wert beträgt 0,46 % für das *Array II*. Im Vergleich ergibt *Array I* bei gleicher Verweilzeit durch die geringe maximale Strahlungsleistung eine höhere photonische Effizienz. Das Ergebnis der Bewertung der photonischen Effizienz ist gegenläufig zu den oben durch geführten Betrachtungen. Das beste Ergebnis bei geringster

Strahlungsleistung und kleinster Verweilzeit entspricht der geringsten Ausbeute. Die Verringerung der Strahlungsleistung senkt auch die RZA. Ein Kompromiss, die Senkung der photonischen Effizienz durch Erhöhung der Verweilzeit bei gleichbleibender kleinster Strahlungsleistung steigert die Ausbeute.



**Abbildung 5-30** photonische Effizienz der fotokatalytischen Reduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol im steckbaren Fotomikroreaktor in Abhängigkeit von Verweilzeit und Strahlungsfluss

Die fotokatalytische Reduktion wurde zusätzlich im Fotomikroreaktor A mit einem Fotokatalysator ohne Mikrostruktur durchgeführt. Die Ergebnisse dienen dem Vergleich und für eine Aussage zur Auswirkung der Mikrostrukturierung. Als Vergleichsgrößen sollen Raum-Zeit-Ausbeute und photonische Effizienz benutzt werden. In Abbildung 5-31 ist der Vergleich in den Diagrammen dargestellt. Die dargestellten relativen Verweilzeiten sind auf die kleinste Verweilzeit normiert. Der Einfluss der Strukturierung des Fotokatalysators ist bei der Raum-Zeit-Ausbeute vor allem bei geringen Verweilzeiten, d. h. bei hohen Volumenströmen deutlich sichtbar. Die Ergebnisse mit der Bezeichnung Reaktor B;  $\tau$  und Reaktor A;  $\tau$  zeigen mit kleinster Verweilzeit einen signifikanten Unterschied. Je größer die Verweilzeit wird, umso unbedeutender wird der Einfluss der Strukturierung. Die photonische Effizienz zeigt einen deutlich höheren Wert für den strukturierten Katalysator bei geringem Strahlungsfluss. Auch hier schwindet der Einfluss der Strukturierung mit Zunahme der Verweilzeit. Mit zunehmendem Strahlungsfluss wird die photonische Effizienz von den Parametern Verweilzeit und Strukturierung entkoppelt.



**Abbildung 5-31** Vergleich der Raum-Zeit-Ausbeuten und der photonischen Effizienz zwischen Reaktor A und B

#### Experimentelle Daten zur fotokatalytischen Reduktion

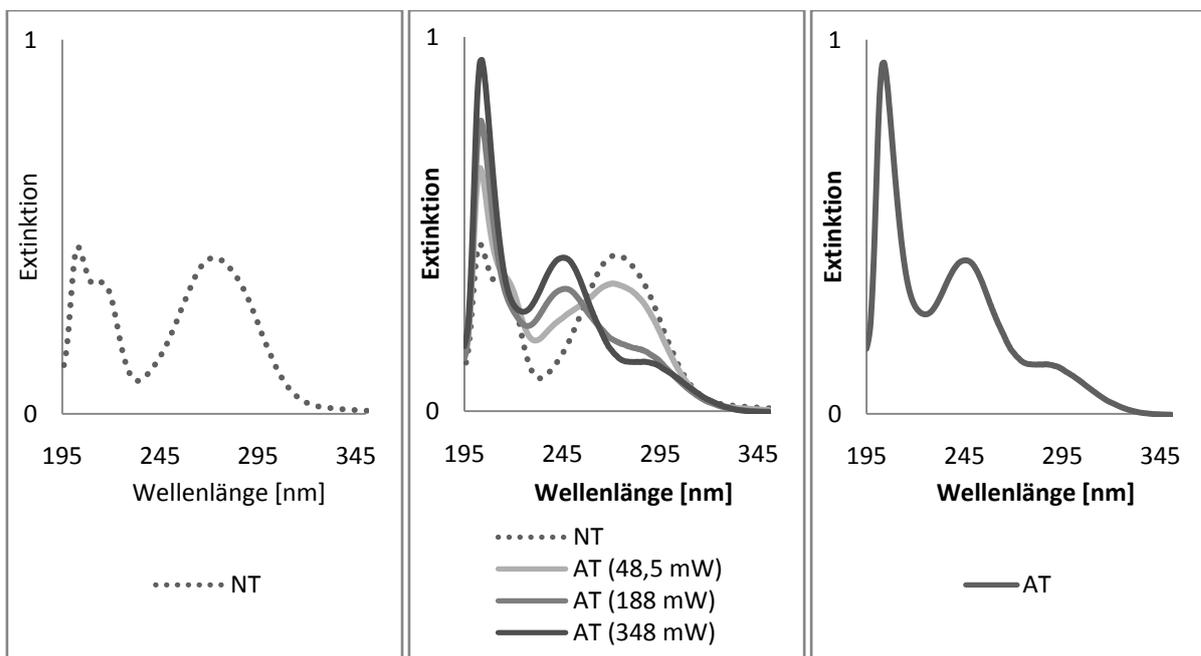
Für die Reaktion wurde sauerstofffreies, mit Argon gespültes Ethanol ( $w(\text{H}_2\text{O}) = 4\%$ ) verwendet. Die Dosiereinheit wurde vor der Befüllung sekuriert. Der experimentelle Aufbau incl. Reaktor wurde vor Verwendung mit Argon und sauerstofffreiem Ethanol gespült. Eine ethanolische Lösung des 4-Nitrotoluols ( $10^{-4} \text{ mol/l}$ ) wurde unter Argon aus dem Dosiergefäß (Kapitel 5.1.3) mit einer Spritzenpumpe (Nemesys, Cetoni; 1 Spritze ILS 10 mL) kontinuierlich mit konstanten Volumenströmen durch die Reaktoren A und B (Kapitel 5.3) befördert. Die Lösungen wurden dabei mit Array I und II (Kapitel 5.3.2) mit verschiedenen Strahlungsfluss bestrahlt.

Zur quantitativen Reaktionskontrolle wurden Proben am Ausgang des Reaktors für die Analyse mit HPLC vor und nach der Bestrahlung entnommen. Die HPLC - Chromatogramme wurden mit Referenzen von käuflich erworbenen 4-Nitrotoluol und 4-Aminotoluol verglichen. Die HPLC - Messung erfolgte an einer Anlage bestehend aus einem Detektor Gynkotek UVD 340 ( $\lambda = 210 \text{ nm}$ ), einer Pumpe M 480G, einem Autosampler Jasco 851-AS, einem Säulenofen Spark Holland ( $40^\circ\text{C}$ ) und einer Säule Lichrospher 100 RP-18  $250 \times 4,6 \text{ mm}$ . Gesteuert wurde die Anlage über eine Dionex Chromeleon Software. Die chromatografische Trennung erfolgte mit einer Gradienten – Methode:

- Eluent A: Methanol (J.T. Baker oder Acros, HPLC gradient grade),

- Eluent B: Phosphatpuffer (0,132 g Diamoniumhydrogenphosphat / L; 2,042 g Kaliumdihydrogenphosphat / L; Wasser (Millipore); mit Phosphorsäure pH - Wert 5,9 einstellen),
- Flussrate 0,8 mL / min,
- Start mit Eluentenverhältnis A / B von 15 / 85 für 5 min,
- in 5,5 min auf 100 / 0 und für 2 min konstant halten,
- in 5 min auf Ausgangsverhältnis zurück und 8,5 min konstant bis Ende halten,
- Laufzeit: 26 min.

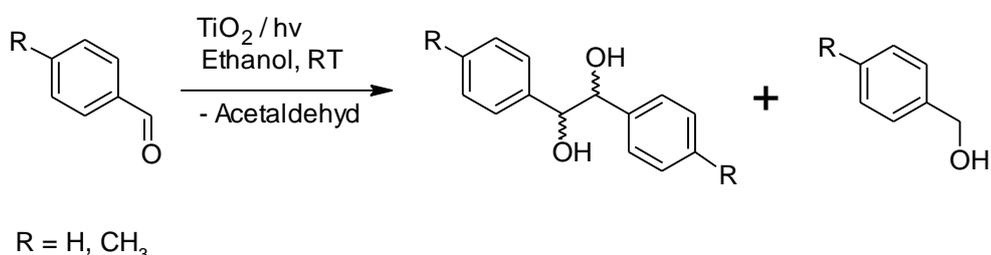
Die laufende Reaktionskontrolle und qualitative Analyse erfolgte mittels UV / VIS – Absorptionsspektroskopie. Die UV / VIS – Spektren der verwendeten Eduktlösung, der erhaltenen Produktlösung und des Reaktionsverlaufs in Abhängigkeit der Strahlungsleistung sind in Abbildung 5-32 dargestellt. Das Absorptionsmaximum für 4-Nitrotoluol liegt bei 275 nm (links) und für 4-Aminotoluol bei 235 nm (rechts). Der Reaktionsverlauf, dargestellt in der Mitte, zeigt die Abnahme der Absorptionsbande des Edukts und die Absorptionsbandenzunahme des Produkts mit steigender Strahlungsintensität. Damit lässt sich der Verlauf der Reaktion kontrollieren.



**Abbildung 5-32** UV / VIS – Spektren; *links*: Eduktlösung; *Mitte*: Reaktionsverlauf; *rechts*: Produktlösung

#### 5.4.2 Fotokatalytische Kopplung von aromatischen Aldehyden – Pinakolkopplung

Im Folgenden wird erstmals die fotokatalytische reduktive Kopplung (Pinakolkopplung) im Fotomikroreaktor von Benzaldehyd und 4-Methylbenzaldehyd zu den entsprechenden 1,2-Diolen an SOLECTRO® - Titandioxid gezeigt. Bei der fotokatalytischen Reduktion von Benzaldehyd zu Benzylalkohol an suspendierten Titandioxid im diskontinuierlichen Versuch ist das Diol als Nebenprodukt beschrieben<sup>[188]</sup>. Matsushita beschreibt diese fotokatalytische Reduktion im Fotomikroreaktor ohne die Bildung des Diols<sup>[189;190]</sup>. Bei der Pinakolkopplung erfolgt eine Ein - Elektronen – Reduktion am aromatischen Carbonyl – Kohlenstoffatom. Die gebildeten Ketylradikale gehen eine C-C-Kopplung ein. Die Protonierung des entstandenen Alkoholats führt zum 1,2 diaryl-1,2-ethandiol (Abbildung 5-33). Das Ethanol wird zu Acetaldehyd oxidiert. Die Reaktionskontrolle erfolgte mit HPLC und <sup>1</sup>H – NMR.



**Abbildung 5-33** Reaktionsgleichung der fotokatalytische reduktive Kopplung von aromatischen Aldehyden

Aus den Ergebnisse der HPLC – Analysen wurden Ausbeuten, Raum – Zeit – Ausbeuten und photonische Effizienzen nach verschiedenen Bestrahlungszeiten bestimmt (Tabelle 5-7). Die Bildung der Produkte bei Bestrahlung ohne TiO<sub>2</sub> war gering (0.8 % Ausbeute 1,2-Diphenyl-ethan-1,2-diol). Die höchste Ausbeute wird bei der größten Bestrahlungszeit erhalten. Es ist aber zu erkennen, dass die Ergebnisse vom Volumenstrom abhängig sind. Bei vergleichbaren Bestrahlungszeiten werden höhere Ausbeuten bei geringen Volumenströmen, d. h. bei größeren Verweilzeiten erhalten. Auch die Raum – Zeit – Ausbeuten und die photonischen Effizienzen profitieren von einer höheren Verweilzeit. Die im Vergleich höhere Ausbeute an 1,2-Di(4-methylphenyl)-ethan-1,2-diol kann durch den elektronenschiebenden Einfluss der Methylgruppe in *para* – Stellung beschrieben werden. Die Reduktion von 4-Chlorbenzaldehyd, mit verringerter Elektronendichte im aromatischen Ring, zeigt keine Kopplung, sondern die Bildung des Acetals. Die Bestrahlung von 4 - Hydroxybenzaldehyd zeigt keine Reaktion.

Im oben beschriebenen Experiment mit einer Aldehydkonzentration von  $3 \cdot 10^{-3}$  mol / L war das Kopplungsprodukt als Hauptprodukt und Benzylalkohol als Nebenprodukt zu beobachten. Im Vergleich mit der Literatur lässt sich eine Abhängigkeit von der Eduktkonzentration feststellen. Li und Matsushita zeigten mit der gleichen Reaktion, dass

eine Zwei-Elektronenreduktion zum entsprechenden Benzylalkohol führt, bei Verwendung geringer konzentrierter Eduktlösungen<sup>[191;192]</sup>. Li verwendete Aldehyd mit einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-3}$  mol / L im diskontinuierlichen Reaktor und beschrieb das gekoppelte Produkt als Nebenprodukt. Matsushita bestrahlte Lösungen mit einer Konzentration von  $10^{-4}$  mol / L in einem Fotomikroreaktor und stellte kein Kopplungsprodukt fest. Es ist anzumerken, dass das in der Literatur beschriebene Titandioxid (Degussa P25) einen höheren Anatasanteil besitzt als SOLECTRO® - TiO<sub>2</sub>. Aus diesem Grund ist die Benzylalkoholbildung in Tabelle 5-7 zusätzlich mit aufgeführt.

**Tabelle 5-7**  
**Ergebnisse der fotokatalytischen Reduktion**

Produkt	Volumenstrom [mL / min]	Bestrahlungs- zeit [min]	Ausbeute [%]	Raum Zeit Ausbeute [g / l h]	photonische Effizienz [%]
1,2-Diphenyl- ethan-1,2-diol	0,28	1,6	4.8	3,8	0,57
	1,0	0,6	1.6	1,6	0,23
	1,0	1,2	2.0	1,1	0,13
	1,0	28,0	5.3	0,2	0,04
1,2-Di(4- mehtylphenyl)- ethan-1,2-diol	0,28	2,3	7.2	4,6	0,60
	1,0	1,2	1.6	0,9	0,12
	1,0	4,7	6.9	1,0	0,13
	1,0	28,0	16.9	0,4	0,05
Benzylalkohol	0,28	1,6	0,6	0,24	0,07
	1,0	0,6	0.2	0.2	0.06
	1,0	1,2	0.3	0.2	0.05
	1,0	28	0,9	0,02	0,01

Die eingeeingte Reaktionslösung wurde mit <sup>1</sup>H - und <sup>13</sup>C – NMR (Bruker AC200 (200 MHz) Spektrometer in CDCl<sub>3</sub>) analysiert und mit NMR - Signale aus der Literatur<sup>[193]</sup> (gemessen in CDCl<sub>3</sub>) verglichen (Tabelle 5-8 und Tabelle 5-9). Als Produkte konnten die meso und d,l - Diastereomere und auch der Benzylalkohol durch Vergleich mit kommerziell erhältlichen Referenzproben (meso - 1,2 - (Diphenyl) ethan - 1,2 - diol) charakterisiert werden.

#### Experimentelle Daten

Für die Reaktion wurde sauerstoffreies, mit Argon gespültes Ethanol (w (H<sub>2</sub>O) = 4 %) verwendet. Die Dosiereinheit wurde vor der Befüllung sekuriert und der experimentelle Aufbau incl. Reaktor vor Verwendung mit Argon und sauerstofffreiem Ethanol gespült. Die Förderung der ethanolische Lösung des Aldehyds ( $3,3 \cdot 10^{-3}$  mol / l) und 4-Xylol ( $3,3 \cdot 10^{-3}$  mol / l) als interner Standard unter Argon aus dem Dosiergefäß (Kapitel 5.1.3) durch den Reaktor A (Kapitel 5.3) erfolgte mit einer Spritzenpumpe (Nemesys, Cetoni; 2 Spritzen

ILS 10 mL) kontinuierlich im Kreis mit konstanten Volumenströmen (0,28 mL / min, 1,0 mL / min). Zur Bestrahlung des Reaktor A kam Array II ( $I_F = 500$  mA; Kapitel 5.3.2) zum Einsatz. Es wurden Proben für die Analyse mit HPLC und NMR zu Beginn nach 30, 60 und 1440 min entnommen. Die HPLC - Chromatogramme wurden mit Referenzen von käuflich erworbenen meso - 1,2 - (Diphenyl) ethan - 1,2 - diol und Benzylalkohol verglichen. Die HPLC - Messung erfolgte an der Anlage wie in Kapitel 5.4.1 beschrieben. Der verwendete Eluent A besteht aus Methanol (J.T. Baker oder Acros, HPLC *gradient grade*) und Eluent B aus Wasser (*Millipore*). Die chromatografische Trennung erfolgte mit einer Gradienten – Methode bei einer Flussrate von 0,8 mL / min. Start mit Eluentenverhältnis A / B von 15 / 85 für 5 min. Veränderung des Verhältnisses auf 100 / 0 innerhalb von 20 min und für 5 min konstant halten. In 5 min auf Ausgangsverhältnis zurückgehen und 3 min konstant bis zum Ende halten. Die Methode hat eine Laufzeit von 37,5 min.

Tabelle 5-8

## NMR Daten 1,2-Diphenyl-ethan-1,2-diol

<b>1H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)-Messung:</b>	<b>Literatur (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)<sup>[193]</sup></b>
$\delta = 2,73$ ppm (breit) 2H, OH	$\delta = 2,85$ ppm (breit) 2H, OH
$\delta = 4,672; 4,653; 4,635$ ppm (s) d,l, 2H, CH (Methin)	$\delta = 4,67$ ppm (s) d,l, 2H, CH (Methin)
$\delta = 4,807$ ppm (s) meso, 2H, CH	$\delta = 4,8$ ppm (s) meso, 2H, CH
$\delta = 7,013 - 7,393$ (m)	$\delta = 7,09 - 7,31$ ppm 10H, Phenyl
<b><sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)-Messung</b>	<b>Literatur (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)</b>
$\delta = 78,035; 79,071; 126,391; 128,554; 139,773; 139,891$ ppm	$\delta = 78,12; 79,21; 127,08; 127,22; 128,03; 128,19; 128,24; 128,32; 139,87; 139,98$ ppm

Tabelle 5-9

## NMR Daten 1,2-Di(4-mehtylphenyl)-ethan-1,2-diol

<b>1H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)-Messung:</b>	<b>Literatur (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)<sup>[193]</sup></b>
$\delta = 2,167 - 2,384$ ppm (m) 6H Methyl	$\delta = 2,25$ ppm (s); $\delta = 2,26$ ppm (s) d,l bzw. meso 6H Methyl
$\delta = 4,542; 4,563$ ppm (s)	$\delta = 4,6$ ppm (s) d,l, 2H, CH (Methin)
$\delta = 4,699$ ppm (s)	$\delta = 4,7$ ppm (s) meso, 2H, CH
$\delta = 6,949 - 7,393$ (m)	$\delta = 6,97 - 7,14$ ppm (m) 8H, Phenyl
<b><sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)-Messung</b>	<b>Literatur (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)</b>
$\delta = 20,98; 24,487; 78,649; 79,138; 126,260 - 130,388; 136,999 - 139,010$ ppm	$\delta = 21,28; 21,31; 78,13; 78,90; 127,01; 127,19; 128,92; 129,08; 137,12; 137,16; 137,55; 137,86$ ppm

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, verschiedene mikroreaktionstechnische Module aus Borosilikat - Glas (Duran Laborglas) für die Anwendung im Labor zu entwickeln. Die Module sind thermisch stabil und inert gegenüber den meisten organischen Lösungsmitteln. Durch die optische Transparenz ist die direkte Beobachtung der Vorgänge in den Mikrokanälen möglich. Als Kanalgeometrie sind in den Modulen die bewährten Mischerstrukturen vom Typ - X (*fishbone*), Typ - S (Schikane) und Typ - KOE (Kanal ohne Einbauten) integriert. Die Kanäle aller Module haben näherungsweise einen runden Querschnitt mit einem Durchmesser von  $d = 1 \text{ mm}$ .

Zu den Modulen zählen zwei Mikroreaktoren und zwei Verweilzeitstrecken mit den Abmessungen  $11 \text{ cm} \times 6 \text{ cm} \times 0,6 \text{ cm}$ . Diese Maße ermöglichen eine leichte Handhabung und die Materialstärke von  $6 \text{ mm}$  verringert das Bruchrisiko bei der Anwendung. Die beschriebenen mikroreaktionstechnischen Module besitzen die fluidischen Ein- und Ausgänge jeweils auf einer Stirnseite. Für die fluidische Verbindung und die Fixierung der Mikroreaktoren aus Glas in einem experimentellen Aufbau wurde eine Anschlussschiene (C-Profil) entwickelt. Hervorzuheben ist die einfache Installation bzw. Montage durch Aufschieben des C - Profils über eine Nut am Mikroreaktor. Die fluidischen Kontakte wurden mit Standardanschlüssen aus der Chromatografie vorgenommen. Zusätzlich gibt das C-Profil die Möglichkeit zur Verbindung der Module zu einer Syntheseinheit und die Integration in einen experimentellen Aufbau durch Befestigung mit üblichem Stativmaterial. Damit fügen sich die Module im chemischen Labor als alternative Reaktionsgeräte ein.

Ein weiterer Schritt war die Erzeugung eines Volumenstromes für die kontinuierliche Prozessführung. Zu diesem Zweck wurde eine einfache und kostengünstige Dosiereinheit aus handelsüblichen Laborgeräten entworfen, die als Triebkraft die Schwerkraft nutzt. Mit der Dosiereinheit wurden Volumenströme bis  $5 \text{ mL} / \text{min}$  erreicht. Bei der Anwendung reduziert sich der Volumenstrom aufgrund der Abnahme des hydrodynamischen Drucks mit dem Füllstand geringfügig.

Zur Charakterisierung der aufgebauten mikroreaktionstechnischen Syntheseinheiten wurde die Mischgüte qualitativ bestimmt (Landoltreaktion) sowie eine stark exotherme Reaktion (Hydrolyse von Essigsäurechlorid) und eine Synthese zur Bindungsknüpfung (Nitroaldolreaktion) durchgeführt. Die Vorschriften der Versuche werden für die Verwendung in der Lehre im „Neuen organisch-chemischen Grundpraktikum“ (NOP) frei verfügbar publiziert.

Anhand der Landolt – Reaktion konnte durch den Farbumschlag der Reaktionsverlauf in den Kanälen visualisiert und die Mischgüte qualitativ bestimmt werden. Es zeigte sich, dass die Mischgüte vom Volumenstrom abhängt und mit diesem steigt. Außerdem war zu verzeichnen, dass der Mischer mit der Struktur Typ – X bei niedrigen Volumenströmen besser mischt als der Mischer mit der Struktur Typ – S. Ein Problem stellen Gasblasen dar, die sich in den Kanälen, vor allem in der Struktur Typ – X festsetzen und die Strömung und die Mischgüte beeinflussen.

Für die Handhabung einer exothermen Reaktion wurde die Hydrolyse von Essigsäurechlorid gewählt. Essigsäurechlorid und Wasser wurden kontinuierlich in gleichen Verhältnissen gemischt und die Temperaturen der Reaktionslösung am Ausgang des Mixers und des Verweilers ausgewertet. Für die Temperierung der Module wurde die Kühlung mit Luft, mit einem herkömmlichen Eisbad und mit Peltierelementen untersucht. Alle drei Methoden eigneten sich zur Temperaturkontrolle. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Kühlung und der Volumenstrom einen Einfluss auf den Temperaturverlauf in der Syntheseeinheit haben.

Mit der Nitroaldolreaktion wurde die Überführung einer eisgekühlten diskontinuierlichen Synthese in eine kontinuierliche Synthese bei Raumtemperatur gezeigt. In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen konnten verschiedene Ergebnisse erzielt werden. Bei Verwendung selektiver Basen für den Katalysezyklus und schwacher Säuren für den Abbruch der Reaktion wurde die Bildung des Alkohols bevorzugt. Mit Steigerung der Konzentration der Ausgangsstoffe und der Base sowie bei Temperaturerhöhung stiegen die Ausbeuten an. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass beim Einsatz alkalischer Basen und konzentrierter Säure das kondensierte Produkt erhalten wird.

Der zweite Teil der Arbeit befasste sich mit der Weiterentwicklung des Fotomikroreaktors für die heterogene Fotokatalyse an Titandioxid. Im Gegensatz zu den bisher verschraubten Reaktoren konnte ein steckbares Verbindungsprinzip entwickelt werden. Aufbauend auf dem C - Profil und den standardisierten fluidischen Verbindungen wurde ein Glasverteiler für den Fotomikroreaktor entwickelt, der die Reaktionslösung gleichmäßig auf dem Katalysator verteilt. Eine Unterseite zur Aufnahme des Katalysators und eine Oberseite zur Aufnahme der Leuchtdioden als Lichtquelle werden an den Glasverteiler angelegt und mit seitlichen Steckverbindern zu einem robusten Gehäuse verbunden. Eine flächige Silikondichtung sorgt für eine flüssigkeitsdichte Verbindung der Einzelteile. Für den Katalysatorträger aus robustem und chemikalienbeständigem V4A – Edelstahl wurde eine Mikrostruktur entworfen, die in den Edelstahl eingeätzt ist. Die Beschichtung der Mikrostruktur erfolgte erst mit Titancarbid und anschließend mit haftfestem Titandioxid nach dem SOLECTRO<sup>®</sup> Verfahren.

Dieser Reaktor konnte ausführlich anhand der fotokatalytischen Reduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol charakterisiert werden. Für diese anaerobe Fotokatalyse zeigte sich die beschriebene Dosiereinheit für den Aufbau einer Syntheseapparatur unter Schutzgas als sehr zweckmäßig. Für die Messungen wurde der Reaktor im kontinuierlichen Durchflussbetrieb gefahren. Die erhaltenen Ausbeuten sind höher als die Vergleichswerte der Literatur. Weiterhin wurden photonische Effizienzen zur Bewertung der Fotokatalyse und Raum – Zeit – Ausbeuten für die Bewertung der Produktivität des Reaktors bestimmt. Unter den gegebenen Voraussetzungen zeigt sich eine gegenläufige Tendenz beim Vergleich der berechneten Werte in Abhängigkeit von Strahlungsleistung und Verweilzeit. Zusammenfassend wurde festgestellt, dass sich die Ausbeute und die Raum – Zeit – Ausbeute proportional der Strahlungsleistung und die photonische Effizienz und die Raum – Zeit – Ausbeute proportional zum Volumenstrom verhalten. Der Einfluss der Strukturierung wurde, im Vergleich mit einem unstrukturierten Fotomikroreaktor, getestet. Im Gegensatz zum unstrukturierten Fotokatalysator zeigen sich höhere Raum – Zeit – Ausbeuten bei geringen Verweilzeiten und höhere photonische Effizienzen bei geringeren Strahlungsleistungen. Damit kann eine Steigerung der Produktivität durch die Mikrostrukturierung festgestellt werden.

Des Weiteren wurde erstmals die fotokatalytische reduktive Kopplung (Pinakolkopplung) im Fotomikroreaktor von Benzaldehyd und 4-Methylbenzaldehyd zu den entsprechenden 1,2-Diolen an SOLECTRO<sup>®</sup> - Titandioxid gezeigt. Es besteht eine Abhängigkeit zur Ausgangskonzentration der Edukte. Bei geringen Ausgangskonzentrationen wurden nach Literaturangaben nur die entsprechenden Alkohole ohne Kopplung gebildet. Die höchste Ausbeute wird bei der größten Bestrahlungszeit erhalten. Es ist aber zu erkennen, dass die Ergebnisse vom Volumenstrom abhängig sind. Bei vergleichbaren Bestrahlungszeiten werden höhere Ausbeuten bei geringen Volumenströmen, d. h. bei größeren Verweilzeiten, erhalten. Im Gegensatz zur Reduktion von 4-Nitrotoluol wurde hier die Reaktionslösung im Kreislauf gefahren.

Allgemein kann gesagt werden, dass noch Forschungsbedarf bei der Anpassung vieler Reaktionen und Synthesewege an die Mikroreaktionstechnik besteht. In der Zukunft wird die Fotokatalyse in Mikroreaktoren ein interessantes Forschungsgebiet erschließen. Der gezielte Einsatz der mikroreaktionstechnischen Module an den Hochschulen in der Forschung und im Praktikum kann zur Deckung des Forschungsbedarfs beitragen. Ein anschließender Forschungstransfer der neuen Techniken und die Einführung in die mittelständische Industrie können zu einer erforderlichen Verbesserung der Effizienzen chemischer Prozesse führen und zur Ressourcenschonung und Abfallvermeidung beitragen.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1.] Mikrosysteme - Rahmenprogramm der Förderung 2004 - 2009, Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Bonn, 2004
- [2.] D. M. Roberge, B. Zimmermann, F. Rainone, M. Gottsponer, M. Eyholzer, N. Kockmann, *Organic Process Research & Development* **2008**, 12 905-910.
- [3.] Trendreport MST 2020 "Innovative Ideen rund um die Mikrosystemtechnik", Prognos AG, Basel, Berlin, Bremen, Brüssel, Düsseldorf, 2006
- [4.] Micro Reaction Technologies "Microtechnologies for chemical process intensification", Yole Developpement, Lyon, 2007
- [5.] V. Hessel, D. Kralisch, U. Krttschil, *Energy & Environmental Science* **2008**, 1 467-478.
- [6.] S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, *Thin Solid Films* **2004**, 450 276-281.
- [7.] R. Gorges, S. Meyer, G. Kreisel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2004**, 167 95-99.
- [8.] in *Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis*(Ed.: T. Wirth), Wiley-VCH, Weinheim **2009**, p. pp. 59-210.
- [9.] Lilienfeld, E. J.US19260140363 19261008[US1745175 (A)]. 28-1-1930. USA.  
Ref Type: Patent
- [10.] Matare, H. F. and Welker, H.FR1010427 19480813[FR1010427 (A)]. 11-6-1952.  
Frankreich.  
Ref Type: Patent
- [11.] F. Völklein, K. P. Zeyer, *Praxiswissen Mikrosystemtechnik*, 2 ed. Vieweg, Wiesbaden **2006**.
- [12.] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Moebius, T. Richter, K. Russow, *DECHEMA Monographien* **1996**, 132 1-28.
- [13.] V. Hessel, H. Lowe, *Chemie Ingenieur Technik* **2002**, 74 17-30.
- [14.] V. Hessel, S. Hardt, H. Lowe, *Chemical micro process engineering-fundamentals, modelling and reactions*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [15.] V. Hessel, P. Angeli, A. Gavriilidis, H. Lowe, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 44 9750-9769.
- [16.] V. Hessel, C. Hofmann, P. Lob, J. Lohndorf, H. Lowe, A. Ziogas, *Organic Process Research & Development* **2005**, 9 479-489.
- [17.] K. F. Jensen, *Chem.Eng.Sci.* **2001**, 56 293-303.
- [18.] P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, B. H. Warrington, P. Watts, S. Y. F. Wong, X. L. Zhang, *Tetrahedron* **2002**, 58 4735-4757.

- [19.] S. J. Haswell, P. Watts, *Green Chemistry* **2003**, 5 240-249.
- [20.] K. Jaehnisch, V. Hessel, H. Loewe, M. Baerns, *Angewandte Chemie, International Edition* **2004**, 43 406-446.
- [21.] G. Kolb, V. Hessel, *Chemical Engineering Journal* **2004**, 98 1-38.
- [22.] H. Pennemann, P. Watts, S. J. Haswell, V. Hessel, H. Lowe, *Organic Process Research & Development* **2004**, 8 422-439.
- [23.] T. Bayer, *mstnews* **2005**, SI 05 21.
- [24.] ISI Web of Knowledge, 2009
- [25.] N. G. Anderson, *Organic Process Research & Development* **2001**, 5 613-621.
- [26.] J. M. Commenge, L. Falk, J. P. Corriou, M. Matlosz, *Chemical Engineering & Technology* **2005**, 28 446-458.
- [27.] A. I. Stankiewicz, J. A. Moulijn, *Chemical Engineering Progress* **2000**, 96 22-34.
- [28.] S. Becht, R. Franke, A. Geisselmann, H. Hahn, *Chemical Engineering & Technology* **2007**, 30 295-299.
- [29.] P. Lob, V. Hessel, U. Krtschil, H. Lowe, *Chimica Oggi-Chemistry Today* **2006**, 24 46-50.
- [30.] J. C. Charpentier, *Chemical Engineering Journal* **2005**, 107 3-17.
- [31.] J. C. Charpentier, *Chemical Engineering & Technology* **2005**, 28 255-258.
- [32.] Z. Anxionnaz, M. Cabassud, C. Gourdon, R. Tochon, *Chemical Engineering and Processing* **2008**, 47 2029-2050.
- [33.] G. N. Kraai, F. van Zwol, B. Schuur, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47 3905-3908.
- [34.] A. Stankiewicz, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, 46 4232-4235.
- [35.] R. Cecilia, U. Kunz, T. Turek, *Chemical Engineering and Processing* **2007**, 46 870-881.
- [36.] V. Hessel, P. Lob, H. Lowe, *Current Organic Chemistry* **2005**, 9 765-787.
- [37.] M. Taniewski, *Chemical Engineering & Technology* **2006**, 29 1397-1403.
- [38.] J. Garcia-Serna, L. Perez-Barrigon, M. J. Cocero, *Chemical Engineering Journal* **2007**, 133 7-30.
- [39.] *Handbook of Green Chemistry and Technology*, (Eds.: J. Clark, D. Macquarrie) Blackwell Science Ltd., Oxford **2009**.

- [40.] M. Lancaster, *Green Chemistry an Introductory Text*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge **2002**.
- [41.] B. P. Mason, K. E. Price, J. L. Steinbacher, A. R. Bogdan, D. T. McQuade, *Chemical Reviews* **2007**, 107 2300-2318.
- [42.] U. Krtischil, V. Hessel, D. Kralisch, G. Kreisel, M. Kupper, R. Schenk, *Chimia* **2006**, 60 611-617.
- [43.] B. M. Trost, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, 34 259-281.
- [44.] M. Zlokarnik, *Chemie Ingenieur Technik* **2003**, 75 370-375.
- [45.] E. Klemm, M. Rudek, G. Markowz, R. Schütte, in *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*(Eds.: K. Winnacker, L. Kuechler), WILEY-VCH, Weinheim **2003**, p. pp. 759-819.
- [46.] K. Mae, *Chem.Eng.Sci.* **2007**, 62 4842-4851.
- [47.] D. Janasek, J. Franzke, A. Manz, *Nature* **2006**, 442 374-380.
- [48.] S. Hardt, W. Ehrfeld, V. Hessel, K. M. Vanden Bussche, *Chemical Engineering Communications* **2003**, 190 540-559.
- [49.] N. Kockmann, in *Micro Process Engineering*(Ed.: N. Kockmann), Wiley-VCH, Weinheim **2006**, p. pp. 1-46.
- [50.] T. Inoue, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, 46 1153-1160.
- [51.] G. Vesper, *Chem.Eng.Sci.* **2001**, 56 1265-1273.
- [52.] T. M. Floyd, M. Losey, S. L. Firebaugh, K. F. Jensen, M. A. Schmidt, in *Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology (IMRET 3)*, Springer-Verlag, Berlin **2000**, p. pp. 171-180.
- [53.] P. Lob, H. Lowe, V. Hessel, *Journal of Fluorine Chemistry* **2004**, 125 1677-1694.
- [54.] M. Struempel, B. Ondruschka, R. Daute, A. Stark, *Green Chemistry* **2008**, 10 41-43.
- [55.] V. Hessel, H. Lowe, A. Müller, G. Kolb, in *Chemical Micro Process Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**, p. pp. 1-280.
- [56.] N. Kockmann, T. Kiefer, M. Engler, P. Woias, *Microfluidics and Nanofluidics* **2006**, 2 327-335.
- [57.] N. Kockmann, T. Kiefer, M. Engler, P. Woias, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2006**, 117 495-508.
- [58.] V. Hessel, H. Lowe, F. Schonfeld, *Chem.Eng.Sci.* **2005**, 60 2479-2501.
- [59.] N. Kockmann, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part C-Journal of Mechanical Engineering Science* **2008**, 222 807-816.

- [60.] N. Kockmann, M. Engler, P. Woias, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 1777-1782.
- [61.] N. Kockmann, M. Engler, D. Haller, P. Woias, *Heat Transfer Engineering* **2005**, 26 71-78.
- [62.] A. J. deMello, *Nature* **2006**, 442 394-402.
- [63.] V. Hessel, H. Lowe, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 535-554.
- [64.] M. R. Bringer, C. J. Gerdts, H. Song, J. D. Tice, R. F. Ismagilov, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2004**, 362 1087-1104.
- [65.] J. R. Burns, C. Ramshaw, *Lab Chip* **2001**, 1 10-15.
- [66.] P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, X. L. Zhang, *Lab on A Chip* **2001**, 1 115-121.
- [67.] P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, B. H. Warrington, P. Watts, S. Y. F. Wong, X. L. Zhang, *Tetrahedron* **2002**, 58 4735-4757.
- [68.] P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, V. N. Paunov, *Analyst* **1999**, 124 1273-1282.
- [69.] M. Fox, E. Esveld, R. Lutge, R. Boom, *Lab Chip* **2005**, 5 943-948.
- [70.] N. Nikbin, P. Watts, *Organic Process Research & Development* **2004**, 8 942-944.
- [71.] K. V. K. Boodhoo, R. J. Jachuck, *Green Chemistry* **2000**, 2 235-244.
- [72.] T. Frank, in *Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis*(Ed.: T. Wirth), Wiley-VCH, Weinheim **2008**, p. pp. 19-42.
- [73.] [www.ltf-gmbh.de](http://www.ltf-gmbh.de), 2005
- [74.] K. Geyer, J. D. C. Codee, P. H. Seeberger, *Chemistry-A European Journal* **2006**, 12 8434-8442.
- [75.] O. Fogel, J. D. C. Codee, D. Seebach, P. H. Seeberger, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, 45 7000-7003.
- [76.] D. M. Roberge, L. Ducry, N. Bieler, P. Cretton, B. Zimmermann, *Chemical Engineering & Technology* **2005**, 28 318-323.
- [77.] P. Watts, S. J. Haswell, *Chemical Engineering & Technology* **2005**, 28 290-301.
- [78.] M. Brivio, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Lab Chip* **2006**, 6 329-344.
- [79.] T. Schwalbe, V. Autze, M. Hohmann, W. Stirner, *Organic Process Research & Development* **2004**, 8 440-454.
- [80.] P. Watts, S. J. Haswell, *Chemical Society Reviews* **2005**, 34 235-246.
- [81.] P. Watts, C. Wiles, *Chemical Communications* **2007**, 443-467.

- [82.] B. hmed-Omer, J. C. Brandt, T. Wirth, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2007**, 5 733-740.
- [83.] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Lowe, *Microreactors: New Technology for modern chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [84.] C. Wiles, P. Watts, *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, 1655-1671.
- [85.] P. Watts, S. J. Haswell, *Drug Discovery Today* **2003**, 8 586-593.
- [86.] R. Halder, A. Lawal, R. Damavarapu, *Catal.Today* **2007**, 125 74-80.
- [87.] S. Lomel, L. Falk, J. M. Commenge, J. L. Houzelot, K. Ramdani, *Chemical Engineering Research & Design* **2006**, 84 363-369.
- [88.] J. I. Yoshida, A. Nagaki, T. Yamada, *Chemistry-A European Journal* **2008**, 14 7450-7459.
- [89.] P. Watts, S. J. Haswell, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* **2004**, 7 397-405.
- [90.] P. Watts, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 555-559.
- [91.] L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Catal.Today* **2005**, 110 2-14.
- [92.] P. L. Mills, D. J. Quiram, J. F. Ryley, *Chem.Eng.Sci.* **2007**, 62 6992-7010.
- [93.] T. Fukuyama, T. Rahman, M. Sato, I. Ryu, *Synlett* **2008**, 151-163.
- [94.] S. F. Liu, T. Fukuyama, M. Sato, I. Ryu, *Organic Process Research & Development* **2004**, 8 477-481.
- [95.] P. W. Miller, N. J. Long, A. J. de Mello, R. Vilar, J. Passchier, A. Gee, *Chemical Communications* **2006**, 546-548.
- [96.] D. R. J. Acke, C. V. Stevens, *Green Chemistry* **2007**, 9 386-390.
- [97.] R. D. Chambers, M. A. Fox, G. Sandford, J. Trmcic, A. Goeta, *Journal of Fluorine Chemistry* **2007**, 128 29-33.
- [98.] J. Kobayashi, Y. Mori, K. Okamoto, R. Akiyama, M. Ueno, T. Kitamori, S. Kobayashi, *Science* **2004**, 304 1305-1308.
- [99.] S. McGovern, G. Harish, C. S. Pai, W. Mansfield, J. A. Taylor, S. Pau, R. S. Besser, *Chemical Engineering Journal* **2008**, 135 S229-S236.
- [100.] J. C. Schouten, E. V. Rebrov, M. H. J. M. de Croon, *Chimia* **2002**, 56 627-635.
- [101.] N. Kockmann, S. Dreher, M. Engler, P. Woias, *Chemical Engineering Journal* **2008**, 135 S121-S125.
- [102.] N. Kockmann, S. Dreher, M. Engler, P. Woias, *Microfluidics and Nanofluidics* **2007**, 3 581-589.

- [103.] N. Kockmann, J. Kastner, P. Woias, *Chemical Engineering Journal* **2008**, 135 S110-S116.
- [104.] T. Razzaq, T. N. Glasnov, C. O. Kappe, *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, 1321-1325.
- [105.] E. R. Murphy, J. R. Martinelli, N. Zaborenko, S. L. Buchwald, K. F. Jensen, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46 1734-1737.
- [106.] P. Watts, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, 382 865-867.
- [107.] D. Belder, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, 385 416-418.
- [108.] D. Belder, M. Ludwig, L. W. Wang, M. T. Reetz, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, 45 2463-2466.
- [109.] S. J. Haswell, R. J. Middleton, B. O'Sullivan, V. Skelton, P. Watts, P. Styring, *Chemical Communications* **2001**, 391-398.
- [110.] H. Lowe, W. Ehrfeld, *Electrochimica Acta* **1999**, 44 3679-3689.
- [111.] A. de Mello, R. Wootton, *Lab Chip* **2002**, 2 7N-13N.
- [112.] U. Ackermann, *mstnews* **2005**, SI 05 20.
- [113.] G. Markowz, S. Schirmeister, J. Albrecht, F. Becker, R. Schutte, K. J. Caspary, E. Klemm, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 620-625.
- [114.] T. Bayer, J. Jenck, M. Matlosz, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 528-533.
- [115.] N. Kockmann, M. Gottsponer, B. Zimmermann, D. M. Roberge, *Chemistry-A European Journal* **2008**, 14 7470-7477.
- [116.] M. Hempel, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 514-515.
- [117.] M. Hempel, *Green Chemistry* **2007**, 9 15-17.
- [118.] U. Ackermann, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 508-511.
- [119.] U. Ackermann, A. Bazzanella, *mstnews* **2008**, 6 13.
- [120.] A. Bazzanella, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 511-513.
- [121.] V. Hessel, A. Bazzanella, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 495.
- [122.] B. Ondruschka, P. Scholz, R. Gorges, W. Klemm, K. Schubert, A. Halbritter, H. Lowe, *Chemie Ingenieur Technik* **2002**, 74 1577-1582.
- [123.] R. Gorges, T. Taubert, W. Klemm, P. Scholz, G. Kreisel, B. Ondruschka, *Chemical Engineering & Technology* **2005**, 28 376-379.
- [124.] R. Gorges, W. Klemm, G. Kreisel, B. Ondruschka, P. Scholz, T. Taubert, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 519-522.

- [125.] B. Ondruschka, W. Klemm, P. Scholz, A. Stark, J. Zimmermann, M. Struempel, M. Hegner, *Chemie Ingenieur Technik* **2008**, 80 1529-1537.
- [126.] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44 3358-3393.
- [127.] M. Gunther, J. M. Kohler, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 522-526.
- [128.] M. Kohler, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 605-607.
- [129.] T. Kirner, J. Albert, M. Gunther, G. Mayer, K. Reinhackel, J. M. Kohler, *Chemical Engineering Journal* **2004**, 101 65-74.
- [130.] W. Klemm, B. Ondruschka, M. Kohler, M. unther, in *Micro process engineering: Fundamentals, Devices, Fabrication and Applications*, Vol. 5, (Ed.: N. Kockmann), Wiley-VCH, Weinheim **2006**, p. pp. 463-496.
- [131.] D. H. Muller, M. A. Liauw, L. Greiner, *Chemical Engineering & Technology* **2005**, 28 1569-1571.
- [132.] T. Dietrich, M. A. Liauw, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 517-519.
- [133.] M. Bahadir, B. Konig, *Fresenius Environmental Bulletin* **2002**, 11 736-742.
- [134.] J. Ranke, M. Bahadir, M. Eissen, *Journal of Chemical Education* **2008**, 85 1000-1005.
- [135.] J. Ranke, B. Konig, A. Diehlmann, G. Kreisel, M. Nuchter, R. Stormann, H. Hopf, *Chemie in Unserer Zeit* **2004**, 38 258-266.
- [136.] S. Korsten, D. Kralisch, K. Dubnack, P. Kreitmeier, B. Konig, G. Kreisel, *Microreactors for the Basic Organic Teaching Lab Course* *Microreactors for the Basic Organic Teaching Lab Course*.
- [137.] S. Protti, D. Dondi, M. Fagnonia, A. Albini, *Green Chemistry* **2009**, 11 239-249.
- [138.] A. Albini, M. Fagnoni, *Green Chemistry* **2004**, 6 1-6.
- [139.] A. Albini, V. Dichiarante, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2009**, 8 248-254.
- [140.] E. E. Coyle, M. Oelgemoller, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2008**, 7 1313-1322.
- [141.] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, *Chemical Engineering and Processing* **2007**, 46 781-789.
- [142.] N. Hoffmann, *Chemical Reviews* **2008**, 108 1052-1103.
- [143.] M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini, *Chemical Reviews* **2007**, 107 2725-2756.
- [144.] H. G. O. Becker, H. Böttcher, F. Dietz, D. Rehorek, G. Roewer, K. Schiller, H. J. Timpe, *Einführung in die Photochemie*, 3 ed. (Ed.: H. G. O. Becker) Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1991**.

- [145.] N. Ono, *The Nitro Group in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2001**.
- [146.] N. Armaroli, V. Balzani, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46 52-66.
- [147.] S. Protti, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *Pure Appl.Chem.* **2007**, 79 1929-1938.
- [148.] S. Protti, D. Dondi, M. Fagnonia, A. Albini, *Green Chemistry* **2009**, 11 239-249.
- [149.] D. Wohrle, M. W. Tausch, W. D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, 1 ed. Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- [150.] H. Kisch, W. Macyk, *Nachrichten aus der Chemie* **2002**, 50 1078-+.
- [151.] Y. Shiraishi, T. Hirai, *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* **2008**, 9 157-170.
- [152.] A. Maldotti, A. Molinari, R. Amadelli, *Chemical Reviews* **2002**, 102 3811-3836.
- [153.] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates, *Chemical Reviews* **1995**, 95 735-758.
- [154.] L. Cermenati, M. Mella, A. Albini, *Tetrahedron* **1998**, 54 2575-2582.
- [155.] A. Mills, S. LeHunte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **1997**, 108 1-35.
- [156.] L. Cermenati, *Chemical Communications* **1998**, 805-806.
- [157.] L. Palmisano, A. Sclafani, in *Heterogeneous Photocatalysis*, Vol. 3, (Ed.: M. Schiavello), John Wiley and Sons, Chichester **1997**, p. pp. 109-132.
- [158.] H. Kisch, W. Lindner, *Chemie in Unserer Zeit* **2001**, 35 250-257.
- [159.] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, (Ed.: N. Wiberg) de Gruyter, Berlin **1995**.
- [160.] D. S. Bhatkhande, S. P. Kamble, S. B. Sawant, V. G. Pangarkar, *Chemical Engineering Journal* **2004**, 102 283-290.
- [161.] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. A. C. M. Beenackers, *Water Research* **2003**, 37 1223-1230.
- [162.] M. A. Fox, *Accounts of Chemical Research* **1983**, 16 314-321.
- [163.] M. Singh, K. Chandra, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie-Leipzig* **1984**, 265 977-989.
- [164.] J. L. Ferry, W. H. Glaze, *Langmuir* **1998**, 14 3551-3555.
- [165.] H. Kisch, *Journal fur Praktische Chemie-Chemiker-Zeitung* **1994**, 336 635-648.
- [166.] S. Patai, *The Chemistry of Functional Groups*, John Wiley and Sons Ltd., **1996**.

- [167.] S. O. Flores, O. Rios-Bernij, M. A. Valenzuela, I. Cordova, R. Gomez, R. Gutierrez, *Topics in Catalysis* **2007**, 44 507-511.
- [168.] F. Mahdavi, T. C. Bruton, Y. Z. Li, *Journal of Organic Chemistry* **1993**, 58 744-746.
- [169.] G. Takei, T. Kitamori, H. B. Kim, *Catalysis Communications* **2005**, 6 357-360.
- [170.] H. Lu, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, *Lab Chip* **2001**, 1 22-28.
- [171.] Y. Matsushita, N. Ohba, S. Kumada, K. Sakeda, T. Suzuki, T. Ichimura, *Chemical Engineering Journal* **2008**, 135 S303-S308.
- [172.] H. Maeda, H. Mukae, K. Mizuno, *Chem.Lett.* **2005**, 34 66-67.
- [173.] K. Ueno, F. Kitagawa, N. Kitamura, *Lab Chip* **2002**, 2 231-234.
- [174.] A. Sugimoto, Y. Sumino, M. Takagi, T. Fukuyama, H. Ryu, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47 6197-6200.
- [175.] K. Jahnisch, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 630-632.
- [176.] R. C. R. Wootton, R. Fortt, A. J. de Mello, *Organic Process Research & Development* **2002**, 6 187-189.
- [177.] S. Meyer, D. Tietze, S. Rau, B. Schaefer, G. Kreisel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2007**, 186 248-253.
- [178.] Y. Matsushita, N. Ohba, S. Kumada, T. Suzuki, T. Ichimura, *Catalysis Communications* **2007**, 8 2194-2197.
- [179.] Y. Matsushita, S. Kumada, K. Wakabayashi, K. Sakeda, T. Ichimura, *Chem.Lett.* **2006**, 35 410-411.
- [180.] G. Kreisel, S. Meyer, D. Tietze, T. Fidler, R. Gorges, A. Kirsch, B. Schafer, S. Rau, *Chemie Ingenieur Technik* **2007**, 79 153-159.
- [181.] [www.led-info.de](http://www.led-info.de), 2009
- [182.] M. C. Fournier, L. Falk, J. Villermaux, *Chem.Eng.Sci.* **1996**, 51 5053-5064.
- [183.] H. G. Hirschberg, *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau*, Springer, Berlin **2009**.
- [184.] D. Simoni, R. Rondanin, M. Morini, R. Baruchello, F. P. Invidiata, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41 1607-1610.
- [185.] W. P. Ye, J. Y. Xu, C. T. Tan, C. H. Tan, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46 6875-6878.
- [186.] C. Palomo, M. Oiarbide, A. Laso, *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, 2561-2574.
- [187.] D. Simoni, F. P. Invidiata, S. Manfredini, R. Ferroni, I. Lampronti, M. Roberti, G. P. Pollini, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38 2749-2752.

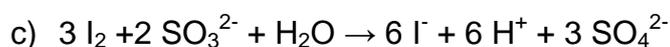
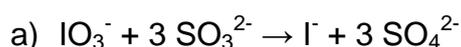
- [188.] C. Joycepruden, J. K. Pross, Y. Z. Li, *Journal of Organic Chemistry* **1992**, 57 5087-5091.
- [189.] Y. Matsushita, N. Ohba, S. Kumada, K. Sakeda, T. Suzuki, T. Ichimura, *Chemical Engineering Journal* **2008**, 135 S303-S308.
- [190.] Y. Matsushita, S. Kumada, K. Wakabayashi, K. Sakeda, T. Ichimura, *Chemistry Letters* **2006**, 35 410-411.
- [191.] Y. Matsushita, N. Ohba, S. Kumada, K. Sakeda, T. Suzuki, T. Ichimura, *Chemical Engineering Journal* **2008**, 135 S303-S308.
- [192.] Y. Matsushita, S. Kumada, K. Wakabayashi, K. Sakeda, T. Ichimura, *Chemistry Letters* **2006**, 35 410-411.
- [193.] C. Y. Wang, Y. J. Pan, A. X. Wu, *Tetrahedron* **2007**, 63 429-434.

## 8 Anhang

### 8.1 Praktikumsvorschriften „Neues organisch - chemisches Praktikum“ (NOP)

#### 8.1.1 Landolt Zeitreaktion

##### Überblick



Am schnellsten verläuft Reaktion c) und verbraucht damit alles gebildete Iod solange Sulfite-Anionen in der Lösung vorhanden sind. Erst wenn alle Sulfite-Anionen verbraucht sind und Reaktion a) und c) nicht mehr ablaufen wird das gebildete Iod aus Reaktion b) nicht mehr abgebaut und bildet mit Stärke einen blau-violetten Iod-Stärke-Komplex.

Reaktionstyp	Stufenreaktion, Zeitreaktion, Farbreaktion
Stoffklassen	anorganische Säuren und Salze
Arbeitsmethoden	Mischen und Reagieren in Mikromischer, Bestimmung der Mischgüte
Schwierigkeitsgrad	mittel

##### Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 0,2 mmol)

##### *Geräte*

Mikromischer (LTF-MX), Verweilzeitstrecke (LTF-V), C-Profil, Anschlussstücke, PTFE-Schlauch 1/8", Spritzenpumpe (Cetoni Nemesys), Spritzen 10 mL (ILS Series H-TLL PTFE Luer-Lock), Vorratsgefäß (Schlenk) mit Adapter, Tropftrichter mit Druckausgleich, Becherglas, Zweihalskolben, Adapter für Kanüle, Kanüle, Septum (SubaSeal)

## Chemikalien

## benötigte Stoffe

	<i>molare Masse</i>	<i>Dichte</i>	<i>Volumen</i>	<i>Masse</i>	<i>Stoffmenge</i>
Natriumsulfit	126,04 g / mol	2,63 g / cm <sup>3</sup>	-	0,062 g	4,9 10 <sup>-4</sup> mol
Kaliumiodat	214 g / mol	3,9 g / cm <sup>3</sup>	-	0,043 g	2,0 10 <sup>-4</sup> mol
Stärke	Biopolymer	-	-	0,04 g	-
Schwefelsäure	98,07g/mol	1,84 g / cm <sup>3</sup>	-	-	-

	<i>Gefahrenzeichen</i>	<i>Menge</i>	<i>Risiko</i>	<i>Sicherheit</i>
<b>Edukte</b>				
Kaliumiodat	-	0,043 g	-	-
Natriumsulfit	-	0,062 g	-	-
Schwefelsäure	 C	ca. 1 mL	R 35	S 1/2-26-30-45
<b>Indikator</b>				
Stärke	-	0,04 g	-	-
<b>Lösungsmittel</b>				
Wasser	-	-	-	-

## anfallende Stoffe

	<i>Gefahrenzeichen</i>	<i>Menge</i>	<i>Risiko</i>	<i>Sicherheit</i>
<b>Produkte</b>				
Iod	 Xn  N		R 20/21-50	S 2-23-25-61

Durchführung der Reaktion

Die Vorratsgefäße werden über den Adapter mit PTFE Schläuchen mit den strömungstechnischen Eingängen der Spritzenpumpe verbunden. Die Ausgänge der Spritzenpumpe werden mit PTFE-Schläuchen mit den Eingängen des Mikromischers Typ LTF-MX oder LTF-MS über die aufgeschobene C-Profileschiene verbunden. Der Ausgang des

Mikromischers wird auf gleiche Art und Weise mit dem Eingang der Verweilzeitstrecke Typ LTF-V verbunden. Der Ausgang der Verweilzeitstrecke wird mit einem PTFE-Schlauch mit dem Zueihalskolben über das Septum verbunden. Auf die Vorratsgefäße werden die Tropftrichter gesteckt. Zur Vorbereitung der Anlage werden 5 mL Wasser in den einen und 5 mL THF in den anderen Tropftrichter gefüllt. Die Lösungsmittel werden in die Vorratsgefäße überführt und die Ventile an den Vorratsgefäßen werden geöffnet. Der erste Schritt dient dem Spülen der Anlage mit Wasser der Verdrängung der Luft aus der Anlage. Der Spülvorgang wird so oft wiederholt, bis die Anlage luftblasenfrei ist. Die Vorratsgefäße werden bis zum Ventil geleert. In den Schläuchen soll Flüssigkeit bleiben.

Für die Herstellung der Ausgangslösungen werden zuerst 0,04 g Stärke in 10 mL Wasser in der Hitze gelöst. Zu der Stärkelösung gibt man 0,043 g Kaliumiodat. Für die zweite Ausgangslösung werden 0,062 g Natriumsulfit in 10 mL Wasser gelöst und mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt.

Die Lösungen werden in die entsprechenden Tropftrichter gefüllt. Die Tropftrichter werden auf die zugehörigen Vorratsgefäße gesteckt und diese mit einem Teil der vorbereiteten Lösung gefüllt. Mit der Spritzenpumpe werden die Lösungen in die Spritzen gesaugt. Nach blasenfreien Befüllung der Spritzen wird an der Spritzenpumpe der Volumenstrom zum befördern der Lösungen durch die Anlage eingestellt.

Die Lösungen (Edukte) werden mit dem eingestellten Volumenstrom durch die Anlage befördert. In Abhängigkeit von Volumenstrom unterscheiden sich die Mischgüte und damit die Farbtintensität des entstehenden Iod / Stärke - Komplexes.

Dieser Versuch kann auch ohne Spritzenpumpen durchgeführt werden. Die Vorratsgefäße werden mit PEEK-Schläuchen direkt mit den Mikromischern über die C-Profil-Schiene verbunden. Der Volumenstrom resultiert aus dem hydrostatischen Druck und wird über die Höhendifferenz zwischen Flüssigkeitsspiegel in den Vorratsgefäßen und Höhe des Kanülenausgangs im Dreihalskolben eingestellt. Die Regulierung erfolgt über die Variation der Höhe des Dreihalskolbens.

#### *Aufarbeitung*

keine Aufarbeitung, da keine Synthese

#### *Anmerkungen*

Zusatz von Sulfit in 2,5facher Menge im Vergleich zu Iodat

*Abfallbehandlung/Entsorgung*

Durch Eintragen in eine Natriumthiosulfatlösung, ggf. unter Ansäuern, in gefahrlose Reduktionsprodukte überführen. In Sammelbehälter für Salzlösungen geben. In diesem Gefäß ist ein pH-Wert von 6-8 einzustellen.

*Zeitbedarf*

2 Stunden (bei routiniertem Umgang mit Mikroreaktionstechnik)

*Unterbrechungsmöglichkeit*

Jederzeit, durch Abschalten der Spritzenpumpen und Schließen des Ventils an den Vorratsgefäßen.

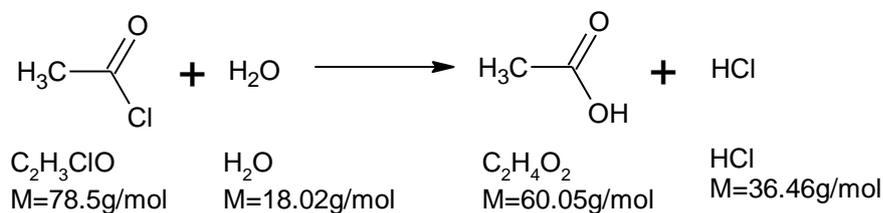
Analytik

visuelle Einschätzung des Mischergebnisses durch Intensität der Färbung

ökologische Bewertung

entfällt da keine Synthese

## 8.1.2 Hydrolyse von Essigsäurechlorid (Acetylchlorid)

Überblick

Reaktionstyp	Hydrolyse, Spaltung von Säurehalogeniden
Stoffklassen	Säurehalogenide, organische Säuren, Ketone, anorganische Säuren
Arbeitsmethoden	Mischen und Reagieren in Mikromischer aus Glas, Wärmeübertragung, verschiedene Methoden der Kühlung (Temperierung)
Schwierigkeitsgrad	mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 0,28 mol)*Geräte*

Mikromischer (LTF-MX), Verweilzeitstrecke (LTF-V), C-Profil, PTFE-Schlauch 1/8", Spritzenpumpe (Cetoni Nemesys), Spritzen 10mL (ILS Series H-TLL PTFE Luer-Lock), Vorratsgefäß (Schlenk) mit Adapter, Tropftrichter mit Druckausgleich, Becherglas, Zweihalskolben, Thermometer, Adapter für Kanüle, Septum (SubaSeal)

*Chemikalien*

## benötigte Stoffe

	<i>molare Masse</i>	<i>Dichte</i>	<i>Volumen</i>	<i>Masse</i>	<i>Stoffmenge</i>
Acetylchlorid	78,5 g / mol	1,10 g / cm <sup>3</sup>	20 mL	22 g	0,28 mol
THF	72,11 g / mol	0,89 g / cm <sup>3</sup>	10 mL	8,9 g	0,12 mol
Wasser	18,02 g / mol	1,0 g / cm <sup>3</sup>	30 mL	30 g	1,67 mol

	<i>Gefahrenzeichen</i>	<i>Menge</i>	<i>Risiko</i>	<i>Sicherheit</i>
<b>Edukte</b>				
Acetylchlorid	 F	20 mL	R 11-14-34	S (1/2)-9-16-26-45
	 C			
Wasser		30 mL		
<b>Lösungsmittel</b>				
THF	 F	10 mL	R 11-19-36/37	S 2-16-29-33
	 Xi			

#### anfallende Stoffe

	<i>Gefahrenzeichen</i>	<i>Menge</i>	<i>Risiko</i>	<i>Sicherheit</i>
<b>Produkte</b>				
Essigsäure	 C	16,8 g	R 10-34/35	S 1/2-23-26-45
Salzsäure	 C	10,2 g	R 34-37	S 1/2-26-45

#### Durchführung der Reaktion

Die Vorratsgefäße werden über den Adapter mit PTFE Schläuchen mit den strömungstechnischen Eingängen der Spritzenpumpe verbunden. Die Ausgänge der Spritzenpumpe werden mit PTFE-Schläuchen mit den Eingängen des Mikromischers Typ LTF-MX über die aufgeschobene C-Profilschiene verbunden. Der Ausgang des Mikromischers wird auf gleiche Art und Weise mit dem Eingang der Verweilzeitstrecke Typ LTF-V verbunden. Der Ausgang der Verweilzeitstrecke wird mit einem PTFE-Schlauch mit dem Zueihalskolben über das Septum verbunden. Die Lösung soll aus dem Schlauch auf den Fühler des Thermometers tropfen bzw. fließen. Das Thermometer sollte dabei nicht in der aufgefangenen Lösung stecken.

Der Mikromischer Typ LTF-MX und nachgeschaltete Verweilzeitstrecke Typ LTF-V werden mit Stativmaterial in ein Becherglas mit Eis gehangen.

Auf die Vorratsgefäße werden die Tropftrichter gesteckt. Zur Vorbereitung der Anlage werden 5mL Wasser in den einen und 5mL THF in den anderen Tropftrichter gefüllt. Die Lösungsmittel werden in die Vorratsgefäße überführt und die Ventile an den Vorratsgefäßen werden geöffnet. Der erste Schritt dient dem Spülen der Anlage mit den verwendeten

Lösungsmitteln und dem Verdrängung der Luft aus der Anlage. Der Spülvorgang wird so oft wiederholt, bis die Anlage Luftblasenfrei ist.

Eine Mischung aus 10 mL THF und 20 mL Acetylchlorid wird hergestellt. Jeweils 10 mL der Mischung und 10 mL Wasser werden in die entsprechenden Tropftrichter gefüllt. Die Tropftrichter werden auf die zugehörigen Vorratsgefäße gesteckt und diese mit einem Teil der vorbereiteten Lösung gefüllt. Mit der Spritzenpumpe werden die Lösungen in die Spritzen gesaugt. Nach Befüllung der Spritzen wird an der Spritzenpumpe der Volumenstrom zum befördern der Lösungen durch die Anlage eingestellt.

Die Lösungen (Edukte) mit dem eingestellten Volumenstrom durch die Anlage befördert und am Thermometer die Temperatur abgelesen. Die Kühlung des Mikromischer und der Verweilzeitstrecke im Becherglas kann variiert werden. Weiter Möglichkeiten sind die Kühlung mit Wasser unter Rühren oder die Kühlung mit Luft. (Mit einer Erweiterung der Anlage ist auch eine Kühlung mit Peltierelementen möglich.)

Die gemessenen Temperaturen werden in Abhängigkeit von Volumenstrom und Kühlung ausgewertet.

#### *Aufarbeitung*

Die aufgefangene Lösung wird neutralisiert.

#### *Anmerkungen*

Die Verdünnung des Acetylchlorid mit THF ist notwendig um die Intensität der Reaktion zu minimieren. Die Mischung sollte frisch hergestellt werden, da THF durch starke Säuren gespalten und somit Reaktionslösung verbraucht wird.

#### *Abfallbehandlung/Entsorgung*

Die neutralisierte Lösung wird als Lösungsmittel, halogenhaltig entsorgt.

#### *Zeitbedarf*

2 Stunden (bei routiniertem Umgang mit Mikroreaktionstechnik)

#### *Unterbrechungsmöglichkeit*

Jederzeit, durch Abschalten der Spritzenpumpen und Schließen des Ventils an den Vorratsgefäßen.

*Schwierigkeitsgrad*

mittel (bei routiniertem Umgang mit der Mikroreaktionstechnik)

Analytik

Temperaturmessung

ökologische Bewertung*Einfache Bewertungskennzahlen*

Die Bewertung ist nicht zu hoch zu beurteilen, weil diese Reaktion als Beispielreaktion für eine exotherme Reaktion in einem Mikromischer gilt. Ziel ist die Kühlung der aufgebauten Anlage und nicht die Synthese.

Die berechneten Werte in der Tabelle beziehen sich auf Essigsäure.

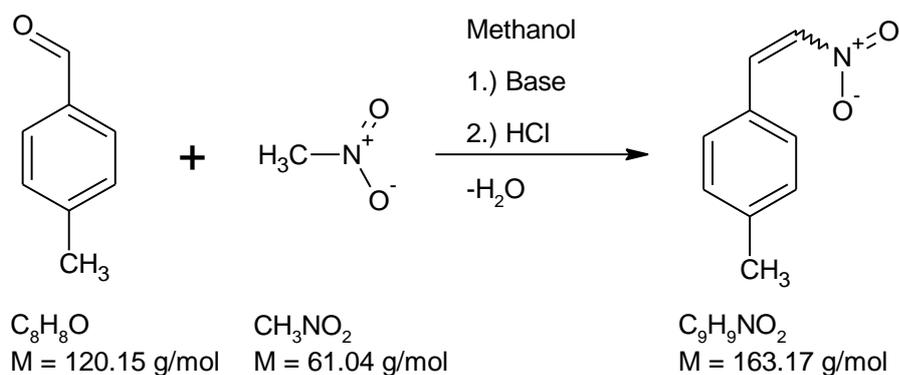
---

Atomökonomie	32,3 %
Ausbeute	100 %
Masse Zielprodukt	16,8 g
Masse eingesetzter Stoffe	52 g
Stoffeffizienz	323 mg / g
E-Faktor	1,14 g Abfall / g Produkt

---

## 8.1.3 Nitro - Aldolreaktion

Darstellung von 1-Methyl-4(2-nitrovinyl)benzol 4-Methyl-beta-nitrostyren aus 4-Methylbenzaldehyd (Tolualdehyd) und Nitromethan im Mikroreaktor

Überblick

Reaktionstyp	Reaktion von Carbonylverbindungen Aldolreaktion Reaktion aromatischer Aldehyde mit Ketonen
Stoffklassen	Aromat, aromatische Aldehyde, CH - acide Verbindungen, Basen,
Arbeitsmethoden	Mischen und Reagieren im Mikroreaktor, Extraktion
Schwierigkeitsgrad	mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 0,01 mol)Geräte

Mikromischer (LTF-MX), Verweilzeitstrecke (LTF-V), C-Profil, Anschlussstücke, PTFE-Schlauch 1/8“, Spritzenpumpe (Cetoni Nemesys), Spritzen 10 mL (ILS Series H-TLL PTFE Luer-Lock), Vorratsgefäß (Schlenkrohr) mit Adapter, Tropftrichter mit Druckausgleich, Becherglas, Zweihalskolben, Adapter mit Kanüle, Septum (SubaSeal)

## Chemikalien

## benötigte Stoffe

Name	molare Masse	Dichte	Volumen	Masse	Stoffmenge
4-Methyl-Benzaldehyd	120,15 g/mol	1,0194 g/cm <sup>3</sup>	1,18 mL	1,2015 g	0,01 mol
Nitromethan	61,04 g/mol	1,1385 g/cm <sup>3</sup>	0,54 mL	0,6104 g	0,01 mol
Kaliumhydroxid	56,11 g/mol			0,5611 g	0,01 mol
HCl 20%ig	36,46 g/mol	ca. 1,1 g/cm <sup>3</sup>	3,32 mL	3,65 g	0,02 mol

	Gefahrenzeichen	Menge	Risiko	Sicherheit
<b>Edukte</b>				
4-Methyl-Benzaldehyd	 Xn	1,2015 g	R 22-36/38	S 26-27
Nitromethan	 Xn	0,6104 g	R 5-10--22	S 2-41
Salzsäure 37%	 C	2 g	R 34-37	S (1/2)-26-45
<b>Katalysator</b>				
Kaliumhydroxid	 C	0,5611 g	R 22-35	S (1/2)-26-36/37/39-45
<b>Lösungsmittel</b>				
Methanol	 F  T		R 11-23/24/25-39/23/24/25	S (1/2)-7-16-36/37-45

## anfallende Stoffe

	Gefahrenzeichen	Menge	Risiko	Sicherheit
<b>Produkte</b>				
1-Methyl-4(2-nitrovinyl)-benzol	 Xi	1,63 g	R 36/37/38	S 26-36

Durchführung der Reaktion

Die Vorratsgefäße werden über den Adapter mit PTFE Schläuchen mit den strömungstechnischen Eingängen der Spritzenpumpe verbunden. Die Ausgänge der Spritzenpumpe werden mit PTFE-Schläuchen mit den Eingängen des Mikromischers Typ LTF-MX über die aufgeschobene C-Profileschiene verbunden. Der Ausgang des Mikromischers wird auf gleiche Art und Weise mit dem Eingang der Verweilzeitstrecke Typ

LTF-V verbunden. Der Ausgang der Verweilzeitstrecke wird mit einem PTFE-Schlauch mit dem Zweihalskolben über das Septum verbunden. Der Mikromischer Typ LTF-MX und nachgeschaltete Verweilzeitstrecke Typ LTF-V werden mit Stativmaterial in ein Becherglas mit Wasser evtl. auch Eis zur Kühlung gehangen.

Zur Vorbereitung der Anlage werden je 6 mL Methanol in die Tropftrichter gefüllt. Die Lösungsmittel werden in die Vorratsgefäße überführt und die Ventile an den Vorratsgefäßen werden geöffnet. Der erste Schritt dient dem Spülen der Anlage mit den verwendeten Lösungsmitteln und dem Verdrängung der Luft aus der Anlage. Der Spülvorgang wird min. dreimal wiederholt, bis die Anlage Luftblasenfrei ist.

Eine Mischung aus 0,01 mol 4-Methylbenzaldehyd und 0,01 mol Nitromethan in 10 mL Methanol wird hergestellt. In 10 mL Wasser werden 0,01 mol Kaliumhydroxid gelöst. Die Lösungen werden in die entsprechenden Tropftrichter gefüllt. Die Tropftrichter werden auf die zugehörigen Vorratsgefäße gesteckt und diese mit einem Teil der vorbereiteten Lösung gefüllt. Mit der Spritzenpumpe werden die Lösungen in die Spritzen gesaugt. Nach Befüllung der Spritzen wird an der Spritzenpumpe der Volumenstrom zum befördern der Lösungen durch die Anlage eingestellt.

Die Lösungen (Reaktanden) werden mit dem eingestellten Volumenstrom durch die Anlage befördert und nach Ablauf der Verweilzeit wird das Reaktionsgemisch in der der doppelt molaren Menge 20%iger Salzsäure im Zweihalskolben aufgefangen.

#### *Aufarbeitung*

Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

#### *Anmerkungen*

Bestimmung der Verweilzeit notwendig.

#### *Abfallbehandlung/Entsorgung*

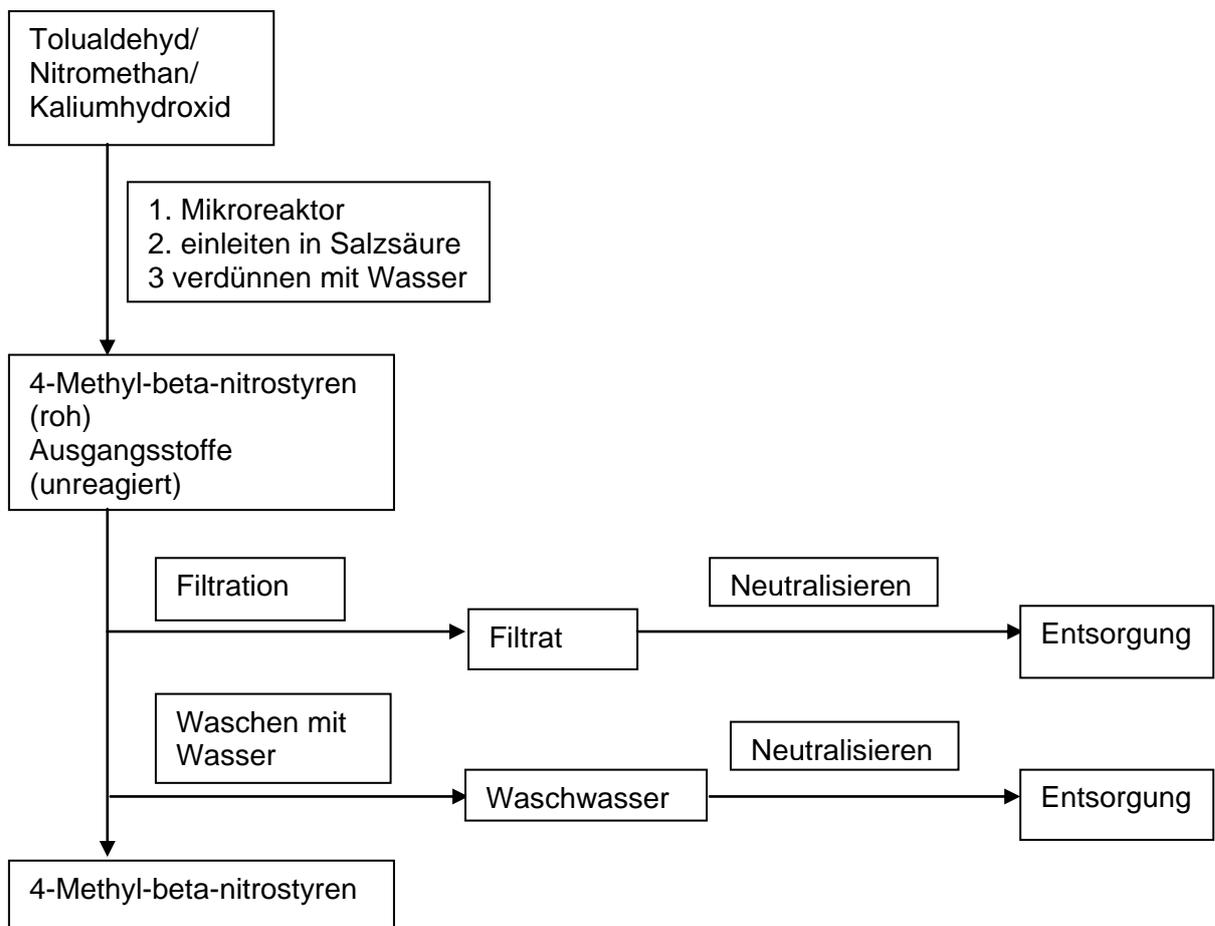
<i>Abfall</i>	<i>Entsorgung</i>
neutralisierte wässrige Phase	Sammelbehälter für Salzlösungen geben. In diesem Gefäß, ist ein pH-Wert von 6-8 einzustellen.
Filtrat	Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösemittel

*Zeitbedarf*

3 Stunden (bei routiniertem Umgang mit Mikroreaktionstechnik)

*Unterbrechungsmöglichkeit*

Jederzeit, durch Abschalten der Spritzenpumpen und Schließen des Ventils an den Vorratsgefäßen.

Operationsschema

Bewertung*Einfache Bewertungskennzahlen*

Atomökonomie	90,1 %
Ausbeute	80 %
Masse Zielprodukt	1,31 g
Masse eingesetzter Stoffe	3,1 g
Stoffeffizienz	0,42
E-Faktor	1,37

Analytik*Gaschromatographie*

- Säule: HP-5, L = 30 m, d = 0.32 mm, Film = 0.25 µm
- Aufgabe: Split 1/100, 1 µL
- Trägergas: H<sub>2</sub>, 4 mL/min
- Ofen: 80°C (1 min), 20°C/min -> 240°C (30 min)
- Detektor: FID, 270°C

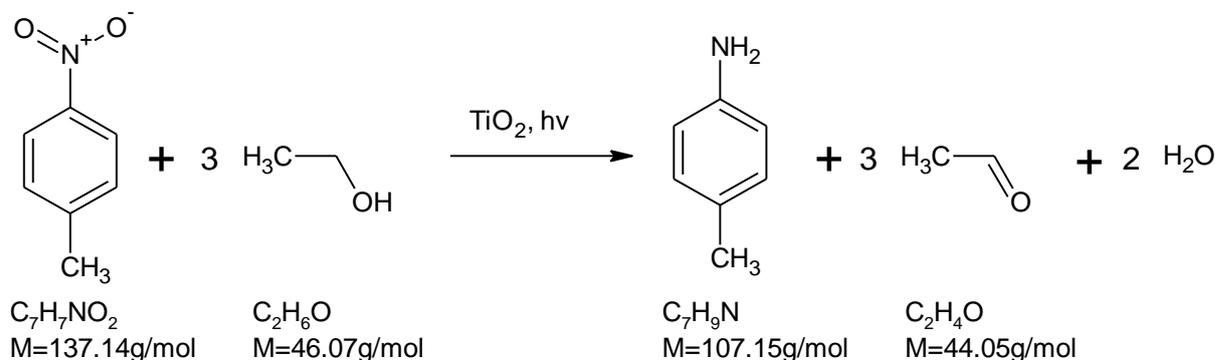
Integration: Bestimmung der Ausbeuten aus den Peakflächenverhältnissen

<i>Verbindung</i>	<i>Retentionszeit</i>
Tolualdehyd	2,6 min
Produkt	5,5 min
Nebenprodukt	5,6 min

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

$\delta$ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2,4	s	3 H	Methylgruppe
7,3	d	2 H	Phenyl
7,5	d	2 H	Phenyl
7,8	d	1 H	Vinyl
8,0	d	1 H	Vinyl

## 8.1.4 Fotoreduktion von 4-Nitrotoluol zu 4-Aminotoluol

Überblick

Reaktionstyp	Fotoreduktion, Katalyse, Reduktion der Nitrogruppe, Fotochemie, Fotokatalyse an Titandioxid
Stoffklassen	Aromat, Nitroaromat, Aminoaromat
Arbeitsmethoden	anaerobes Arbeiten, Schlenktechnik, kontinuierliches Verfahren, Spritzenpumpe, Mikroreaktionstechnik,
Schwierigkeitsgrad	schwer

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 1  $\mu\text{mol}$ )*Geräte*

Fotomikroreaktor für heterogene Katalyse, mikrostrukturiertes Katalysatorblech (mit Titandioxid beschichtet), C-Profil, Anschlussstücke, PTFE-Schlauch 1/8 ", Spritzenpumpe (Cetoni Nemesys), Spritzen 10 mL (ILS Series H-TLL PTFE Luer-Lock), Vorratsgefäß (Schlenk) mit Adapter, Schlenkkolben, Gaseinleitungsrohr mit Hahnschliff, Inertgasversorgung (Vakuumpumpe, Kühlfalle, Argon, Hahnleiste, Silikonschläuche), Zweihalskolben, Plastik-Spritze 10 mL, UV-LED-Array, UV-Schutzbrille

## Chemikalien

## benötigte Stoffe

	<i>molare Masse</i>	<i>Dichte</i>	<i>Volumen</i>	<i>Masse</i>	<i>Stoffmenge</i>
4-Nitrotoluol	137,14 g / mol	1,28 g / cm <sup>3</sup>	-	0,137mg	10 <sup>-3</sup> mmol
Ethanol	46,07 g / mol	0,79 g / cm <sup>3</sup>	0,175µL	0,138mg	3 · 10 <sup>-3</sup> mmol
Titandioxid	79,88 g / mol	4,24 g / cm <sup>3</sup>	immobilisiert auf Träger		

	<i>Gefahrenzeichen</i>	<i>Menge</i>	<i>Risiko</i>	<i>Sicherheit</i>
<b>Edukte</b>				
4-Nitrotoluol	T N	137 µg		S (1/2)-28-37-45-61
Ethanol	F	138 µg	R 11	S 2-7-16
<b>Katalysator</b>				
Titandioxid	-		-	-
<b>Lösungsmittel</b>				
Ethanol	siehe Edukt			

## anfallende Stoffe:

	<i>Gefahrenzeichen</i>	<i>Menge</i>	<i>Risiko</i>	<i>Sicherheit</i>
<b>Produkte</b>				
4-Aminotoluol	T N	107,15 µg	R 23/24/25-36-40-43-50	S (1/2)-28-36/37-45-61
Acetaldehyd	F+ Xn	44,05 µg	R 12-36/37-40	S (2)-16-33-36/37
Wasser	-	36 µg	-	-

### Durchführung der Reaktion

Die beschriebene Synthese wird unter anaeroben Bedingungen durchgeführt.

In den 500 mL Schlenkkolben werden 200 mL Ethanol gefüllt. Das Gaseinleitungsrohr wird eingesetzt. Das Hahnventil des Schlenkkolbens und der Hahnschliff des Gaseinleitungsrohres werden über die Silikonschläuche mit der Inertgasapparatur verbunden. Das Ethanol wird mit Inertgas gespült.

Zusätzlich ist ein Vorratsgefäß an die Inertgasapparatur angeschlossen. Es wird außerdem über den Adapter und den PTFE Schläuchen mit den strömungstechnischen Eingang einer Spritze der Spritzenpumpe verbunden. Der Ausgang der Spritzenpumpe und der Eingang des Fotomikroreaktors werden über PTFE-Schlauch der aufgeschobenen C-Profileschiene verbunden. Der Ausgang des Fotomikroreaktors wird mit PTFE-Schlauch mit dem Zweihalskolben über das Septum verbunden. Das Vorratsgefäß und die Schläuche werden bis zur Spritzenpumpe dreimal sekuriert. Zur Vorbereitung der Anlage wird 10 mL sauerstofffreier Ethanol mit der Plastikspritze im Inertgasstrom in das Vorratsgefäß überführt. Der erste Schritt dient dem Spülen der Anlage mit dem sauerstofffreien Ethanol und der Verdrängung des Inertgases aus der Anlage. Der Spülvorgang wird so oft wiederholt, bis die Anlage gasfrei ist.

Für die Reaktion wird eine sauerstofffreie ethanolische Lösung von 4-Nitrotoluol mit einer Konzentration von  $c = 10^{-4}$  mol / L verwendet. Diese wird über einen Verdünnungsschritt aus einer Stammlösung mit der Konzentration von  $c = 10^{-2}$  mol / L hergestellt. Zur Herstellung der Stammlösung werden 0,0686 g 4-Nitrotoluol in einem Schlenkrohr eingewogen und nach dem Sekurieren mit 50 mL sauerstofffreiem Ethanol aufgefüllt. Aus dieser Stammlösung werden im Argonstrom 1 ml abgenommen und in einem zweiten sekurierten Schlenkrohr mit 100 mL sauerstofffreiem Ethanol verdünnt. Diese Ausgangslösung wird für das weitere Experiment verwendet.

In das Vorratsgefäß der Versuchsanlage werden im Inertgasstrom 16 mL der Reaktionslösung gegeben. Die Anlage wird mit insgesamt 6 mL der Reaktionslösung dreimal gespült. Nach neuerlichem Füllen der Spritze mit Ausgangslösung wird das Experiment mit Bestrahlung durch UV-A-LEDs begonnen. Es ist auf den Schutz der Augen mit einer **UV-Schutzbrille** zu achten! Die Reaktionslösung wird mit dem eingestellten Volumenstrom durch die Anlage befördert. Unter Beachtung der Verweilzeit können Proben mit den variierten Parametern: Lichtintensität und Verweilzeit, genommen und analysiert werden.

Nach Abschluss des Experiments wird die Anlage dreimal mit insgesamt 6 mL Ethanol gespült.

Für Ansätze mit Volumen größer dem Spritzenvolumen, werden zwei Spritzen, mit periodischem Wechsel von Aufziehen und Abgeben, betrieben. Das dabei geförderte Volumen darf das im Vorratsgefäß nicht überschreiten.

Das Experiment kann auch ohne Spritzenpumpe mit Hilfe des hydrodynamischen Drucks durchgeführt werden. Dazu wird das Vorratsgefäß mit dem Fotomikroreaktor direkt verbunden und der Volumenstrom über den Hahn am Vorratsgefäß eingestellt.

#### *Aufarbeitung*

Bei größeren Ansätzen kann das erhaltene Reaktionsgemisch aufgearbeitet werden. Dazu wird es am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Das Produkt wird aus dem Rückstand am Vakuum destilliert.

#### *Anmerkungen*

Bestimmung der Verweilzeit notwendig.

Fertigkeiten im anaeroben Arbeiten/Schlenktechnik sind erforderlich.

#### *Abfallbehandlung/Entsorgung*

<i>Abfall</i>	<i>Entsorgung</i>
ethanolische Lösung	organische Lösungsmittel halogenfrei
Feststoffe	Sammelbehälter für giftige und entzündliche Verbindungen

#### *Zeitbedarf*

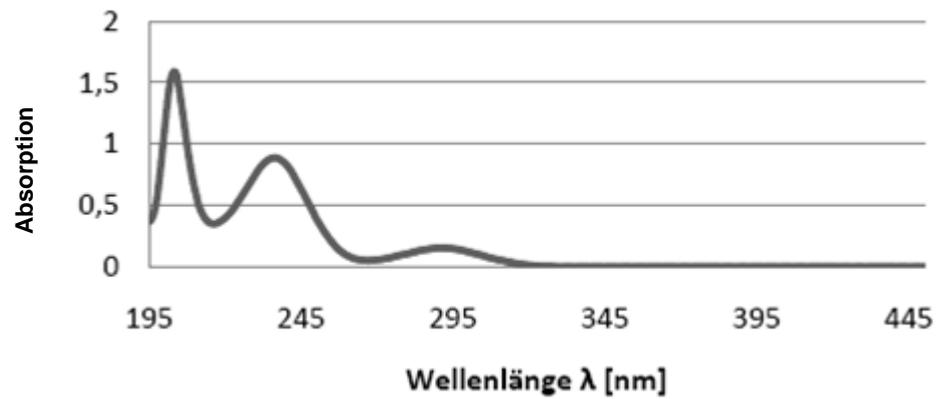
3 Stunden (bei routiniertem Umgang mit Mikroreaktionstechnik)

#### *Unterbrechungsmöglichkeit*

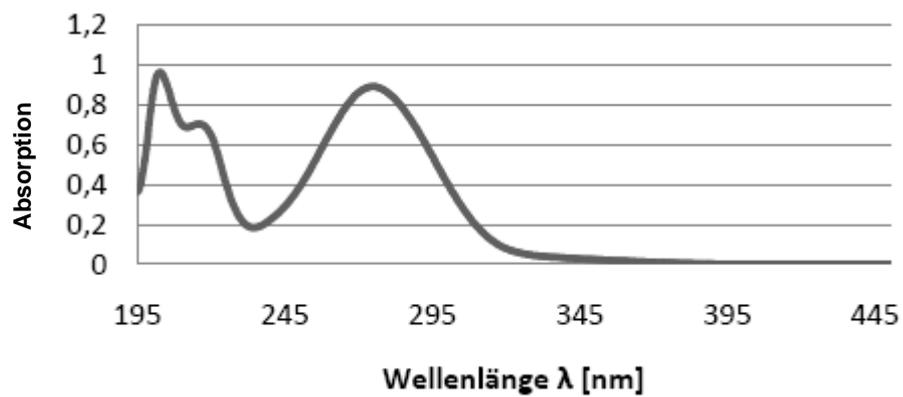
Jederzeit, durch Abschalten der Spritzenpumpen und Schließen des Ventils an den Vorratsgefäßen.

Analytik*Reaktionskontrolle mit UV-VIS*

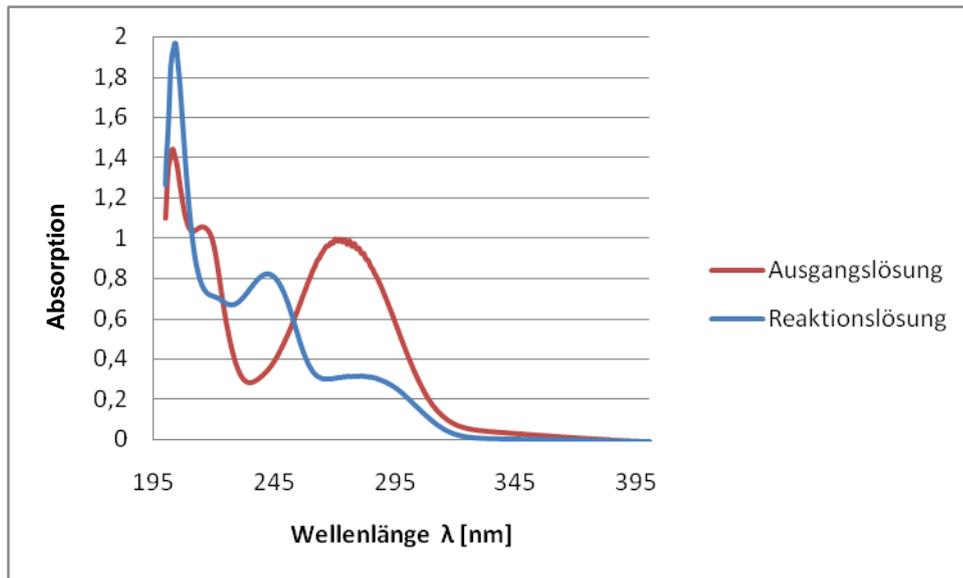
a) 4-Aminotoluol

Absorptionsmaximum  $\lambda(\text{max}) = 235 \text{ nm}$  in Ethanol**Abbildung 8-1** UV-VIS Spektrum ethanolische 4-Aminotoluol-Lsg.  $c=1\text{e-}4\text{mol/L}$ 

b) 4-Nitrotoluol

Absorptionsmaximum  $\lambda(\text{max}) = 275 \text{ nm}$  in Ethanol**Abbildung 8-2** UV-VIS-Spektrum ethanolische 4-Nitrotoluol-Lsg.  $c = 10^{-4} \text{ mol / L}$

## c) Reaktionslösung



**Abbildung 8-3** UV-VIS-Spektrum Ausgangslösung und Reaktionslösung  $c = 10^{-4}$  mol / L in Ethanol

*quantitative Analyse mit HPLC*

## a) Säule

Füllmaterial	Lichrospher 100 RP-18
Korngröße	5 $\mu\text{m}$
Säulenlänge	250 mm
Säuleninnendurchmesser	4,6 mm

## b) mobile Phase

Eluent A	Methanol
Eluent B:	Phosphatpuffer nach Sörensen, pH 5,9
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diamoniumhydrogenphosphat 0,132 g / L</li> <li>• Kaliumdihydrogenphosphat 2,042 g / L</li> </ul>

## c) Gradientensteuerung

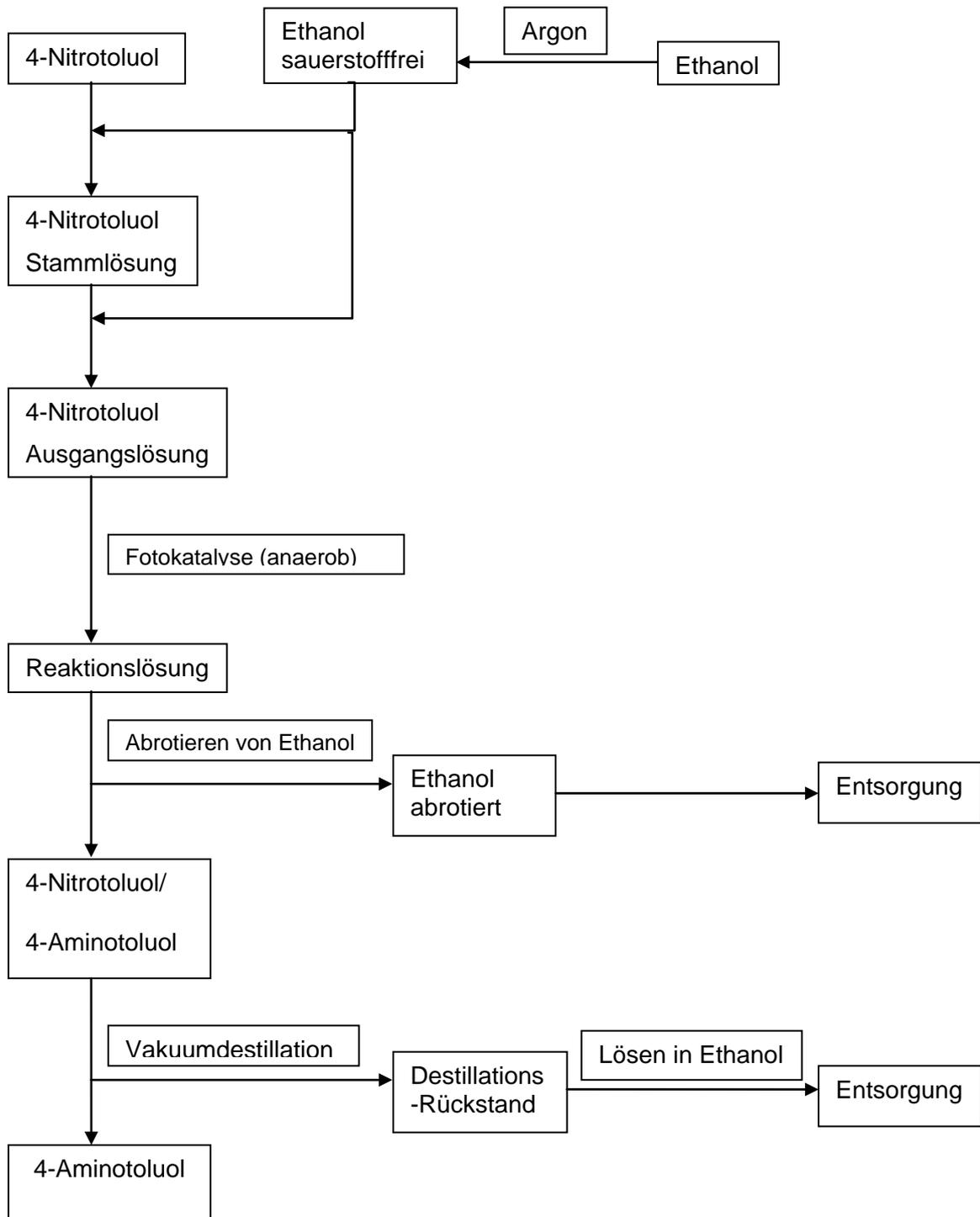
- Temperatur: 40 °C
- Flussrate 0,8 mL / min,
- Start mit Eluentenverhältnis A / B von 15 / 85 für 5 min,
- in 5,5 min auf 100 / 0 und für 2 min konstant halten,
- in 5 min auf Ausgangsverhältnis zurück und 8,5 min konstant bis Ende halten,
- Laufzeit: 26 min.

## d) Detektion (UV VIS Detektor)

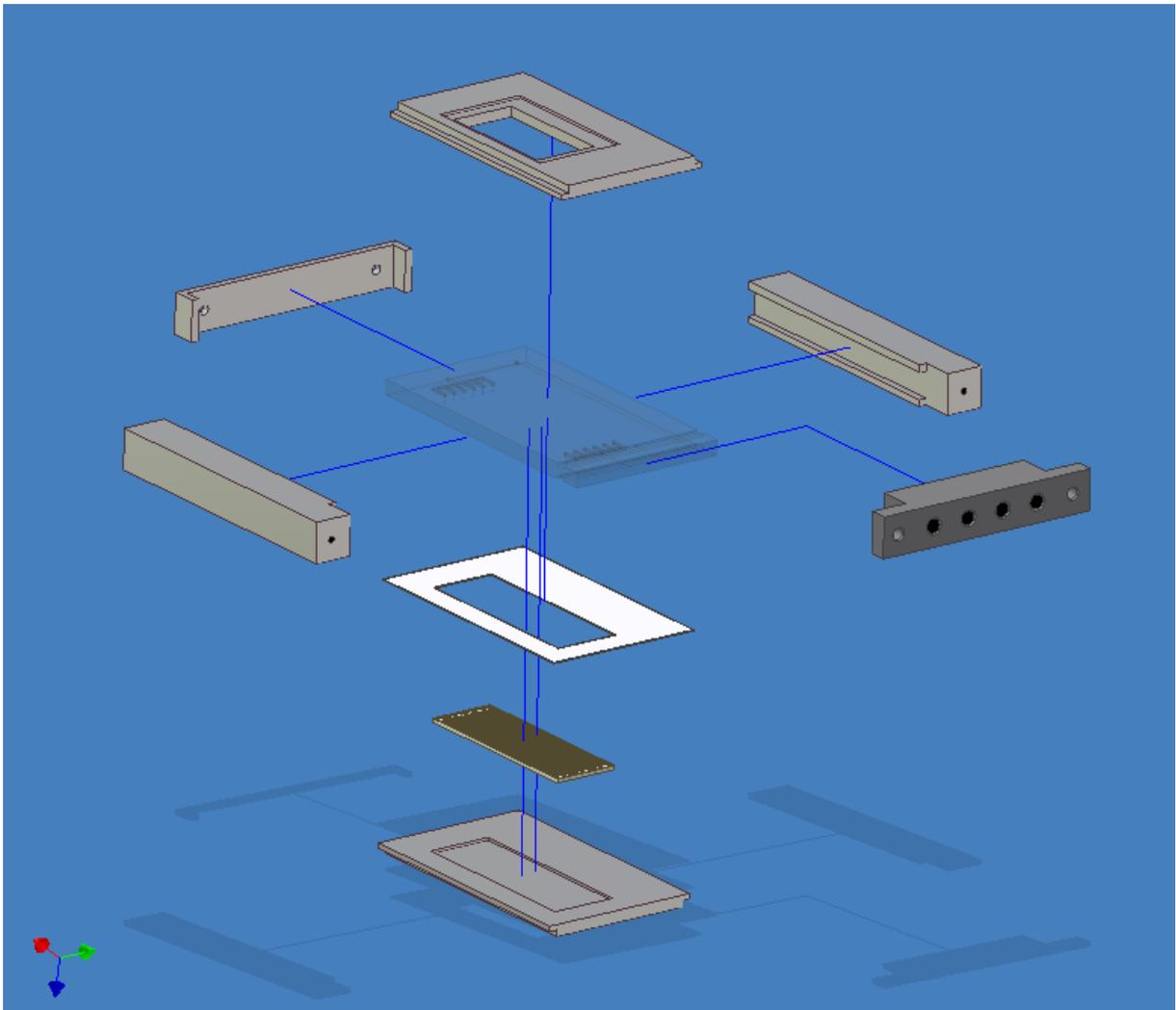
<i>Verbindung</i>	<i>Detektionswellenlänge</i>
4-Aminotoluol	235 nm
4-Nitrotoluol	275 nm

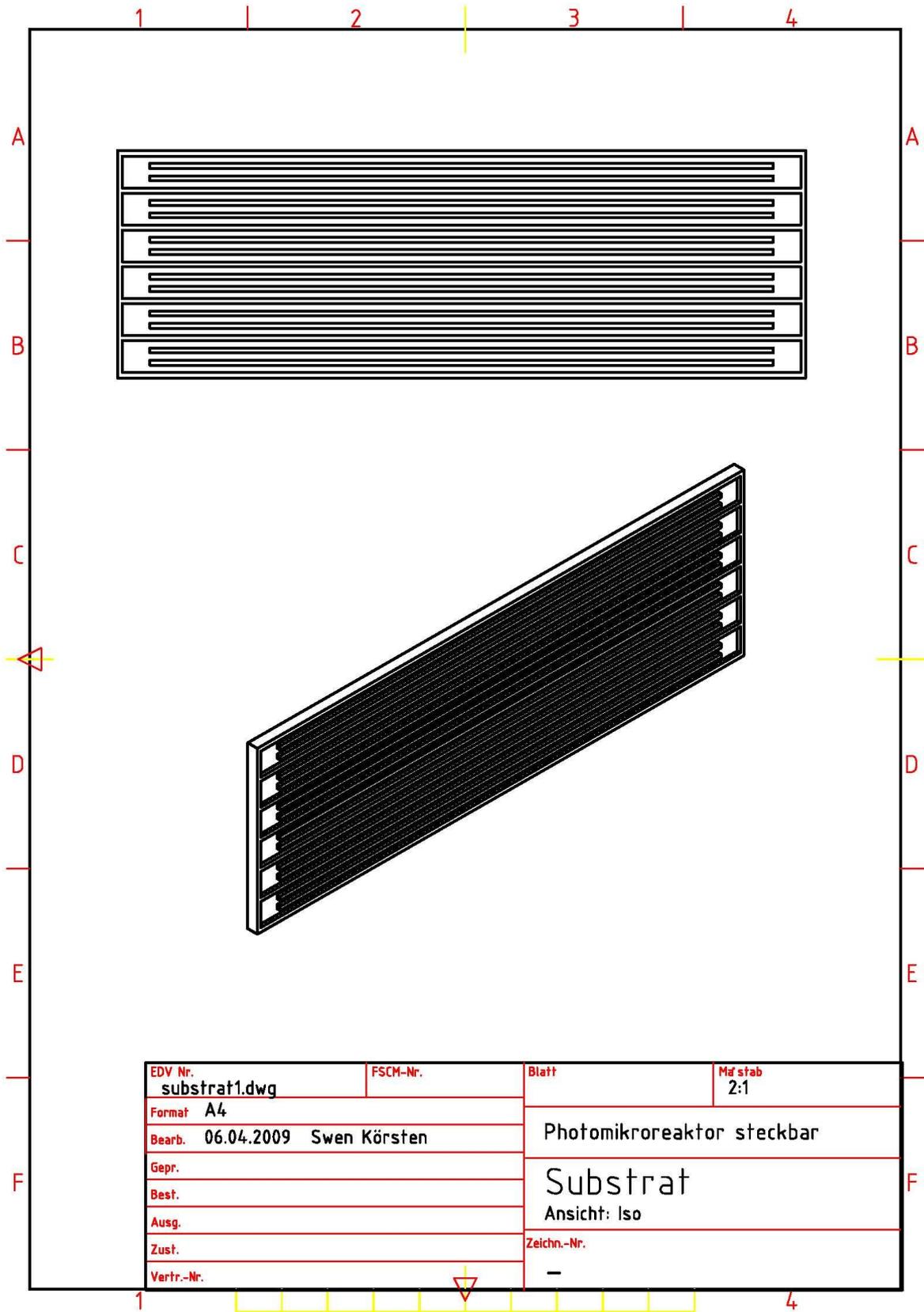
Bewertung*Einfache Bewertungskennzahlen*

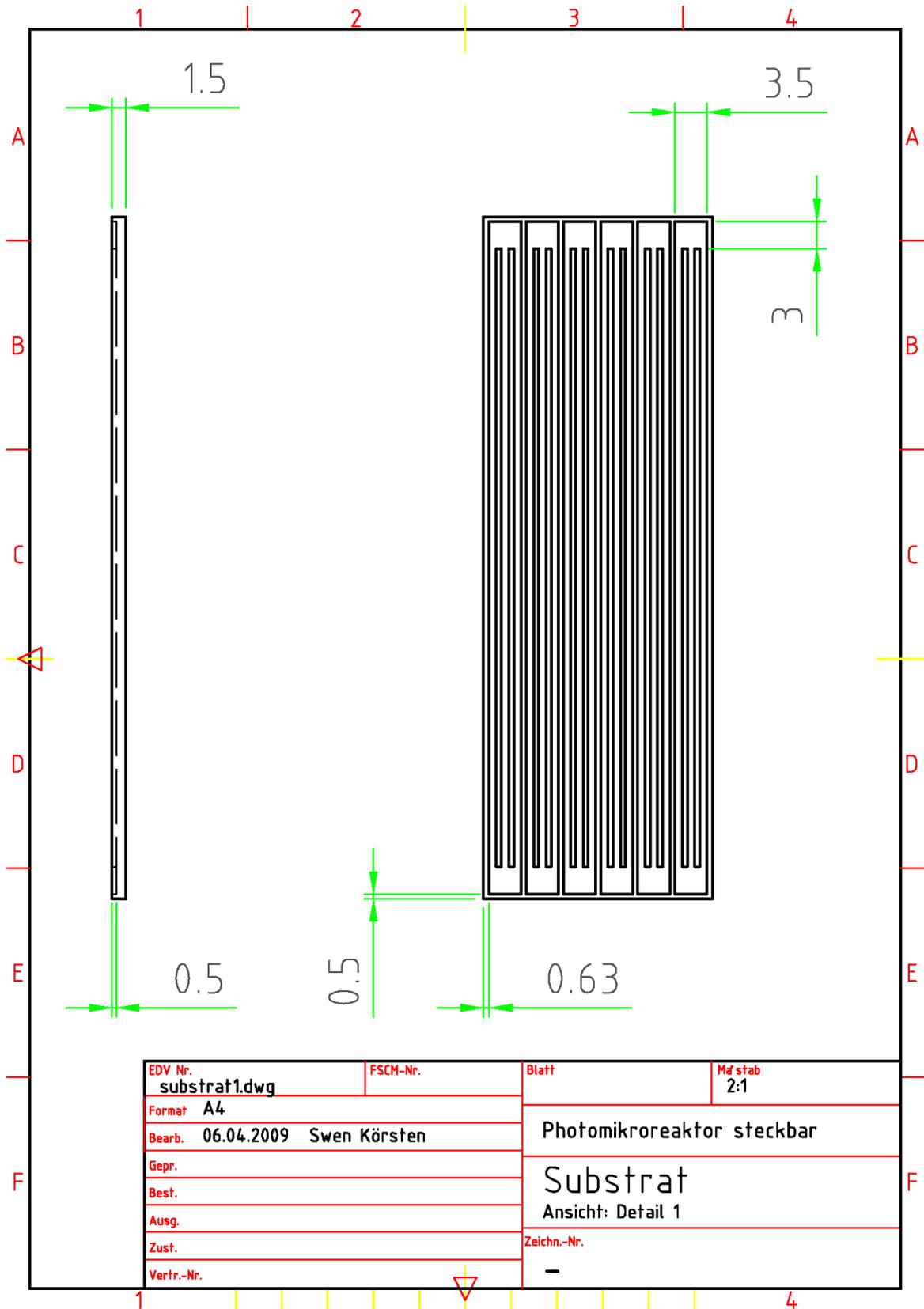
Atomökonomie	38,9 %
Ausbeute	bis 100 %
Masse Zielprodukt	107 µg
Masse eingesetzter Stoffe	275 µg
Stoffeffizienz	0,39
E-Faktor	1,57

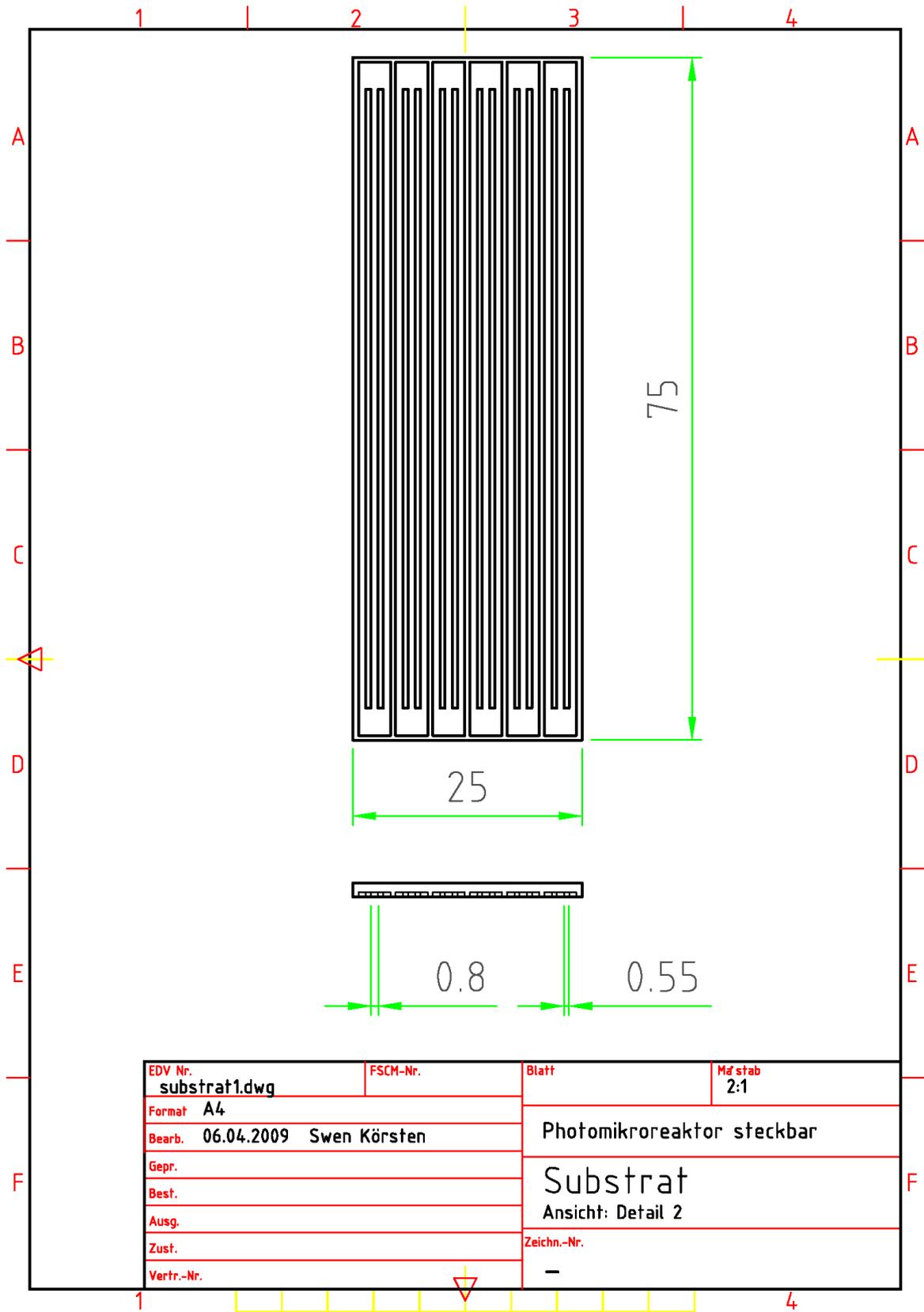
Operationsschema

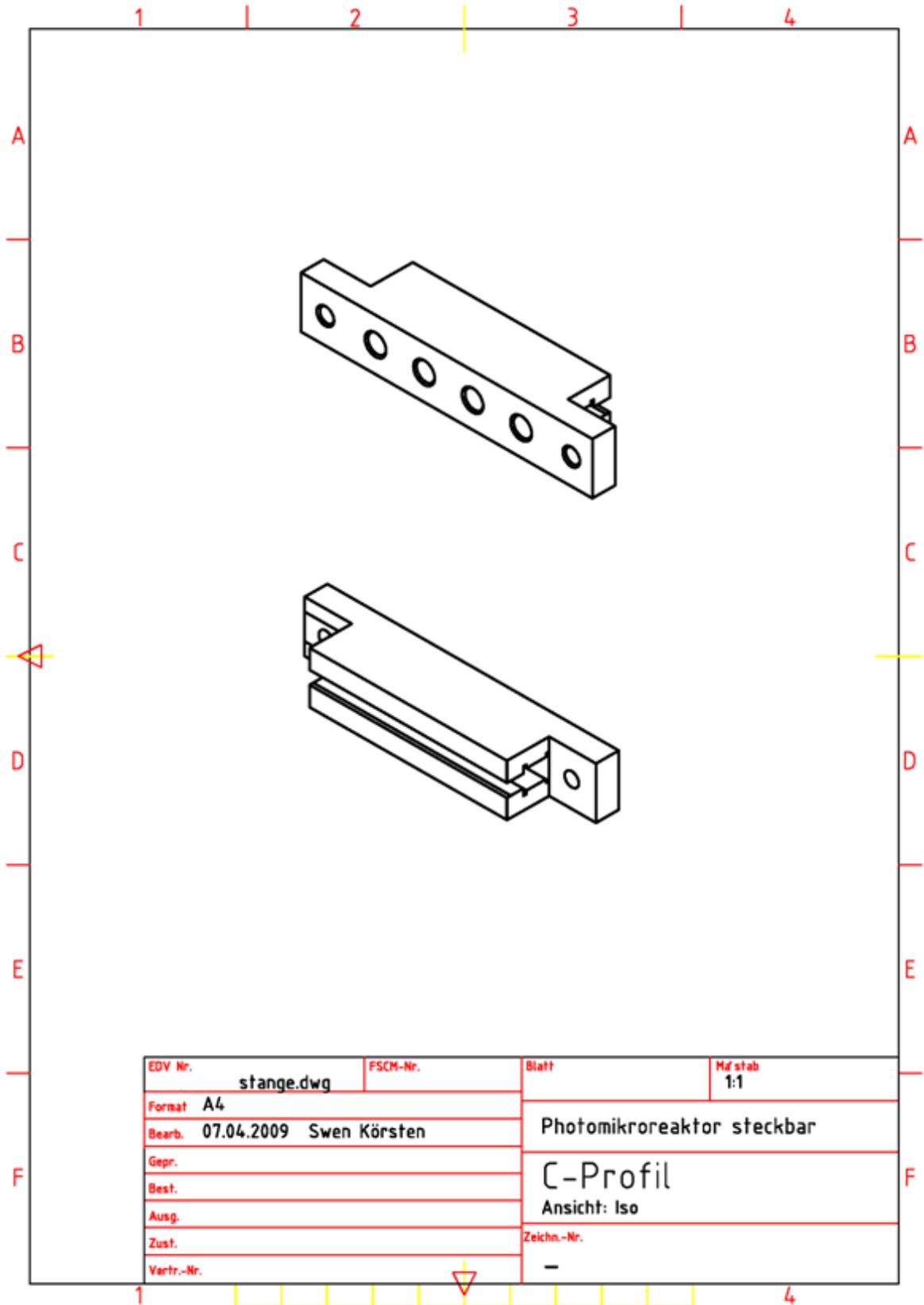
## 8.2 Fotomikroreaktor - Technische Zeichnungen

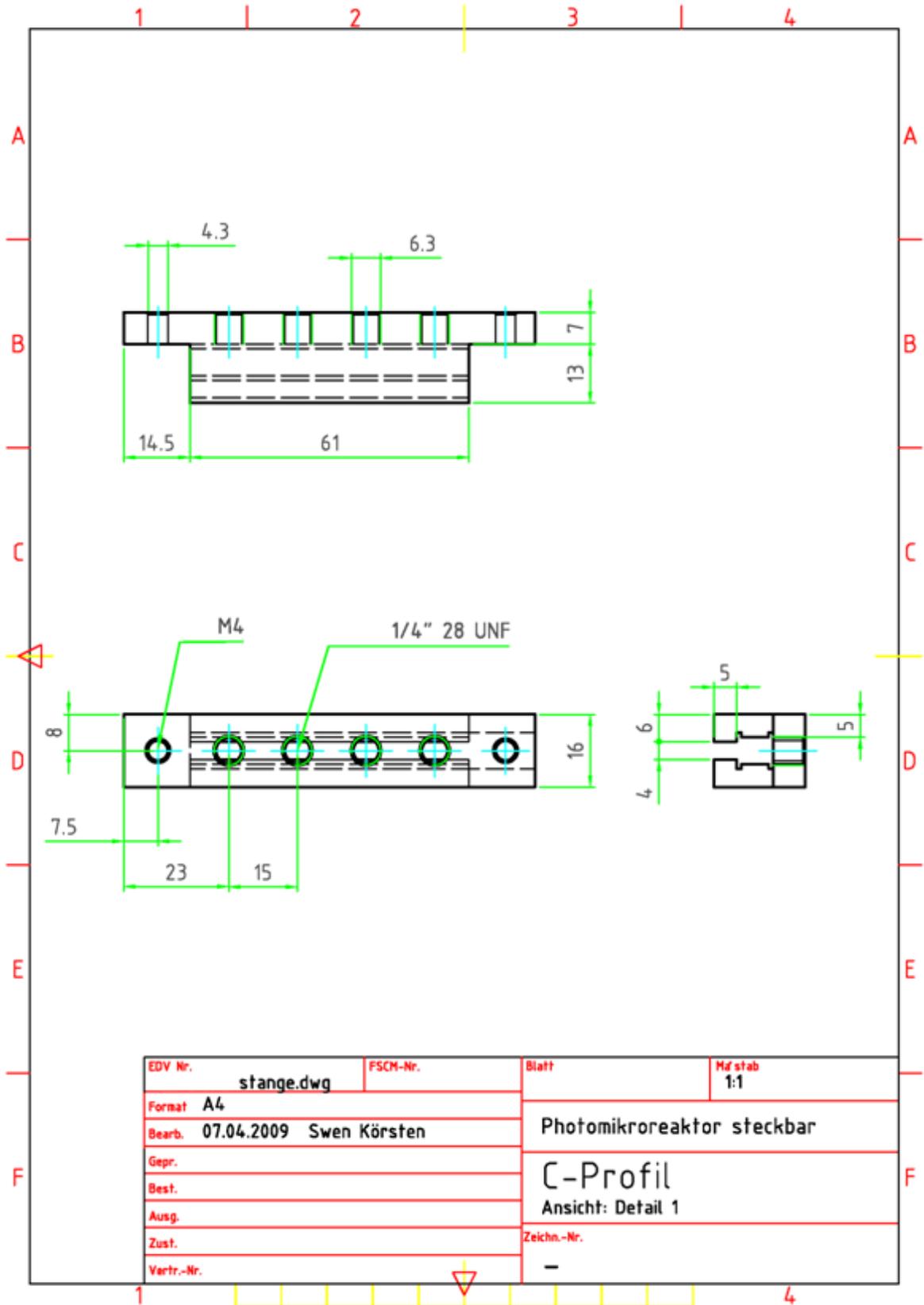


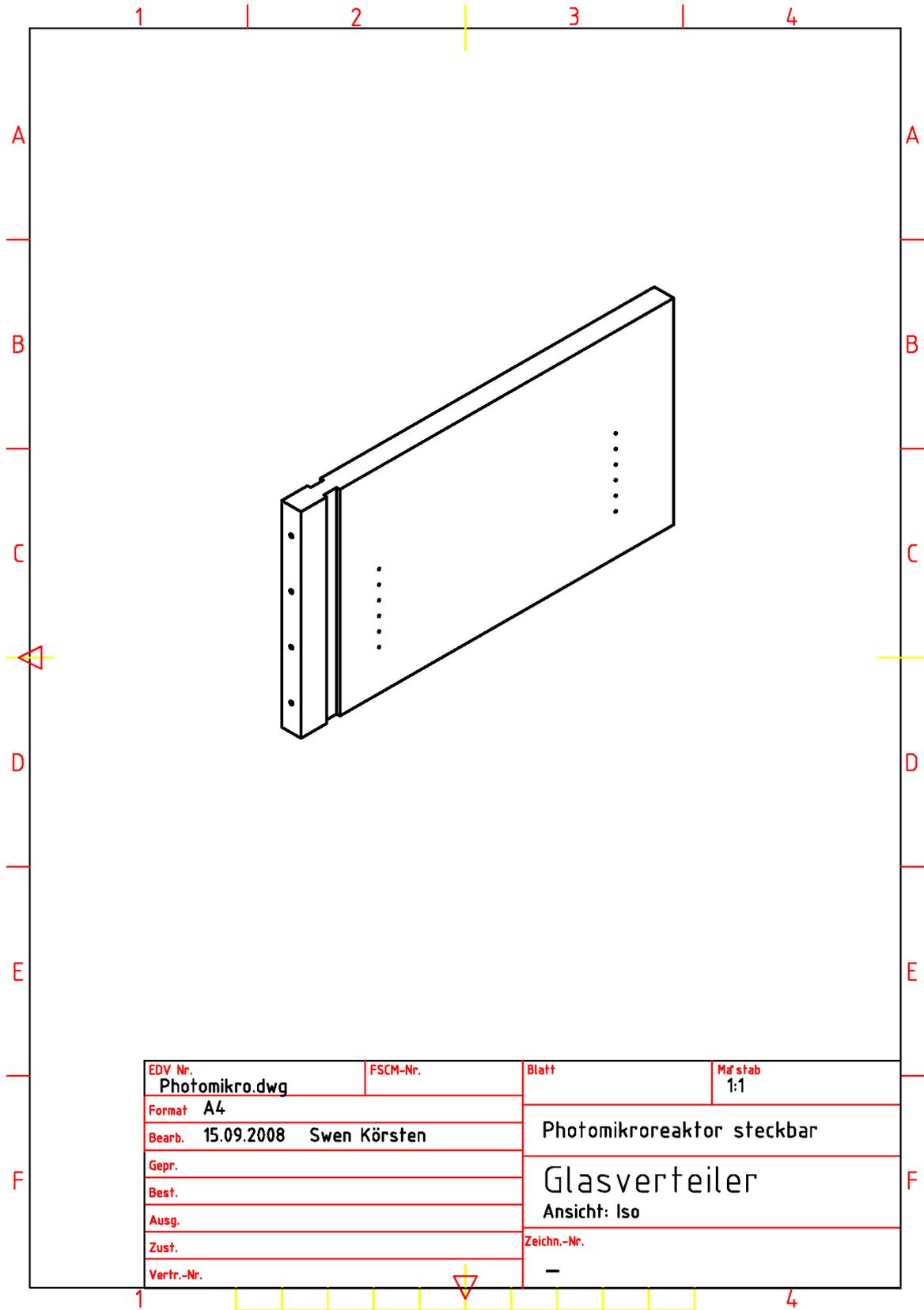


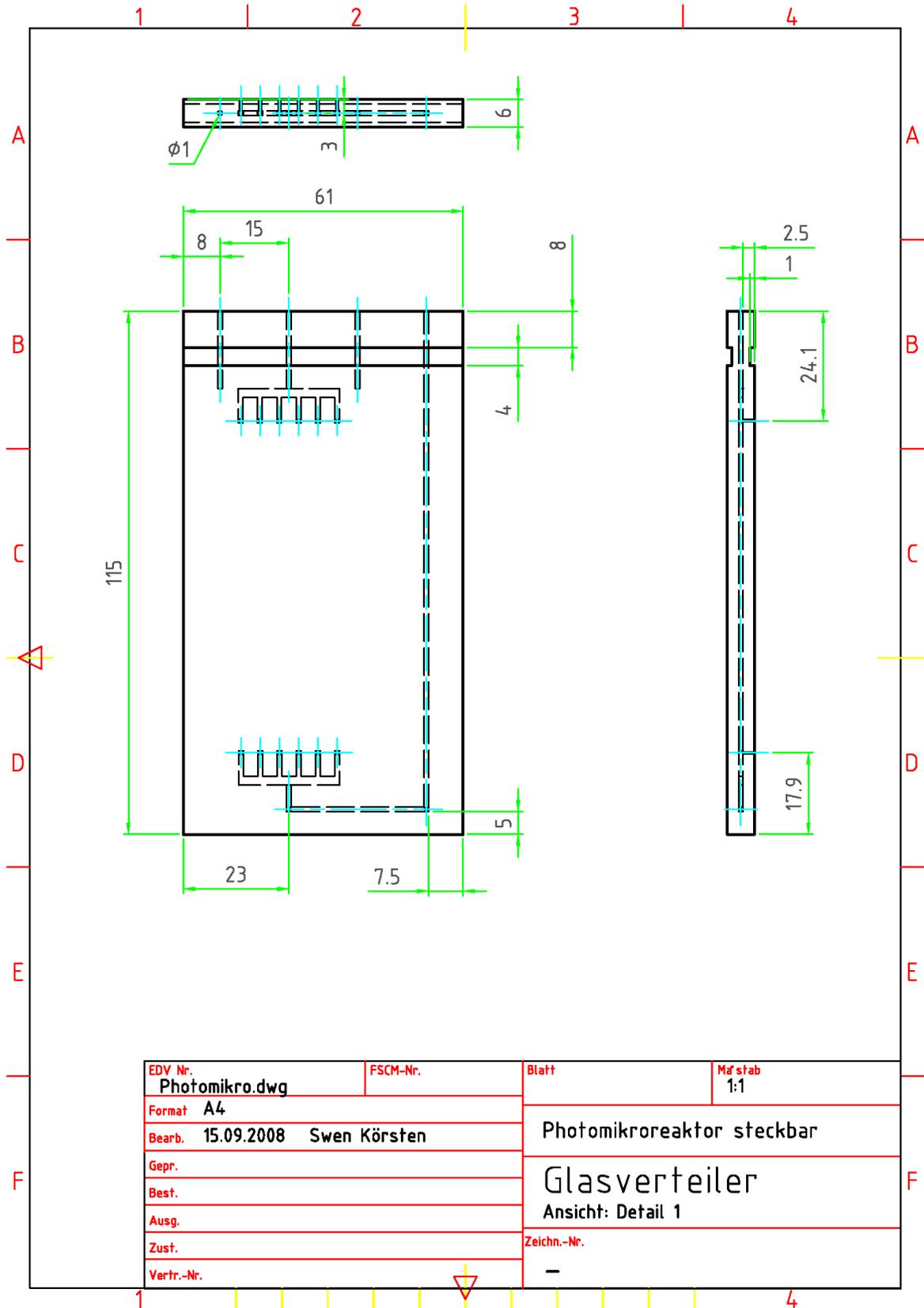


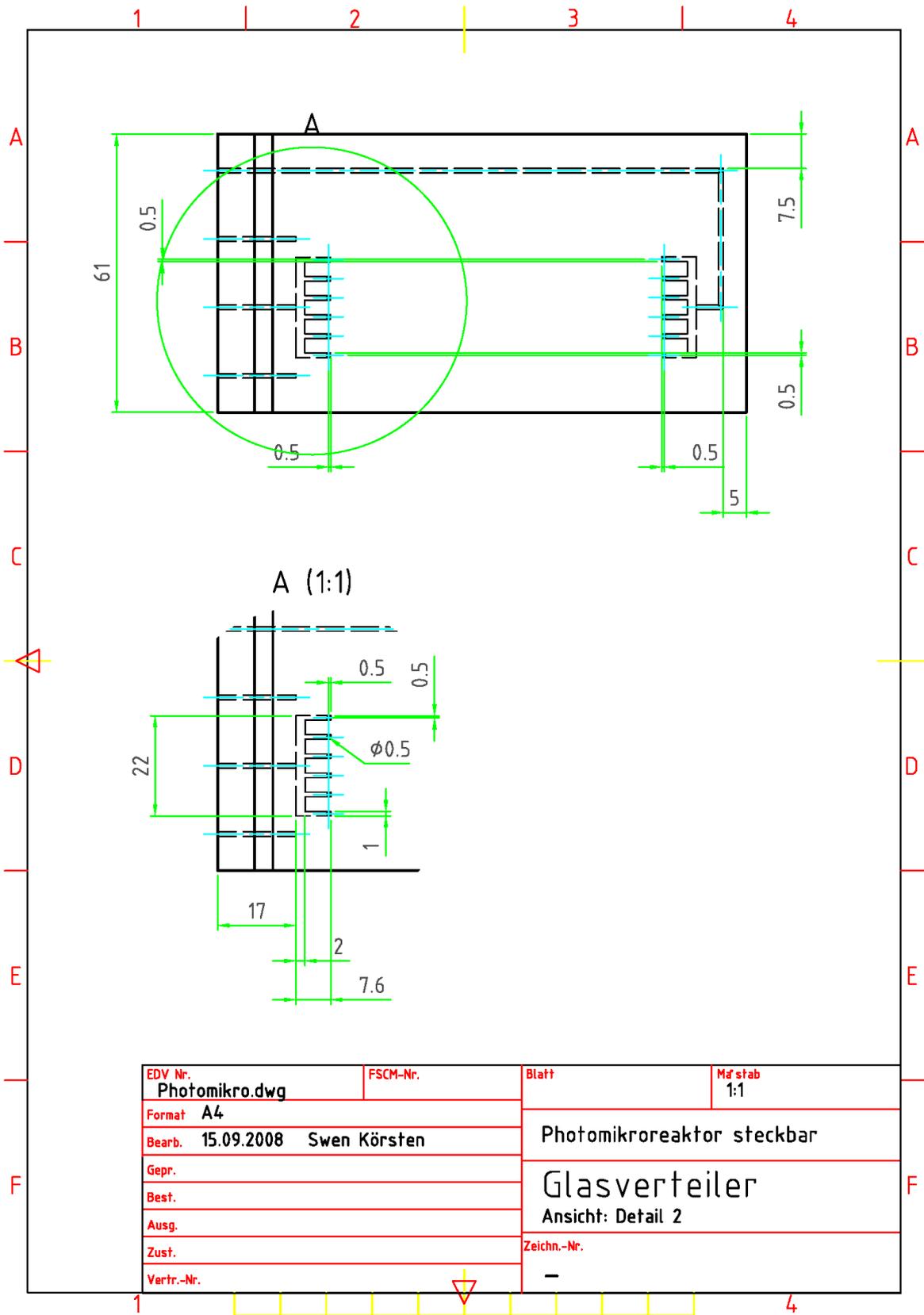




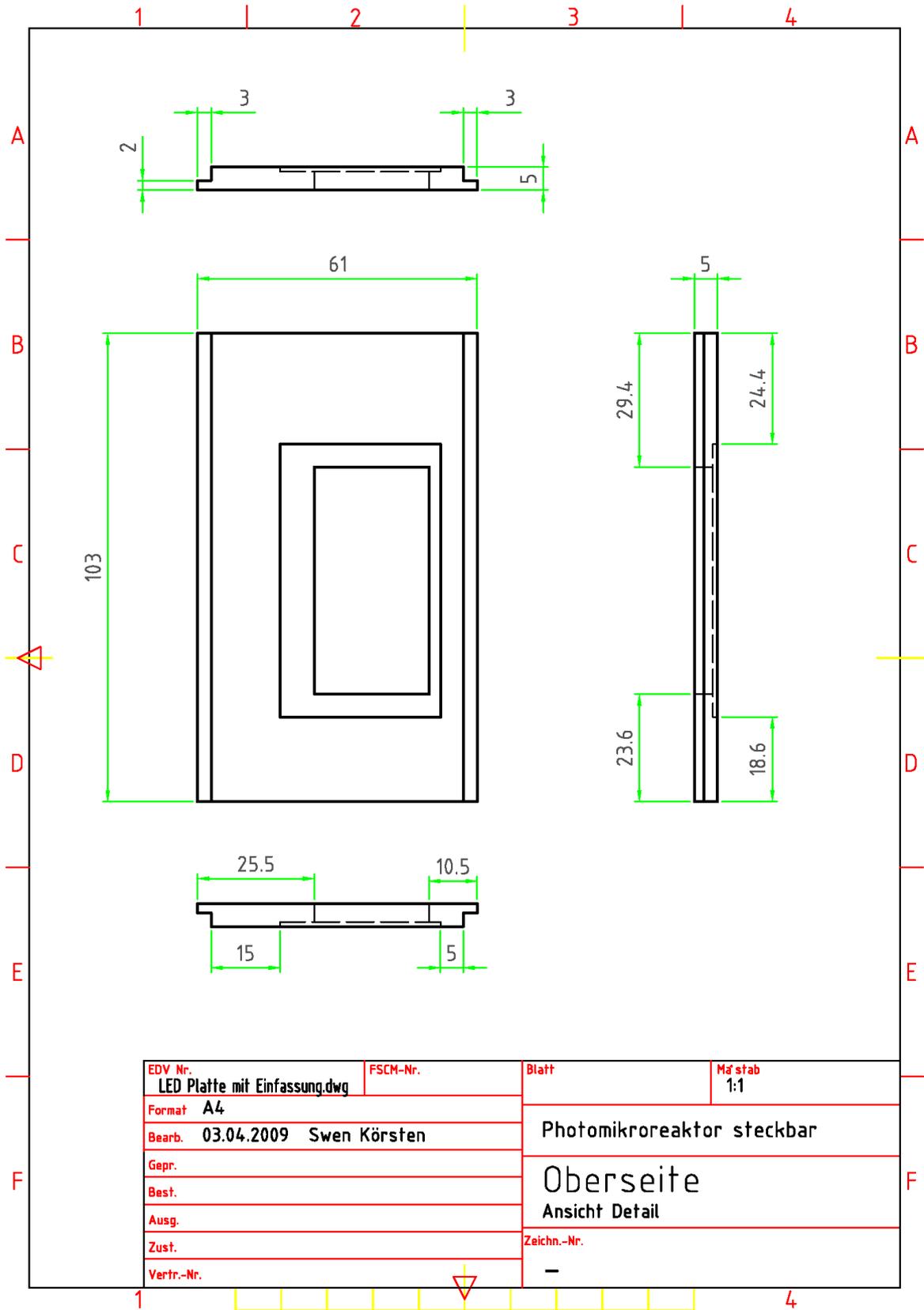


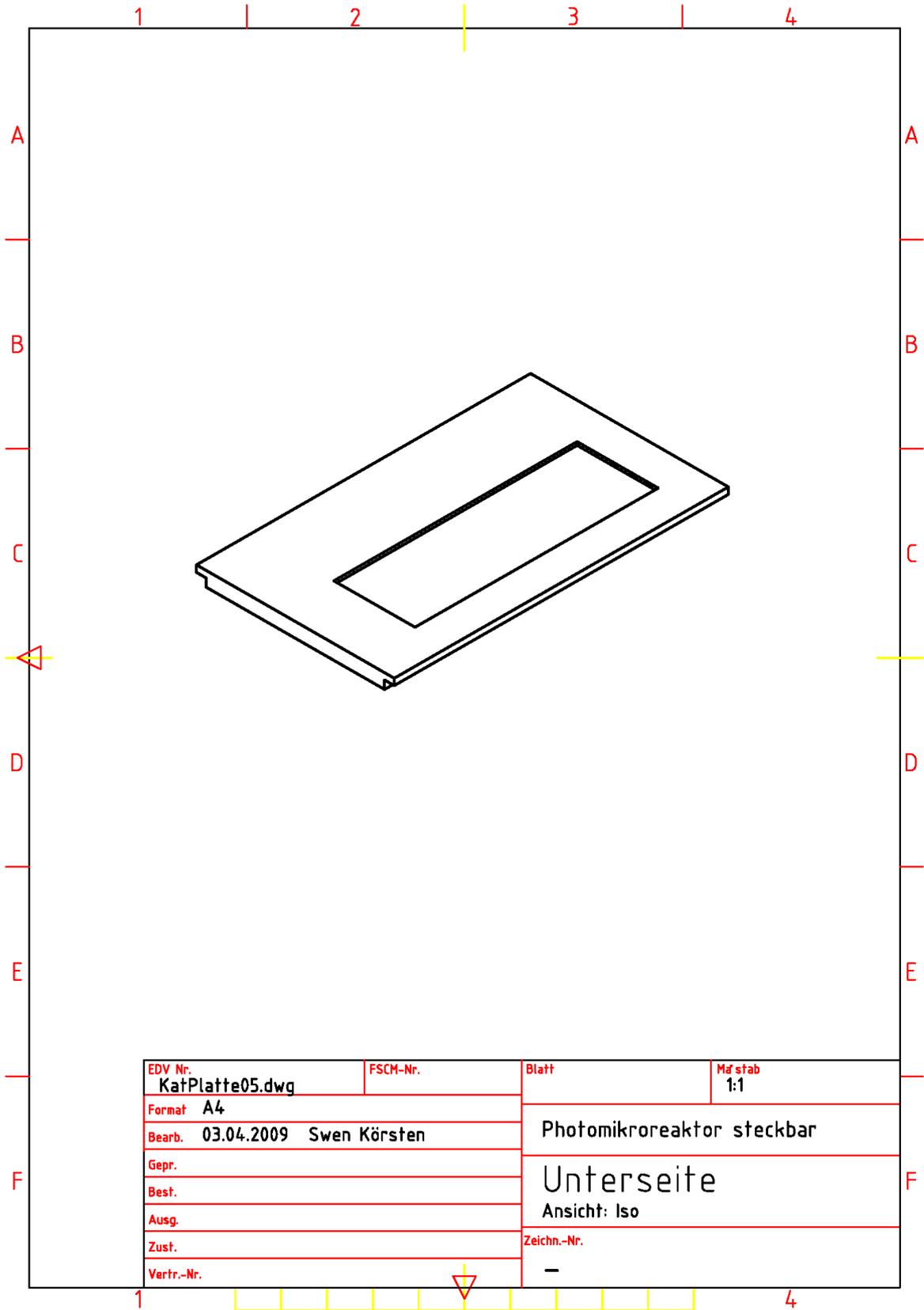


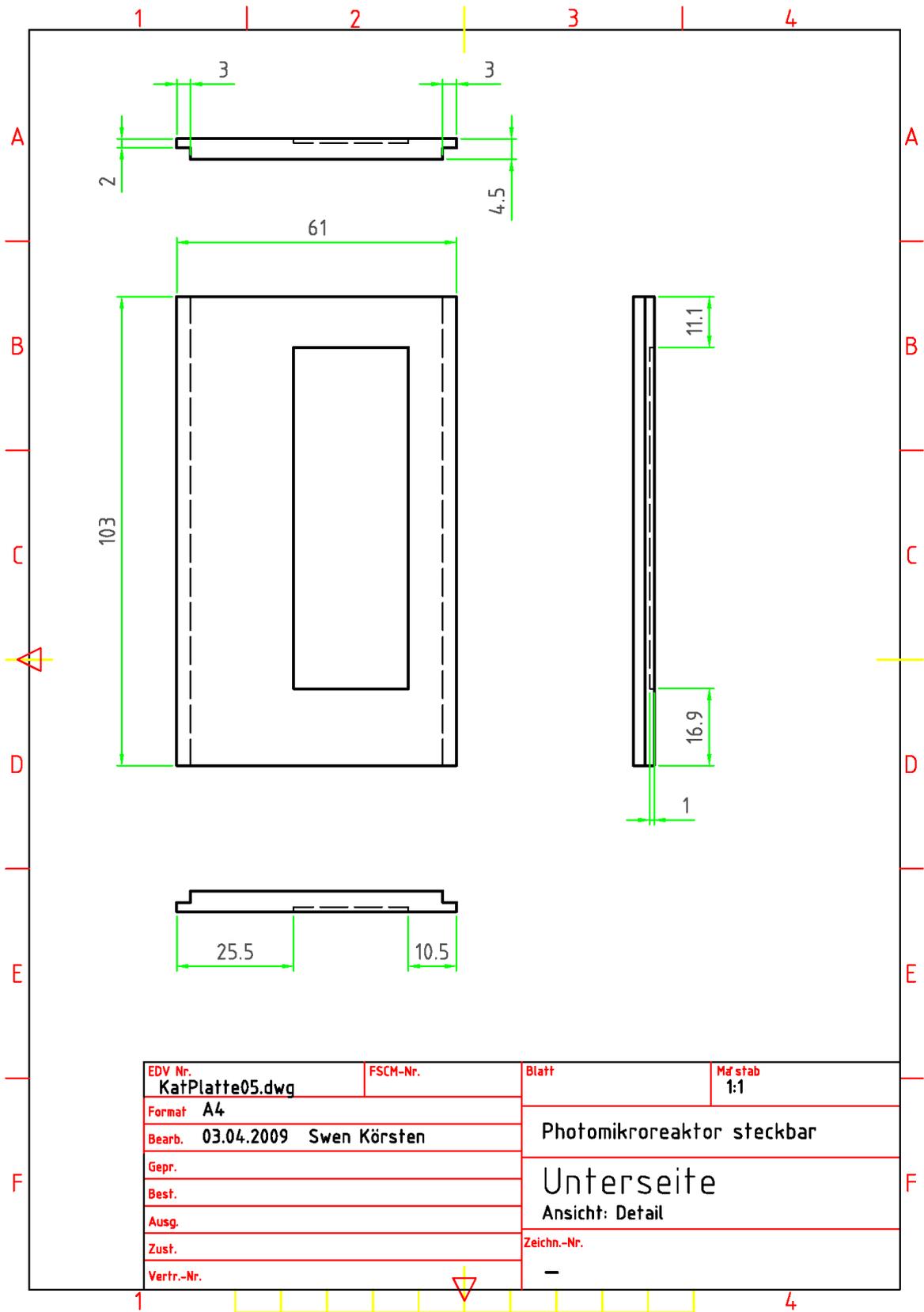


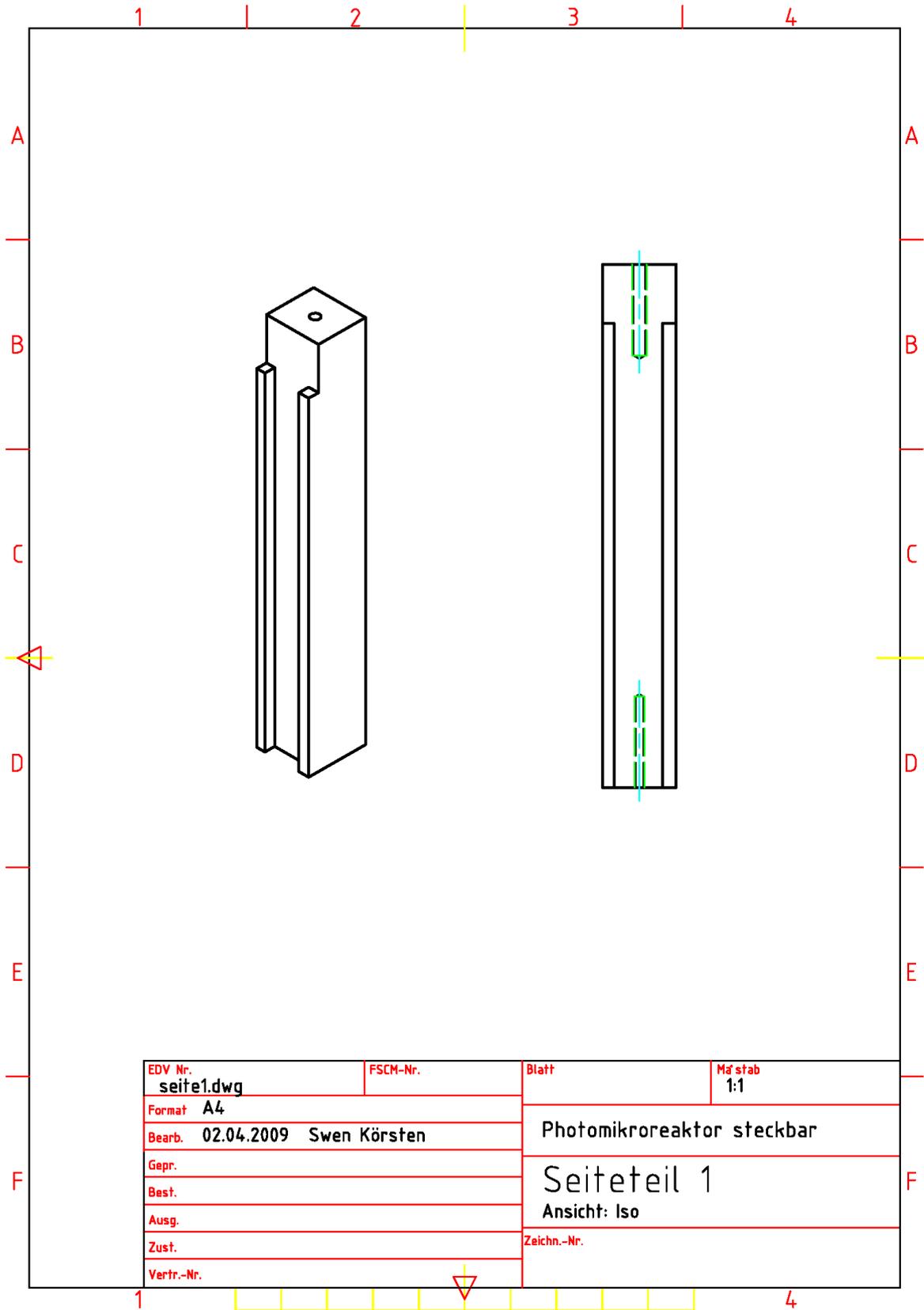




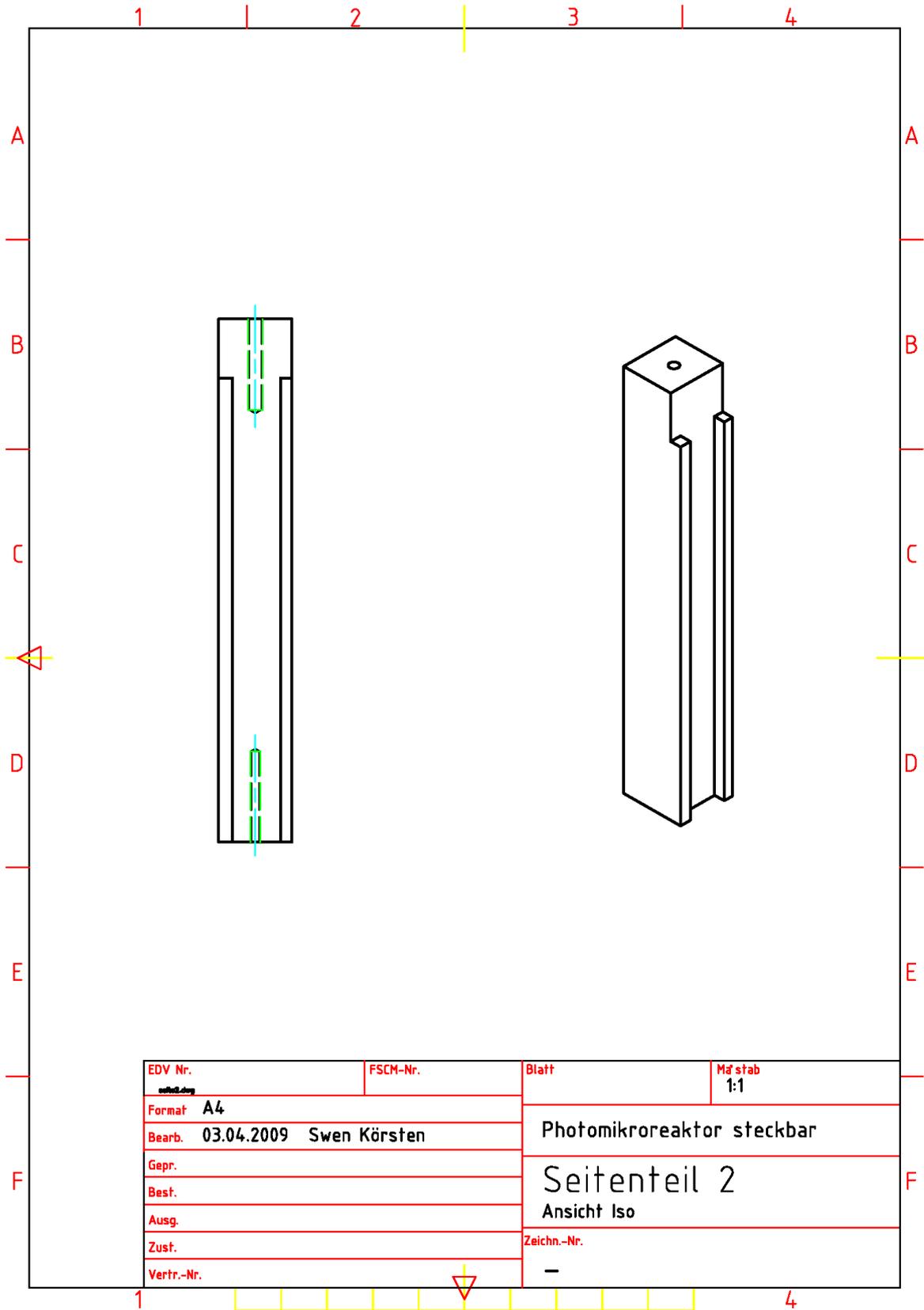




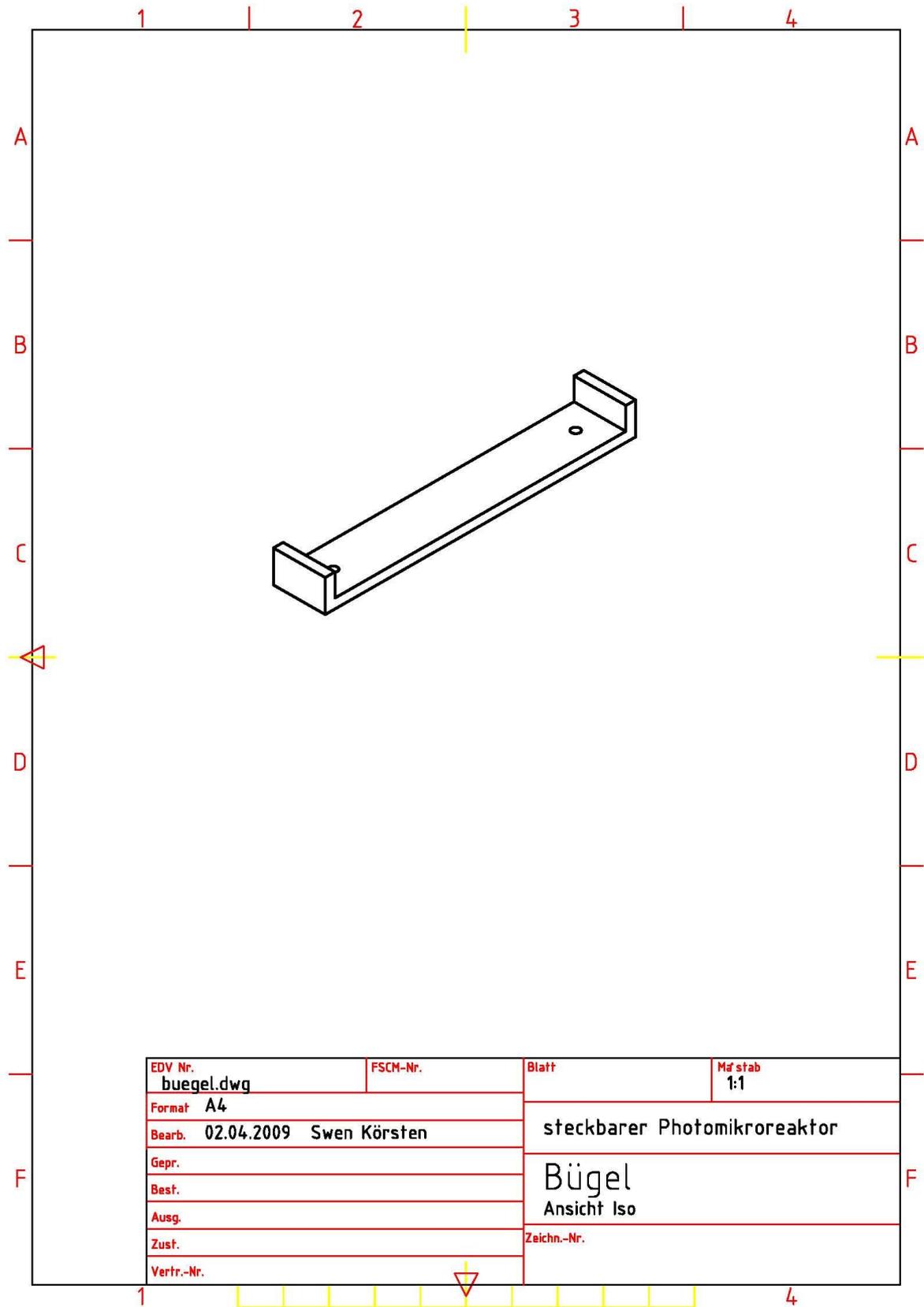


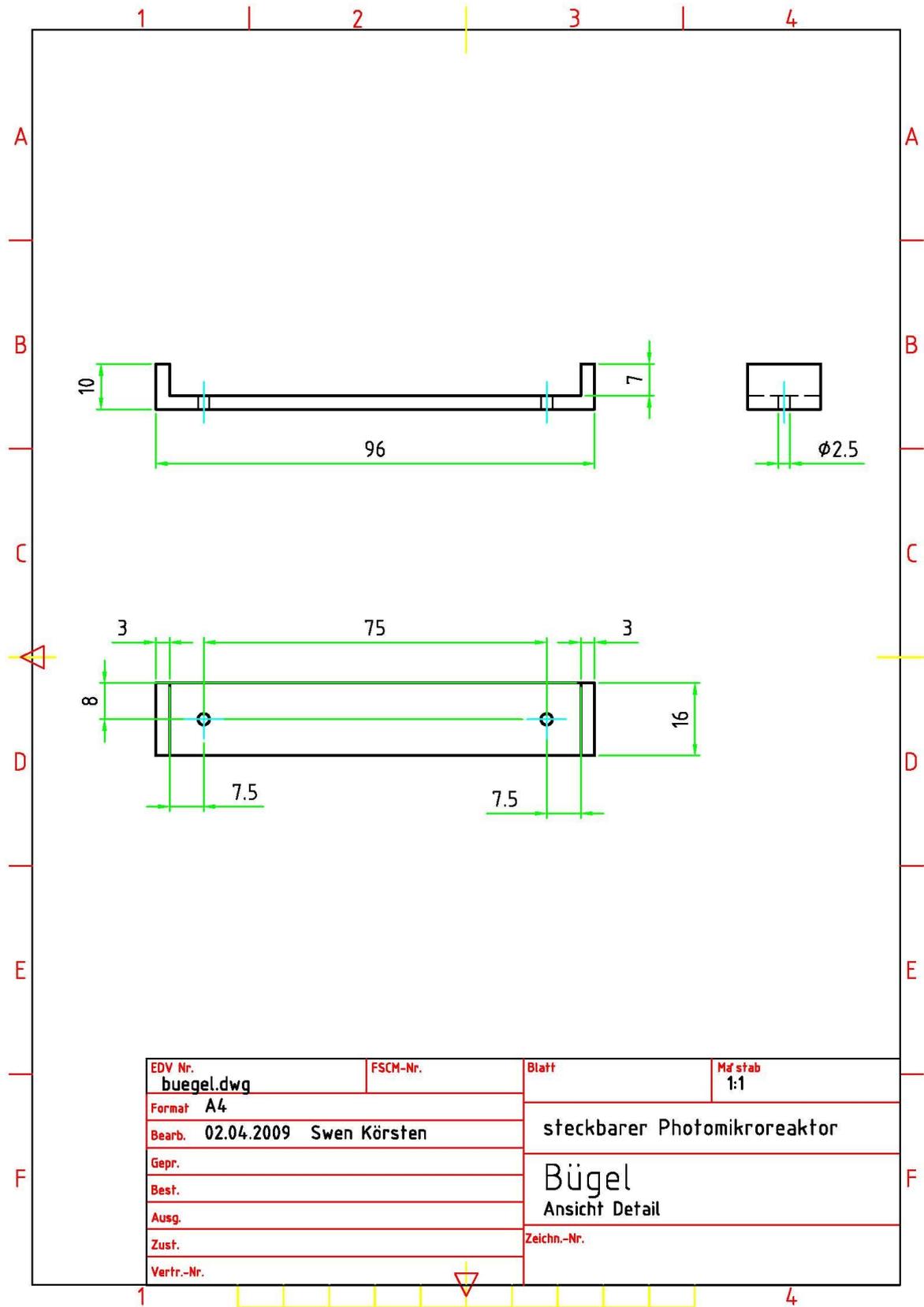






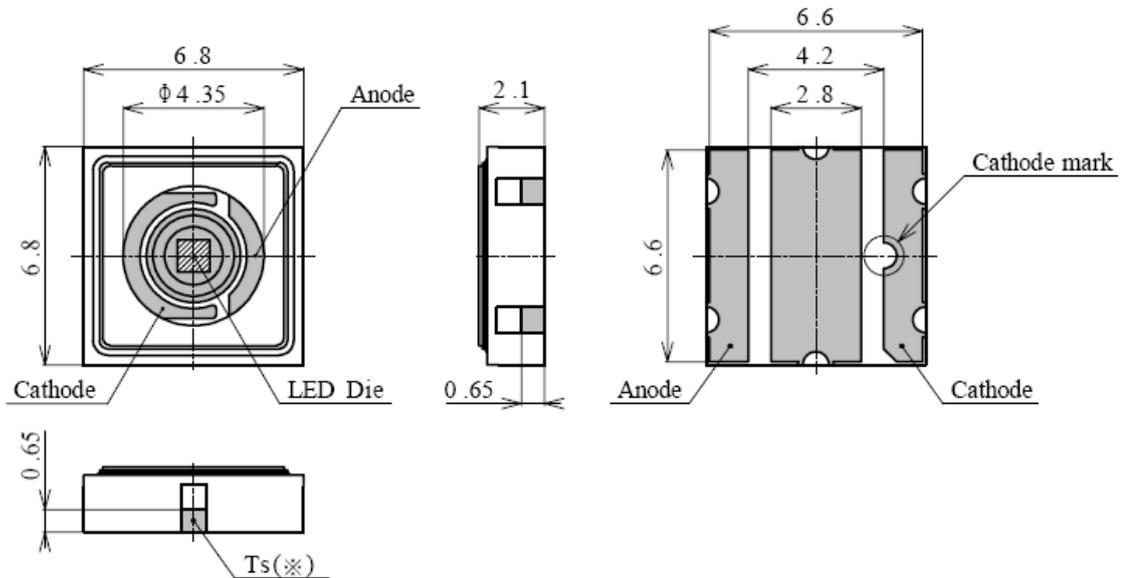






## 8.3 Leuchtdioden - Technische Daten

### 8.3.1 Nichia NCSU 033A(T)



#### (1) Absolute Maximum Ratings

( $T_s=25^{\circ}\text{C}$ )

Item	Symbol	Absolute Maximum Rating	Unit
Forward Current	$I_F$	700	mA
Pulse Forward Current	$I_{FP}$	1000	mA
Allowable Reverse Current	$I_R$	85	mA
Power Dissipation	PD	3.3	W
Operating Temperature	$T_{opr}$	-10 ~ + 85	$^{\circ}\text{C}$
Storage Temperature	$T_{stg}$	-40 ~ +100	$^{\circ}\text{C}$
Dice Temperature	$T_j$	130	$^{\circ}\text{C}$

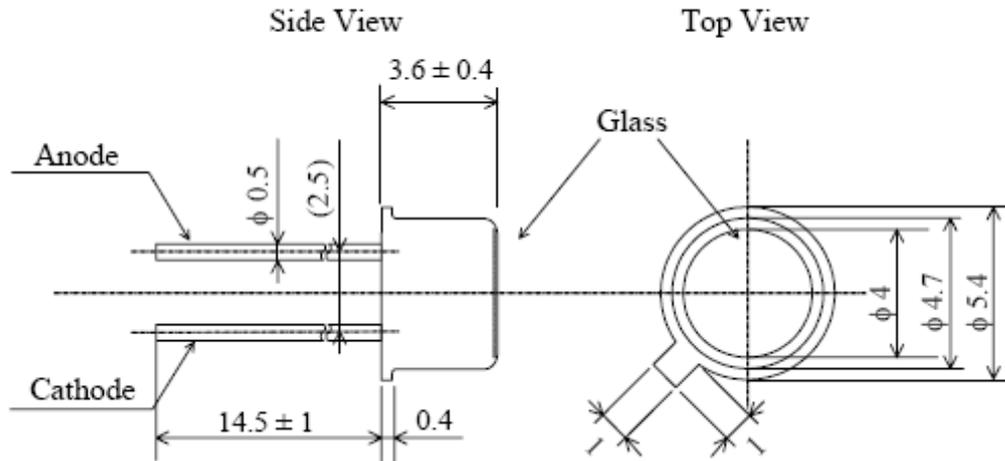
I<sub>FP</sub> Conditions : Pulse Width  $\leq$  10msec. and Duty  $\leq$  1/10

#### (2) Initial Electrical/Optical Characteristics

( $T_s=25^{\circ}\text{C}$ )

Item	Symbol	Condition	Min.	Typ.	Max.	Unit	
Forward Voltage	Rank H	$V_F$	$I_F=500[\text{mA}]$	4.0	-	4.4	V
	Rank M	$V_F$	$I_F=500[\text{mA}]$	3.6	-	4.0	V
	Rank L	$V_F$	$I_F=500[\text{mA}]$	3.2	-	3.6	V
Peak Wavelength	Rank U <sub>a</sub>	$\lambda_P$	$I_F=500[\text{mA}]$	360	(365)	370	nm
Spectrum Half Width		$\Delta\lambda$	$I_F=500[\text{mA}]$	-	(9)	-	nm
Optical Power Output	Rank P7	$P_o$	$I_F=500[\text{mA}]$	270	-	310	mW
	Rank P6	$P_o$	$I_F=500[\text{mA}]$	230	-	270	mW
	Rank P5	$P_o$	$I_F=500[\text{mA}]$	190	-	230	mW

## 8.3.2 Nichia NSHU 550A

(1) Absolute Maximum Ratings (Ta=25°C)

Item	Symbol	Absolute Maximum Rating	Unit
Forward Current	IF	25	mA
Pulse Forward Current	IFP	80	mA
Allowable Reverse Current	IR	85	mA
Power Dissipation	PD	100	mW
Operating Temperature	Topr	-30 ~ + 85	°C
Storage Temperature	Tstg	-40 ~ +100	°C
Soldering Temperature	Tsld	265°C for 10sec.	

IFP Conditions : Pulse Width  $\leq 10$ msec. and Duty  $\leq 1/10$

(2) Initial Electrical/Optical Characteristics (Ta=25°C)

Item	Symbol	Condition	Min.	Typ.	Max.	Unit	
Forward Voltage	VF	IF=20[mA]	-	3.5	4.0	V	
Peak Wavelength	$\lambda_P$	IF=20[mA]	370	375	380	nm	
Spectrum Half Width	$\Delta\lambda$	IF=20[mA]	-	10	-	nm	
Optical Power Output (new)*1	Rank 3	Po	IF=20[mA]	1510	1765	2140	$\mu$ W
	Rank 4	Po	IF=20[mA]	2140	2520	3020	$\mu$ W
	Rank 5	Po	IF=20[mA]	3020	3530	4280	$\mu$ W
Optical Power Output (old)*2	Rank 3	Po	IF=20[mA]	1200	1400	1700	$\mu$ W
	Rank 4	Po	IF=20[mA]	1700	2000	2400	$\mu$ W
	Rank 5	Po	IF=20[mA]	2400	2800	3400	$\mu$ W

## 8.4 SOLECTRO<sup>®</sup> - Titandioxid - Beschichtungsparameter

Die Bedingungen für die Beschichtung sind eine angelegte Spannung von 180 V über einen Zeitraum von 600 s, eine Spannungsrampe von 10 V / s, eine Frequenz von 1500 Hz und ein Tastverhältnis von 0,5 Einheiten. Es wird der Standardelektrolyt E 01 verwendet (Tabelle 8-1). Bei der Beschichtung von mikrostrukturierten Teilen muss darauf geachtet werden, dass durch geschickten Einbau des Substrats in das Beschichtungsbad der Verbleib von entstehenden Gasblasen in der Mikrostruktur verhindert wird, indem man es in den Wirbel des Rührers hängt<sup>[7]</sup>. Nach der Beschichtung erfolgte eine Temperierung im Muffelofen bei 400 °C für 1 h. Die spezifische Oberfläche des Katalysators, bestimmt durch BET, beträgt 51 m<sup>2</sup> / g bei einem Anatasanteil von 30 % und einem Rutilanteil von 70 %. Die Schichtdicke beträgt weniger als 80 µm<sup>[6]</sup>.

**Tabelle 8-1**

**Zusammensetzung des Elektrolyten E 01 für SOLECTRO<sup>®</sup> - Titandioxidschichten**

<b>Komponente</b>	<b>Konzentration [mol / L]</b>
Acetylaceton (Penta-2,4-dion)	0,5
Ammoniak	0,007
Ammoniumacetat	0,013
EDTA-Na <sub>2</sub>	0,1
2-Propanol	0,65
Tetraethylortotitnat	0,05

## 8.5 Peltierelement - Technische Daten

**Tabelle 8-2**

**technische Daten des verwendeten Peltierelements**

---

Bestellbezeichnung	QC-71-1.4-6.0MHS
Abmessungen	30 mm x 30 mm x 3,8 mm
I max	6,0 A
U max	8,6 V
Q max	29,60 W
$\Delta\theta$ max	71 K

---

## Veröffentlichungen und Vorträge

### Vorträge auf internationalen Konferenzen

- „The Purification of Ionic Liquids Using Aqueous Liquid / Liquid Extraction in a Micro-Mixer“  
9<sup>th</sup> International Conference on Microreaction Technology, Potsdam, 6.-8.9.2006
- „Microreactors for the Basic Organic Teaching Lab Course“  
10<sup>th</sup> International Conference on Microreaction Technology, New Orleans LA, USA, 6.-10.4.2008

### Poster auf Konferenzen und Projekttreffen

- „Entwicklung trägerfixierter Katalysatoren für die Abluft- und Wasserreinigung auf der Basis plasmagestützter Oberflächentechnik-TRAEKAT, Teilprojekt strahleninduzierte Wasserreinigung“  
noa-Statusseminar, Löbau, 25.-26.4.2007
- „Photoreaktor für die Wasserentkeimung“  
Industrietage Wassertechnik, DECHEMA-Haus, Frankfurt am Main, 13.-14.11.2007
- „Leuchtdioden in der Chemie“  
Fakultätswochen der Friedrich-Schiller-Universität, Goethe-Galerie, Jena, 10.-12.4.2008
- „MiMiLe – Middle-German Cluster of Microreaction Teaching Experiments - Single Phase and Biphasic Reaction Systems in Microreactors“  
Workshop on „Droplet-based microfluidics for high-throughput applications in life sciences“, IPHT, Jena, 13.-14.11.2008

### Koautor von Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- D. Kralisch, A. Stark, S. Korsten, G. Kreisel, B. Ondruschka, „Energetic, environmental and economic balances: Spice up your ionic liquid research efficiency“, *GreenChemistry* **2005**, 7 301-309

### Aussteller auf Messen

- „Mikroraktoren für Forschung und Lehre“  
Hannover - Messe 2009, Halle 2 Stand D 62

## **Selbständigkeitserklärung**

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

Jena, 26. Oktober 2009