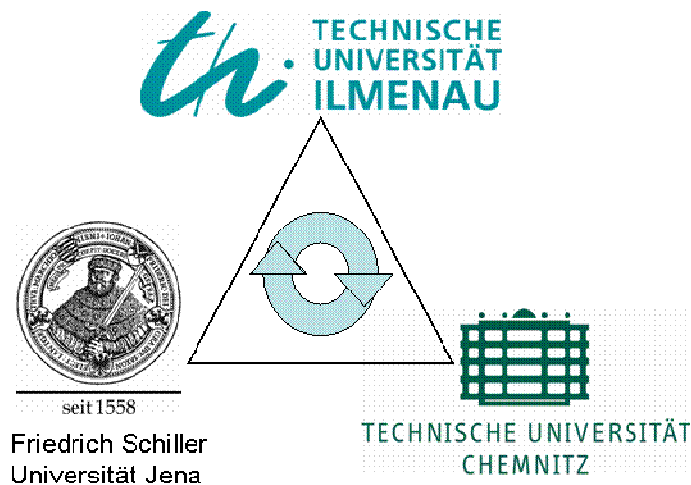




seit 1558



Versuch: Entfärbung von Methylenblau an TiO_2 mit Hilfe von UV-LEDs im Fotomikroreaktor



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



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

1 Einleitung

Fotochemische Reaktionen sind die Quelle des Lebens auf der Erde. Die Fotosynthese ist eine am weitesten verbreitete chemische Reaktion überhaupt und demonstriert eindrucksvoll die Bedeutung des UV/VIS-Bereichs der elektromagnetischen Spektrums für die Durchführung chemischer Reaktionen. Neben der Fotosynthese sei hier noch besonders an die atmosphärische Fotochemie erinnert, welche über den Ozonkreislauf ebenfalls große Bedeutung für die Erhaltung des Lebens auf der festen Erdoberfläche besitzt.

Fotoreaktionen in der präparativen und technischen Chemie nehmen wegen des gegenüber thermischen Reaktionen erhöhten apparativen und chemischen Aufwandes (spektralreine Lösungsmittel, Stabilität des optischen Systems unter den Realbedingungen, Arbeit in verdünnten Lösungen oder mit geringen Umsätzen zur Vermeidung von fotochemischen Folgereaktionen) einen festen aber begrenzten Platz in der chemischen Technik ein.

Fotoreaktionen werden gegenüber thermischen Reaktionen immer dann der Vorzug gegeben, wenn:

- die Produkte thermisch nicht zugänglich sind (Woodward-Hoffmann-Regeln, z. B. Vitamin D₃),
- bei thermischer Aktivierung der Reaktion andere Mechanismen bevorzugt sind oder der Anteil an Nebenprodukten stark anwächst (Halogenierung von Toluol),
- bei der Synthese von hochwertigen Spezialprodukten der erhöhte Aufwand nicht ins Gewicht fällt (ökonomische Kosten-Nutzen-Rechnung).

Die technische Realisierung einer Fotoreaktion setzt die Kenntnis relevanter fotochemischer und makroskopischer Kenndaten voraus:

- die UV/VIS-Spektren aller Reaktionskomponenten einschließlich der verwendeten Lösungsmittel
- die Quantenausbeuten aller ablaufenden Fotoreaktionen sowie die Kenntnis möglicher Dunkelreaktionen (Radikalkettenreaktionen)
- Reaktionsenthalpien, Viskositäten, Löslichkeiten u.a. in Analogie zu thermischen Reaktionen

Die Besonderheit kontinuierlicher Fotoreaktionen besteht in der komplizierten Überlagerung der Konzentrations-, Temperatur- und Strömungsprofile mit dem nichtlinearen Strahlungsfeld (exponentieller Abfall, Lambert-Beer'sches Gesetz). Die auch für thermische Reaktionen übliche Stoff-, Enthalpie- und Impulsbilanz (Ermittlung der Strömungsform) ist demnach durch die Strahlungsenergiebilanz zu ergänzen. Wenn man sich längs einer Raumkoordinate bewegt, findet man daher an jedem Ort eines Fotoreaktors andere Bedingungen vor. Die Modellierung eines Fotoreaktors führt zu Systemen nichtlinearer Differentialgleichungen, die nur mit Vereinfachungen numerisch lösbar sind. Bei optisch dichten Medien (hohe

Extinktionen) fällt die Lichtenergie im Submillimeterbereich unmittelbar an der Strahlerwand gegen den Wert 0 ab. Die fotochemische Reaktion verläuft dann genau in dem Bereich, wo die Strömung (laminare Grenzschicht) und die Temperatur (Wärmeübergang) ihren größten radialen Gradienten haben. Die Verhältnisse werden damit unübersichtlich, so dass im Allgemeinen empirische Untersuchungen notwendig sind.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Mikroreaktionstechnik

Die Mikroreaktionstechnik (MRT) ist eine relativ neue und innovative Technologie mit einem hohen Anwendungspotential in der Industrie sowie in der Forschung und Entwicklung. Ein großer Vorteil ist die kontinuierliche Prozessführung die zur Prozessintensivierung der Synthese beiträgt. Chemische Synthesen können mit einer höheren Effizienz und Selektivität durchgeführt werden. Die Verwendung von kleinen Volumen erhöht die Sicherheit dieser Technologie und verringert die eingesetzte Lösungsmittelmenge für einen Syntheseschritt. 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),
- geschlossene Systeme verhindern Kontamination,
- Reduzierung von Lösungsmittelverbrauch und Abfall,
- neue Synthesewege (erhöhte Temperatur und Druck und Konzentration).

Es gibt sehr gute Übersichten zu organischen Reaktionen mittels MRT in Büchern von Wirth *et. al.*^[1] und Hessel *et. al.*^[2]. Tabelle 1 zeigt eine Auswahl beschriebener Reaktionen.

Tabelle 1: 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, CO ₂ -Absorbtion	Hydrierung

Aber nicht alle Reaktionen ziehen Nutzen aus der MRT und der etablierten Chemie in Kolben und Kesseln können andere Vorteile zugesprochen werden. Viele Reaktionen die Feststoffe beinhalten oder bei denen diese entstehen sind in 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 Bedingungen könnten aber langsame Reaktionen in schnelle umgewandelt werden. Hier ist das wahre Potenzial der MRT noch nicht ausgenutzt und es besteht Forschungsbedarf.

Ältere Definitionen beschreiben Mikroreaktoren auf der Grundlage ihres Herstellungsprozesses. So versteht man unter einem Mikroreaktor ein miniaturisiertes Reaktionssystem, das, zumindest teilweise, mit Methoden der Mikrotechnologie oder der Präzisionsfertigung hergestellt wurde. Charakteristische Abmessungen der inneren Strukturen eines Mikroreaktors liegen dabei in einem Bereich, der sich von Submikrometer bis Submillimeter erstreckt^[3].

2.2 Fotoreaktionen

Wenn wie in der Natur zur Fotosynthese im Labor zu chemischen Synthesen Licht als alternative Energiequelle genutzt wird, trägt das zur Umweltfreundlichkeit der Chemie bei. Der Eintrag von Licht als Reaktionsmedium oder als Aktivierungsenergie der

Ausgangsmaterialien bietet die Möglichkeit für mildere Reaktionsbedingungen im Vergleich zu thermischen Alternativen und wurde schon 1908 von G. Ciamician entdeckt^[4].

Fotochemische Reaktionen können in Molekülen bei der Absorption von Licht ausgelöst werden. Es ändern sich dabei vor allem 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 1 links).

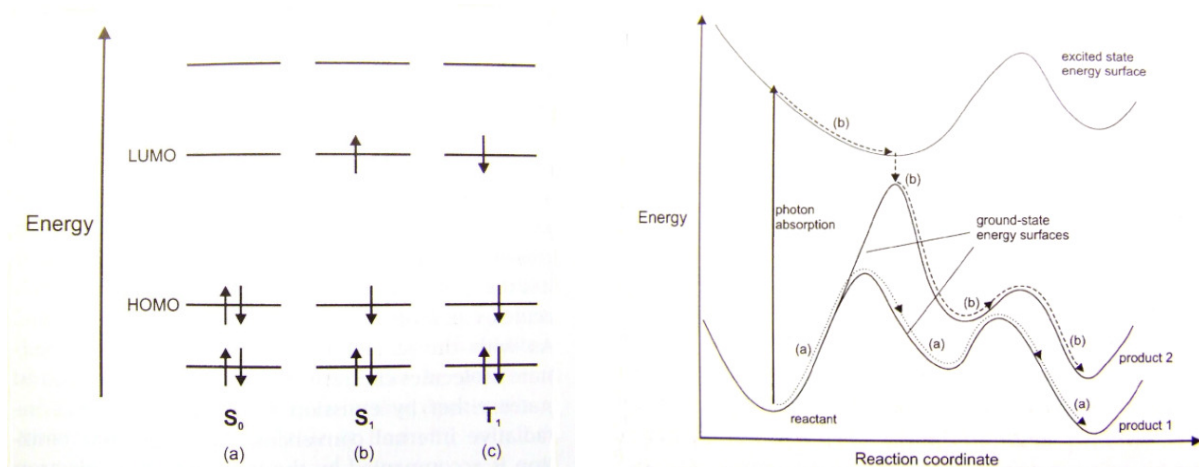


Abbildung 1: Energiediagramm für fotochemische Reaktion, links: durch Intersystem crossing ergibt Tripletzustand T_1 aus erstem angeregten Zustand S_1 ; rechts: Grundzustand a und angeregter Zustand b für ein Molekül

Das Molekül geht in einen neuen, angeregten Zustand über, 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 meist selektiv. Abbildung 1 rechts stellt diese Selektivität am Beispiel der fotochemischen Bildung des höher energetischen Produkts dar. Infolge der insgesamt höheren Energie sind die Aktivierungsenergien der Zwischenstufen einer Reaktion viel niedriger und die Gesamtreaktion verläuft schneller als im Grundzustand.

Fotochemische Reaktionen in Mikrostrukturreaktoren sind bisher noch wenig untersucht und nur einige wenige Reaktionsbeispiele sind aus der Literatur bekannt. Die verschiedenen Arbeiten nennen jedoch gemeinsam die folgenden Vorteile, die mit dem Durchführen von Fotoreaktion in Mikrostrukturen verbunden werden.

Viele Fotoreaktionen laufen über Radikalkettenmechanismen ab. Dabei werden die für die Reaktion benötigten reaktiven radikalischen Spezies in der Nähe der Lichtquelle gebildet und müssen anschließend zum Ort der Reaktion weitertransportiert werden. Erst dort können sie mit den umzusetzenden Substratmolekülen zusammentreffen und reagieren. Im Allgemeinen erfolgt der Transport der Radikale durch Diffusion. Ist dieser Transport nicht schnell genug, können die Radikale wieder rekombinieren, was einen stark exothermen Vorgang darstellt, der zusätzlich das Reaktionsgemisch am Ort aufheizt. Weiterhin erniedrigt jede Radikalrekombination die Quantenausbeute und somit die Effektivität der Reaktionsführung. Mikrostrukturen mit ihrem günstigen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und ihren kleinen Dimensionen haben kurze Diffusionswege und erhöhen somit die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens eines Radikals mit einem Substratmolekül. Dadurch kann die Quantenausbeute der fotochemischen Reaktionen signifikant gesteigert werden.

2.3 Fotokatalyse

Für den oxidativen Abbau einer Organochlorverbindung oder einer Modellsubstanz wie Methylenblau bedarf es eines Oxidationsmittels mit erheblichem Oxidationspotential. Der Fotokatalysator Titandioxid in der Anatas-Modifikation kann dabei helfen. In Abb. 2 ist schematisch der Idealfall einer Redoxreaktion dargestellt, bei der ein Akzeptor A reduziert und ein Donor D oxidiert wird, nachdem durch Absorption eines Lichtquants $h\nu$ im Titandioxid-Korn ein Elektron-Loch Paar erzeugt wurde. Nach der Abgabe des Elektrons an A und der Auffüllung des Lochs durch ein Elektron aus D liegt das Titandioxid-Korn wieder im ursprünglichen Zustand vor der Anregung vor und ist bereit für einen neuen Katalyse-Zyklus.

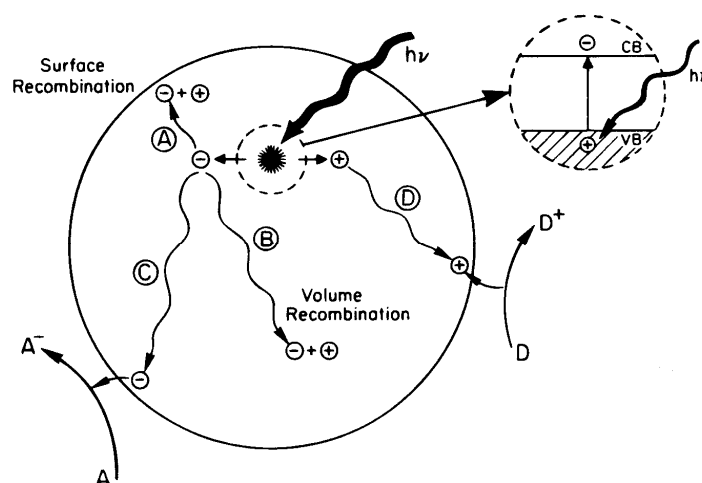


Abbildung 2: Fotoanregung eines festen Halbleiters und verschiedene Folgeprozesse^[5]

Beim Titandioxid beträgt die Bandlücke zwischen dem mit Elektronen gefüllten Valenzband und dem im nicht angeregten Zustand leeren Leitungsband 3,05 eV bis 3,2 eV (je nach

Korngröße und Gitterstruktur). Das Oxidationspotential des Valenzbandes liegt auf der Redoxskala relativ weit "unten" und zwar bei ca. 3,1 eV (in saurer Lösung bei pH = 0). Das bedeutet, dass auch für schwer oxidierbare Spezies D eine Chance besteht, sie an Titandioxid zu oxidieren.

Aufgrund der relativ großen Bandlücke lassen sich beim Titandioxid (Anatas) erst mit Photonen unterhalb einer Wellenlänge von 390 nm Elektronen-Loch-Paare erzeugen. Dafür sind UV-Lampen oder auch LEDs geeignet.

Der in diesem Versuch zur Anwendung kommende trägerfixierte Katalysator ist nach dem SOLECTRO[®]-Verfahren hergestellt worden. Das SOLECTRO[®]-Verfahren^[6] ist ein spezielles plasmachemisches Beschichtungsverfahren mit dessen Hilfe nanokristalline keramische Oxidschichten auf Ventilmetallen aufgebracht werden können. Unter Ventilmetallen versteht man in diesem Zusammenhang Metalle, die über eine natürliche Oberflächenoxidschicht verfügen, wie z.B. Titan, Aluminium, Zirkon, Tantal usw. Diese natürliche Oxidschicht und der durch sie verursachte hohe elektrische Widerstand sind für die Ausbildung von Plasmaentladungen während des Beschichtungsvorgangs essentiell. Das Verfahren selbst läuft in wässrigen Elektrolyten bei Spannungen über 100 V ab und ist damit im Grenzbereich zwischen Plasmatechnik und Elektrochemie einzuordnen. Abbildung 3 zeigt den Aufbau einer solchen Schicht.

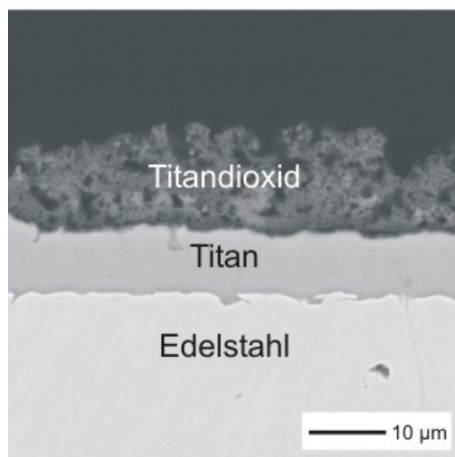


Abbildung 3: Schichtaufbau einer SOLECTRO[®]-Schicht (TiO₂) mit Titan-PVD-Zwischenschicht auf einem Edelstahlsubstrat

Die Fotooxidation von Methylenblau läuft wie auch die der "echten" Schadstoffe im wässrigen Milieu nicht direkt am Titandioxid, sondern in mehreren Schritten ab, wobei OH-Radikale beteiligt sind. Als Endprodukt der Oxidation kann Kohlendioxid nachgewiesen werden.

2.4 Methylenblau

Methylenblau "betätigt" sich gerne als Wasserstoffakzeptor; der Farbstoff bildet dabei in reversibler (umkehrbarer) Reaktion eine farblose Leukoform (Leukomethylenblau), in der das vorher vorhandene chinoid, mesomerie-stabilisierte System unterbrochen ist:

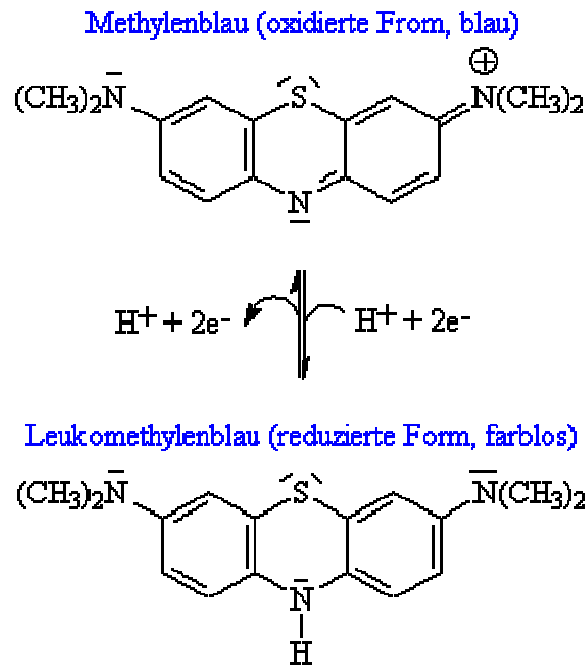


Abbildung 4: Reaktion von Methylenblau

Dieses Redoxsystem tritt im Bereich der Chemie und Biochemie des öfteren in Erscheinung. So wird z.B. Formaldehydhydrat in Anwesenheit ungekochter Milch zu Ameisensäure oxidiert, Methylenblau dabei zur Leukoform reduziert. Die Dehydrierung des Aldehydhydrats wird dabei durch das sog. Schardinger-Enzym katalysiert (Schardinger, 1902).

Auf der beschriebenen Umsetzung (Färbung/Entfärbung) basiert auch die Verwendbarkeit von Methylenblau als Redoxindikator. Der Farbumschlag hängt dabei vom Redoxpotential ab, welches wiederum vom herrschenden pH-Wert beeinflusst wird (bei pH 7, $E_0 = + 0,01$ Volt).

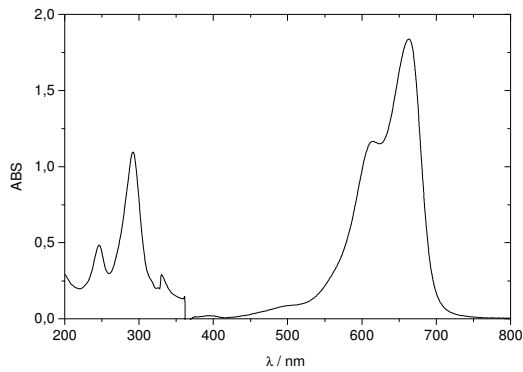


Abbildung 5: Absorptionsspektrum Methylenblau (10 ppm in Wasser)

Bei der UV-Bestrahlung von Methylenblau und TiO_2 unter Anwesenheit von Sauerstoff ist eine schrittweise Entfärbung zu beobachten die aber nicht reversibel ist, da im günstigsten Fall eine vollständige Mineralisierung zu Kohlendioxid und Wasser stattfindet.

4 Aufgabenstellung

Anhand einer Modellreaktion – Entfärbung von Methylenblau – soll der Einfluss verschiedener Parameter auf die Reaktion im Photomikroreaktor untersucht werden.

Zu untersuchen sind der Einfluss des Volumenstromes und der Konzentration des Ausgangsstoffes.

Weitere nicht zu untersuchende Einflussparameter sind die Lichtintensität und der Katalysator.

5 Versuchsdurchführung

5.1 Herstellung der Reaktionslösung

Stellen Sie zu Beginn des Versuches eine Stammlösung von Methylenblau in Wasser her.

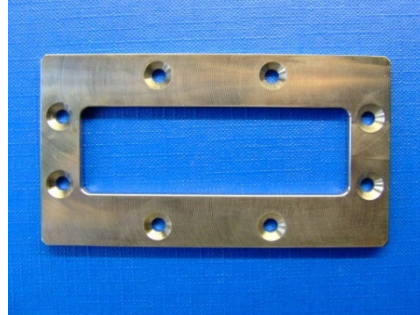
Die Konzentration soll 10^{-4} mol/l betragen.

5.2 Apparativer Aufbau

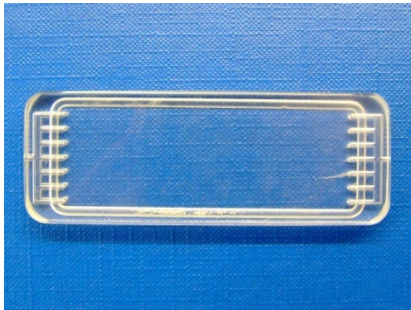
Für die durchzuführenden Reaktionen wird ein wie folgt aufgebauter Fotomikroreaktor eingesetzt (siehe Abbildung 6).



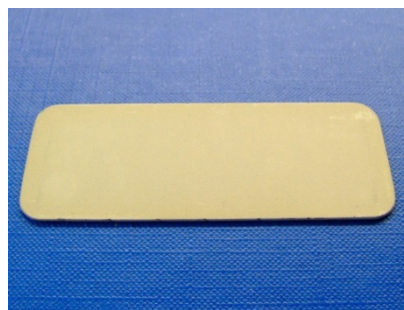
Reaktorunterteil



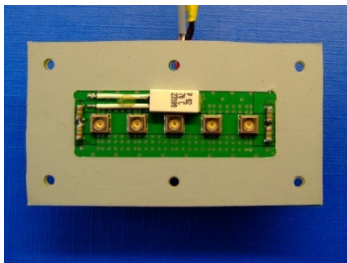
oberer Reaktorrahmen



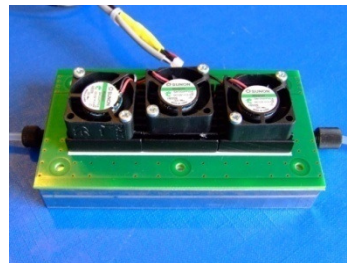
Glasverteiler



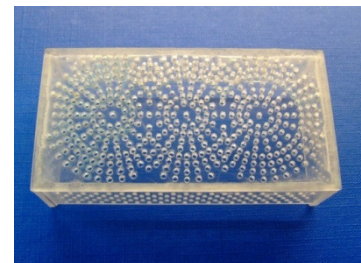
Katalysatorblech (TiO₂-Schicht auf Titan)



LED-Array (365 nm)



Lüfter zur Kühlung



Abdeckung für das Arrays

Abbildung 6: zerlegter Photomikroreaktor

Dieser ist integriert in die Plattform, mit der die einzelnen Module gesteuert werden.

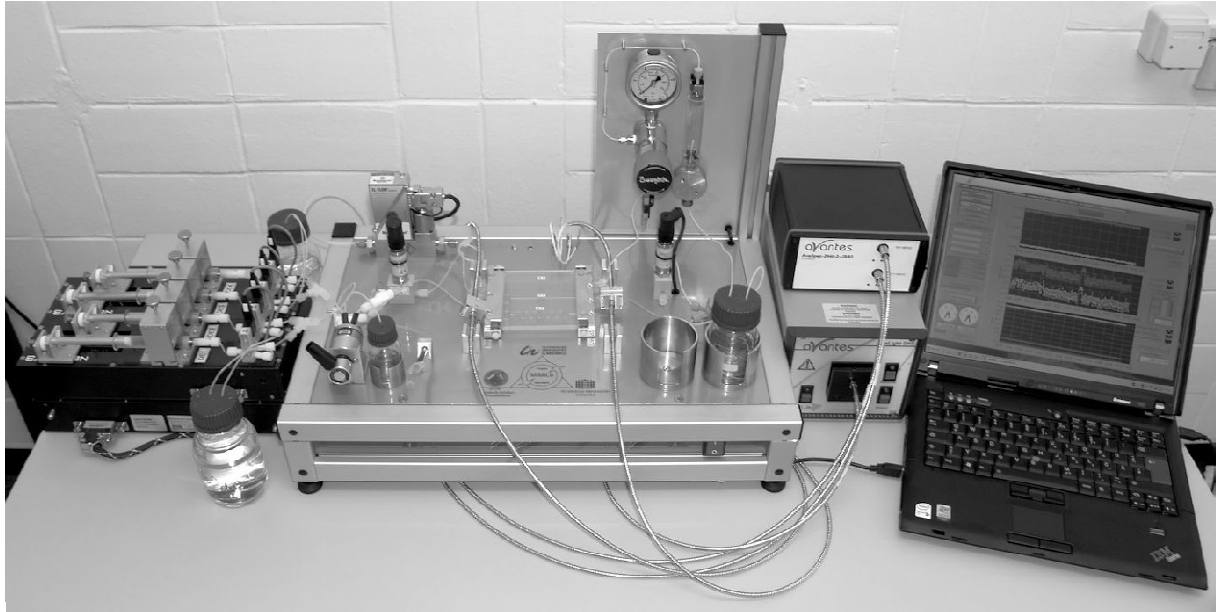


Abbildung 7: MiMiLe Anlage

Es ist zu beachten, dass die einmal eingeschalteten UV-LEDs während der Versuche nicht wieder ausgeschaltet werden. Die UV-Strahlung der Arrays ist für das menschliche Auge gefährlich (Schutzbrille tragen!).

5.3 Versuchsablauf

Das Anfahren der Versuchsanlage erfolgt durch den Betreuer.

1. Bestimmen Sie bei einem Volumenstrom von 0,5 ml/min, wenn konstante Verhältnisse vorliegen, die Absorption von Methylenblau bei 660 nm.
2. Untersuchen Sie den Einfluss des Volumenstromes auf die Entfärbung von Methylenblau.
0,25 ml/min, 0,5 ml/min, 1 ml/min
3. Untersuchen Sie den Einfluss der Konzentration an Methylenblau auf dessen Entfärbung.
 10^{-4} mol/l und 10^{-5} mol/l

6 Versuchsauswertung

Bei den durchzuführenden Reaktionen wird das farbige Methylenblau mit der Zeit farblos. Durch Messen der Absorption bei 660 nm der verschiedenen Lösungen können Aussagen über die Stärke des Einflusses der untersuchten Parameter getroffen werden (Volumenstrom und Konzentration).

Diskutieren Sie theoretisch, was bei einer Reaktion ohne Katalysator und unter Anwendung der eingesetzten LEDs (365 nm) passieren würde (nutzen Sie Abbildung 5 für die Diskussion).

7 Literatur

- [1] in *Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis* Ed.: T. Wirth), Wiley-VCH, Weinheim **2009**, p. pp. 59-210.
- [2] V. Hessel, S. Hardt, H. Lowe, *Chemical micro process engineering-fundamentals, modelling and reactions*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [3] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, *Microreactors*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [4] A. Albini, V. Dichiarante, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2009**, 8 248-254.
- [5] A. L. Linsebigler, L. Guangquan, J. T. Yates, *Chem. Rev.*, 95 (**1995**) 735-758.
- [6] Registriertes Warenzeichen der Friedrich-Schiller-Universität Jena, AZ 30355991.8, **28.10.2003**.