

Mikrowellentechnik im Labor- und Prozeßbereich

WERNER LAUTENSCHLÄGER
 UND THOMAS SCHWEIZER*

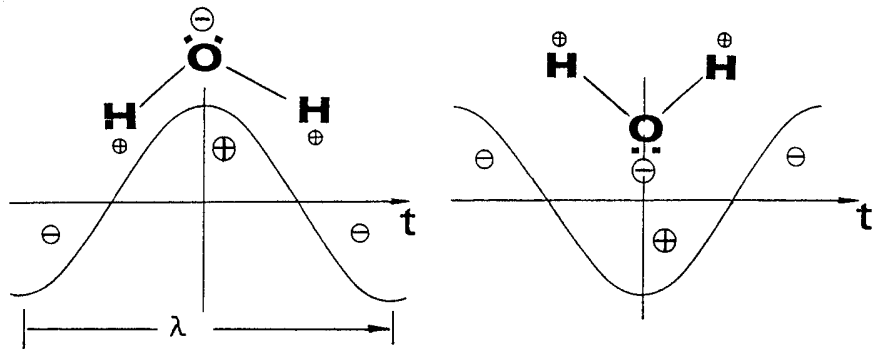
Der Beitrag gibt einen Überblick über neue Anwendungsmöglichkeiten der Mikrowellentechnik im Labor- und Prozeßbereich durch den Einsatz von Gefäßmaterialien mit neuartigen Eigenschaften.

Erst Jahre nach der Entwicklung des Radars (um 1940) wurde die Mikrowelle, die im gleichen Frequenzband arbeitet, als Wärmequelle entdeckt. Als Mikrowelle wird der Frequenzbereich zwischen 10^9 und 10^{12} Hz bezeichnet.

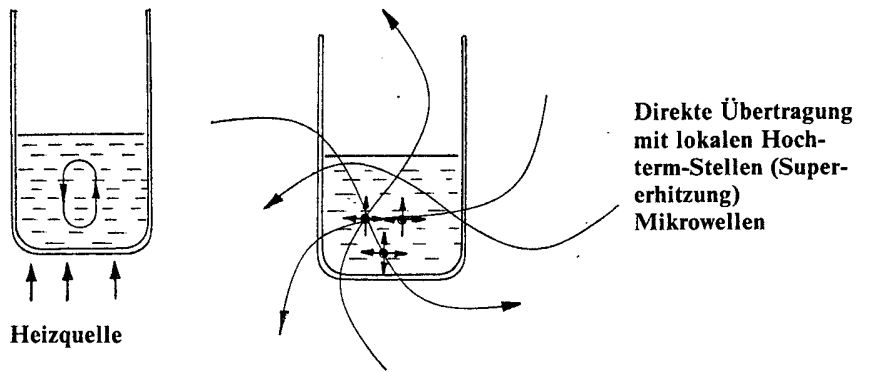
Die Wärmeübertragung im Mikrowellenbereich basiert auf der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit heteropolaren Molekülen und ist um so stärker, je größer das Dipolmoment bzw. das Dielektrikum dieser Stoffe ist. So kann die Energieaufnahme durch Mikrowellenabsorption durch Lösen von Salzen in Wasser verstärkt werden. In diesem Zusammenhang ist für die Wärmeübertragung die Mobilität von Ionen in einer Lösung entscheidend, die u.a. durch die Viskosität des Lösungsmittels beeinflusst wird.

Vereinfacht läßt sich der Mechanismus der Erwärmung polarer Lösungsmittel, wie in Abbildung 1 dargestellt, beschreiben. Das sich rasch ändernde elektrische Feld der Mikrowelle versetzt die Wassermoleküle, entsprechend dem in Abbildung 1 dargestellten Schema, in eine Rotationsbewegung und damit über die Wasserstoffbrückenbindungen in Schwingungen. Dieser Vorgang, dessen Wärmeerzeugung auch als Folge der „inneren Reibung“ im Lösungsmittel verstanden werden kann, ergibt die für die Mikrowellentechnik typische, hohe, direkte Erwärmung der Probe.

Der Unterschied zur konventionellen Heizung im makroskopischen Bereich wird in Abbildung 2 deutlich. Während ein Wärmeausgleich innerhalb der Lösung mit konventioneller Heizung von Konvektion bestimmt ist, findet in der Mikrowellentechnik eine nahezu ideale gleichmäßige Erwärmung des Probematerials statt. Auch dieser Effekt bewirkt



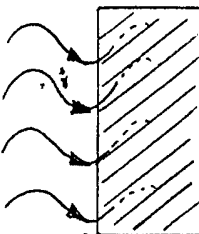
1 Energieübertragung am Beispiel des Wassermoleküls



Wärmeübertragung durch Konvektion

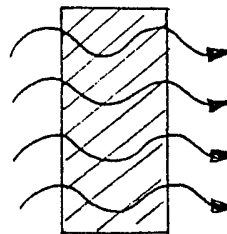
2 Interne und externe Aufheizung
 links: Konventionelle Heizung, rechts: Mikrowellenheizung

Absorption



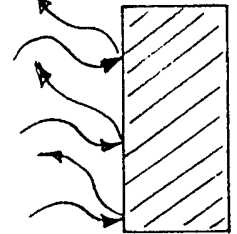
Erwärmung hohe Absorption hohes Dielektrikum

Transmission



keine Erwärmung transparent für Mikrowelle Isolatoren

Reflektion



Oberfläche reflektiert die Mikrowelle Metalle (hohe Leitfähigkeit)

3 Mikrowellenwechselwirkung mit Materie

* W. Lautenschläger und T. Schweizer MLS GmbH, Auenweg 36, 7970 Leutkirch im Allgäu.



eine überlegene Aufheizungsgeschwindigkeit mit Mikrowellentechnik. Um die Mikrowellen-Absorptionseigenschaften von Materie (auch von Feststoffen) besser zu verstehen, wird in folgender detaillierter Aufstellung diese Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und der Materie dargestellt.

Materialverhalten und -auswahl bei Wechselwirkung mit Mikrowelle

Wie aus spektroskopischen Verfahren bekannt, kann die Materie bei Einfluß elektromagnetischer Strahlung drei verschiedene Eigenschaften zeigen. Diese sind in Abbildung 3 dargestellt. Wird dieses Materialverhalten gegenüber der Mikrowellenbestrahlung bei der Entwicklung von Gefäßmaterial berücksichtigt und die zur Herstellung eingesetzten Materialien entsprechend ausgewählt, oder bei Bedarf synthetisiert und optimiert, kann das Mikrowellenverhalten von Gefäßen und Einsätzen exakt den Anforderungen, die in der Analytik oder präparativen Chemie gefordert werden, angepaßt werden. So läßt sich auch die Eindringtiefe der Mikrowelle in Gefäßmaterialien, die sowohl von der Frequenz als auch von der Temperatur abhängt, steuern. Unter der Eindringtiefe versteht man den zurückgelegten Weg der Mikrowelle bis zur vollständigen Absorption. Sie beträgt z.B. in Wasser bei Raumtemperatur (20 °C) etwa 2,5 cm.

Die Temperaturabhängigkeit der Mikrowellenabsorption hat beim Einsatz der Mikrowellentechnik im Labor entscheidende Bedeutung und wird in einem folgenden Kapitel behandelt. Das Absorptionsverhalten verschiedener Materialien kann mit der Gleichung 1 beschrieben werden.

Gleichung 1:

$$\frac{N}{V} = E_0 \cdot E_r \cdot \tan \delta \cdot \nu \cdot F_0^2$$

Der Quotient aus der absorbierten Leistung (N) durch das Materialvolumen (V) gibt das Absorptionsverhalten an. Es wird aus der elektrischen Feldkonstante ($E_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s/V} \cdot \text{m}$), der Dielektrizitätskonstante des Stoffes (E_r , temperaturabhängig!), dem Verlustwinkel ($\tan \delta$, Verhältnis zwischen Leistungsaufnahme und Blindleistung), der Frequenz der Mikrowelle (ν) und der (maximalen) Feldstärke in der Probe (F_0) berechnet.

Die Mikrowellenabsorption von Werkstoffen wird durch Berücksichtigung dieser Faktoren gezielt einflußbar und be-

kommt bei der Materialauswahl praktische Bedeutung.

In der Tabelle 1 sind verschiedene organische und anorganische Werkstoffe zusammengestellt.

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Materialien mit einem Mikrowellen-Absorptionskoeffizient ($\tan \alpha \delta \times 10^3$) kleiner 25 zeigen selbst bei längerem Einwirken von Mikrowellen keine nennenswerte Erwärmung. Für die Anwendung als Aufschlußgefäßmaterial kommen nur temperatur-, druck- und chemikalienresistente Stoffe in Betracht.

Als idealer Werkstoff, unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen, hat sich PTFE-TFM und, mit Einschränkung (bedingt durch die geringere Temperaturbeständigkeit), PFA erwiesen.

Die zum Aufschluß eingesetzten Chemikalien, insbesondere Säuren und Säuregemische unterscheiden sich ebenfalls beträchtlich im Mikrowellenabsorptionsverhalten. Die Tabelle 2 gibt die Absorptionskoeffizienten, Siedepunkte und die Wärmekapazitäten wieder.

Die Aufheizrate verschiedener Materialien hängt nicht nur vom Absorptionsverhalten, sondern auch von deren Wärmekapazität ab.

So zeigt z.B. die Schwefelsäure eine hohe Mikrowellenabsorption bei geringer Wärmekapazität. Das bedeutet, daß die Schwefelsäure sich in kurzer Zeit bei geringerer Mikrowellenleistung auf hohe Temperaturen erhitzt, ohne einen wesentlich erhöhten Druck im geschlossenen Gefäß zu erzeugen. Durch lange Re-

aktionszeiten und Kontakt mit der Gefäßwand kann dann eine Beschädigung des Behältermaterials eintreten.

Zur Erwärmung der Aufschlußreagenzien mit der Mikrowelle kommen häufig als weitere Wärmequelle exotherme Aufschlußreaktionen hinzu.

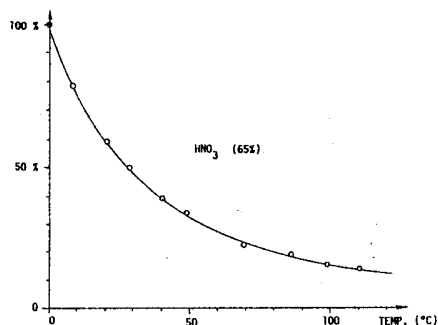
Um Reaktionen im geschlossenen Gefäß kontrollieren zu können, ist deshalb eine Druck-Kontrolle allein nicht ausreichend. Auch die Mikrowellenabsorption durch das Probenmaterial trägt zum komplexen und schwer vorhersehbaren Verhalten von Aufschlußreaktionen bei. Besonders in Gegenwart leichtflüchtiger, organischer Lösungsmittel ist eine Druck- und Temperaturregelung notwendig. Von entscheidender Bedeutung ist eine reproduzierbare Leistungsprogrammierung zur Unterstützung der Druck- und Temperaturregelung, da somit eine optimale Anpassung an die Proben gewährleistet wird.

Mikrowellenabsorption von organischen Lösungsmitteln

Häufig ist es notwendig, in organischen Lösungsmitteln zu arbeiten (Synthesereaktion und Extraktionen). Einige dieser Lösungsmittel haben eine sehr kleine Dielektrizitätskonstante und können mit Mikrowelle nicht direkt erwärmt werden. Tabelle 3 zeigt den Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante, Dichte und Wärmeaufnahme der Lösungsmittel. Die Messungen der Aufheizgeschwindigkeit wurden in offenen Glasbehältern mit geringer Wandstärke mit jeweils

Tabelle 1 Materialeigenschaften bei Mikrowellenbestrahlung

Material	max. Arbeitsbereich (°C)	Schmelz/Zersetzung Temp. (°C)	Mikrowellenabsorptionskoeffizient ($\tan \delta \cdot 10^3$)
PTFE (Teflon, Hostaflon)	280 – 380	> 390 Z	17 – 18
PTFE-TFM	260 – 350	350 – 380 Z	17 – 18
PFA	250 – 260	305	21 – 23
Kel-F, CIFE	190 – 195	210	24
TFE/CE, TEFZEL	195 – 200	270	25 – 27
PVDF	140 – 150	180	70 – 80
Polyäthylen (Hochdruck)	100 – 115	130 – 140	22 – 25
Polypropylen	130 – 135	160 – 170	23 – 24
Polystyrol	85 – 95	110 – 200	28 – 31
Poly-Karbonat	115 – 125	240 – 245	30 – 35
PVC	190 – 210	60 – 90	40 – 60
Polysulfon	185 – 190	230 – 240	30 – 35
Polyamid (Nylon 6,6)	160 – 170	220 – 230	35 – 42
Plexiglas	130	165 – 180	40 – 50
Phenol-Harz	110 – 200	200 – 280 Z	45 – 65
Bor-Silikatglas	bis 600	ca. 1 100	65 – 110
Phosphat-Glas	bis 500	ca. 1 000	300 – 500
Porzellan	bis 1 700	2 000	75 – 150
Quarz	bis 1 000	2 000	5 – 7



4 Mikrowellenabsorption als Funktion der Temperatur am Beispiel HNO_3 (65%)

50 ml Probevolumen in der Mikrowelle (MLS-1200) durchgeführt. Die Mikrowellenerwärmung wurde bei 300 Watt Leistung und einer Bestrahlungsdauer von 60 s vorgenommen.

Die Versuche wurden mit Probendrehsteller ausgeführt, da bei Einzelpositionierung der Probegefäße im Probenraum unterschiedliche Bestrahlungsintensitäten auftreten können, die durch höhere Mikrowellenintensität direkt unter dem Sender bzw. Hohlleiter verursacht werden. Bei vielen unpolaren Lösungsmitteln tritt entweder keine oder nur eine geringe Erwärmung durch die Mikrowelle ein. Diese Lösungsmittel können nur durch Zusätze von polaren Substanzen direkt mit der Mikrowelle erhitzt werden oder durch den Einsatz von Weflon-Teilen (mikrowellenabsorbierendes Teflon-Derivat).

Der Selbstregulierungseffekt

Bei zunehmender Temperatur nimmt der Mikrowellenabsorptionskoeffizient besonders bei niedrigsiedenden Aufschlußsubstanzen ab und wirkt somit einer Überhitzung und einem extremen Überdruck entgegen.

Die Abbildung 4 zeigt die Absorptionsabnahme von 65%iger HNO_3 in Abhängigkeit der Temperatur im geschlossenen Gefäß. Der hohe Druck von über 100 bar, der in den verwendeten Gefäßen (Fa. MLS GmbH) erzeugt wurde, läßt Temperaturen von über 200 °C zu und wirkt dem temperaturabhängigen Wechselwirkungsverlust etwas entgegen. Trotzdem liegt die Mikrowellenabsorption ab 150 °C unter 10%, wenn 100% Absorption als Bezugsgröße bei Raumtemperatur angenommen wird. Dieser Selbstregulierungseffekt ist bei vielen Anwendungen nicht erwünscht, da das Erreichen hoher Temperaturen nur langsam und mit hoher Mikrowellenleistung möglich ist.

Dies kann zu langen Reaktionszeiten und einer erheblichen Belastung des Mikrowellengerätes führen, da die vom Sender abgegebene Leistung nur noch zu einem geringen Teil von der Probe absorbiert wird. Die in den Probenraum abgegebene Mikrowelle wird solange reflektiert, bis sie „irgendwo“ absorbiert wird. Dies führt zur starken Erwärmung des zur Auskleidung des Proberaums verwendeten Materials und kann durch Rückreflektion zum Magnetron zu dessen Beschädigung führen. Es ist deshalb wichtig, daß im Probenraum stets Material vorhanden ist, das Mikrowelle absorbiert (Grundlast).

Um eine Verbesserung der Wärmeübertragung auf wenig mikrowellenabsorbierenden Proben zu erreichen und das Problem der sich ändernden Grundlast zu minimieren, wurde ein neues Gefäßmaterial, das zur „gesteuerten“ Mikrowellenabsorption eingesetzt werden kann, entwickelt.

Mikrowellen-Transformatoren aus inerten Werkstoffen

Durch intensive Versuche und Tests wurde von MLS GmbH ein neues Mikrowellen-Umsetzungsmaterial entwickelt. Diese geschützten Werkstoffe zeichnen sich durch gezielte Mikrowellenabsorptionseigenschaften aus und setzen die Mikrowellenstrahlung in Wärme um. Da diese Materialien chemisch inert sind, kann die Wärme direkt an definierte Stellen übertragen werden.

1. Material A (Weflon)
Fluor-Polymerbasis, bis ca. 350 °C einsetzbar
2. Material B (Cera-C)
Keramikkbasis, bis ca. 1 800 °C einsetzbar

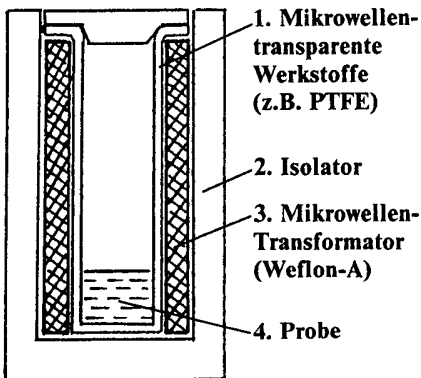
Beide Materialien können mit einer Mikrowellenabsorption von 0,5% bis nahe 100% synthetisch hergestellt werden und somit nahezu jeder Problemstellung angepaßt werden.

Im Beispiel der Abbildung 5 wird das Material Weflon A so eingesetzt, daß ca. 50% der Mikrowellenstrahlung absorbiert und in Wärme (Selbsterwärmung) umgesetzt wird. Die Wärme wird von dem Weflon-Mantel durch die dünne Innengefäßwand mit hohem Wirkungsgrad übertragen. Die nicht absorbierte Mikrowellenstrahlung (ca. 50%) erwärmt diese Probe entsprechend ihrem bereits beschriebenen Mikrowellenabsorptionsverhalten.

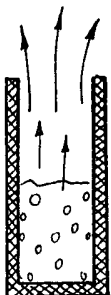
Durch den Einsatz des synthetischen Weflons, das diese stark temperaturabhängigen Absorptionsverluste nicht zeigt, kann die Mikrowellentechnik mit

einem erheblich erweiterten Anwendungsbereich verwendet werden. Dies ist wegen der folgenden Vorteile dieses Werkstoffes möglich:

1. Gleichmäßige Erwärmung bei geringerer Mikrowellenleistung
2. Konstante Grundlast bei temperaturabhängiger Mikrowellenabsorption (vermindert Absorptionsverlust der Probelösung bei erhöhten Temperaturen)
3. Wärmeübertragung direkt und indirekt auf Probe möglich (Gefäßkonstruktion)
4. Einfache und direkte Temperaturkontrolle im Weflon-Werkstoff durch MLS-Fiber-Optic-Sensor
5. Problemloses Eindampfen bzw. Einengen von Proben unter Eliminierung von Rückflusseffekten durch Wandkondensation
6. Definierte und kontrollierte Erwärmung nicht absorbierender Chemikalien



5 Einsatzmöglichkeiten von Mikrowellentransformatoren



Weflon

Einengen durch definierte Gefäßwärmerung

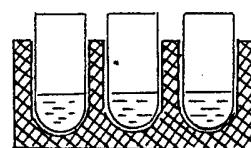
Tabelle 2 Vergleichsübersicht Lösungsmittel (Säuren)

Lösungsmittel	Siedepunkt (°C)	Wärmekapazität (Kal/g)	Mikrowellenabsorptionskoeffizient
Wasser (H ₂ O)	100	1,0	16 000
HCL (36%)	109,5	0,59	8 600
H ₂ SO ₄ (96%)	338	0,35	13 500
HF (48%)	108	0,71	11 000
HNO ₃ (70%)	120	0,58	11 000
H ₃ PO ₄ (85%)	150	0,45	12 000
CH ₃ COOH (100%)	118,5	0,50	10 500
HClO ₃ (20%)		0,60	12 000

Tabelle 3 Mikrowellenabsorption organischer Lösungsmittel

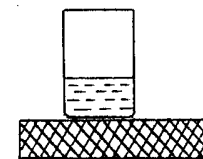
Lösungsmittel (Namen)	Temp.-Erhöhung (°C/60 s)	Siedepunkt (°C)	Dielekt.-Konst.	Dichte (g/cm ³)
N-Hexan	0°	68 °C	1,9	0,66
N-Heptan	0°	98 °C	1,95	0,68
Cyclo-Hexan	0°	80 °C	2,0	0,78
Tetrachlorkohlenstoff	3°	76 °C	2,2	1,59
Diethyl-Ether	6°	35 °C	5,2	0,71
Trichlortrifluorethan	6°	48 °C	4,6	1,57
1,4 Dioxan	8°	101 °C	2,2	1,03
Tripropylamin	8°	156 °C	2,4	0,76
Trichlorethylen	10°	87 °C	4,2	1,46
Propionsäure	14°	141 °C	3,3	0,99
Chloroform	18°	62 °C	4,8	1,48
1-Butyl-Amin	23°	77 °C	3,2	0,70
Dichlormethan	24°	40 °C	5,0	1,32
N-Propylacetat	24°	102 °C	5,6	0,89
Ethylacetat	25°	77 °C	6,0	0,90
1-Chlorbutan	26°	78 °C	5,8	0,89
Wasser	28°	100 °C	78,5	1,00
Acetonitril	39°	81 °C	-	0,78
Aceton	40°	56 °C	20,7	0,79
Methanol	45°	65 °C	32,6	0,79
1-Brombutan	46°	102 °C	-	1,27
Essigsäure	48°	119 °C	6,2	1,05
Ethylmethylketon	49°	80 °C	18,5	0,80
1-Hexanol	52°	158 °C	13,3	0,81
Isopropanol	53°	82 °C	13,6	0,78
Methylpropylketon	54°	103 °C	15,5	0,81
1-Pentanol	55°	137 °C	14,0	0,81
1-Butanol	58°	117 °C	17,7	0,81
1-Propanol	61°	97 °C	20,0	0,81

* Mikrowellenleistung: 300 Watt für 60 Sek. Lösungsmittelvolumen: 50 ml (Raumtemperatur: ca. 20 °C)



Weflon

direkte Erwärmung der Lösung und Wärme aus Übertragung durch Weflon-Temperierblock



Heizplatten zur Wärmeübertragung

6 Einsatzgebiete von Mikrowellentransformatoren



Abbildung 6 veranschaulicht die Einsatzgebiete der Mikrowellentransformation wie Weflon und Cera-C.

Die direkte und indirekte Materialerhitzung durch den Einsatz von Weflon und Cera-C eröffnet neue, kontrollierte Mikrowellentechniken und ermöglicht eine exakte Temperaturregelung ohne direkten Chemikalienkontakt des Sensors (geschütztes Verfahren).

Synthesen organischer Verbindungen im Mikrowellenautoklaven

Die Synthese organischer Verbindungen mit mikrowellenabsorbierenden Substanzen wurde 1988 beschrieben [1]. Am Beispiel verschiedener Reaktionen wie Veresterung von Benzoesäure, Hydrolyse von Benzamid und Proteinen, Oxidation von Aromaten und andere Derivatisierungsreaktionen konnte eine Steigerung

der Reaktionsgeschwindigkeit von bis zu einem Faktor von 1 240 erzielt werden. Dies ist nur unter exakt kontrollierten Reaktionsbedingungen möglich, da Druck und Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen und nicht zuletzt, besonders bei Druckreaktionen in brennbaren Lösungsmitteln, ein möglichst gefahrloses Arbeiten gewährleistet sein muß.

Fazit

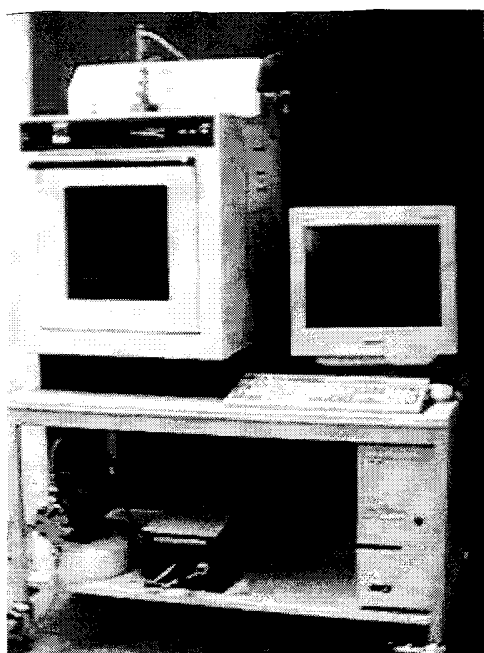
PFA- und TFM-Materialien können für viele Mikrowellenanwendungen als Gefäßmaterialien eingesetzt werden. Viele Lösungsmittel zeigen, vor allem bei hohen Temperaturen, Mikrowellenabsorptionseigenschaften, die es notwendig machen, druck- und temperaturkontrolliert mit Mikrowellentransformationsmaterial eine verbesserte Wärmeübertragung durchzuführen.

Der Einsatz von druck- und temperaturkontrollierten Behältersystemen unter Verwendung von Weflon oder Cera-C als Mikrowellentransformator eröffnet für die Zukunft ein weiteres Anwendungsspektrum von mikrowellenbeheizten Labor- und Prozeßsystemen.

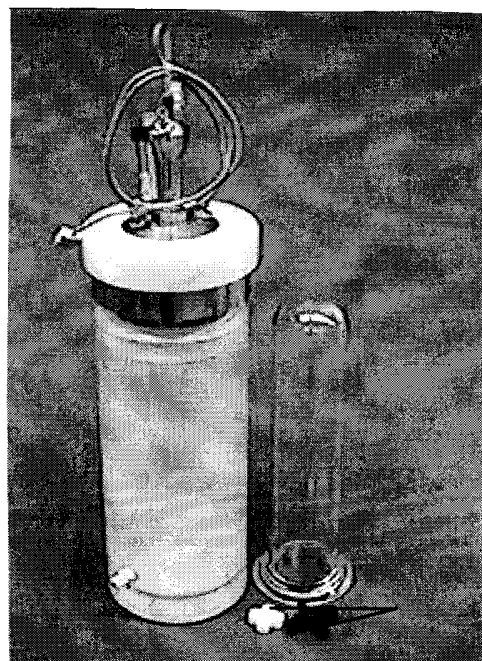
So sind, bei einer erheblich verbesserten Betriebssicherheit, Reaktionen in unpolaren organischen Lösungsmitteln, Extraktionen, Eindampfungs- und Trocknungsvorgängen u.v.a. für die Mikrowelle erschlossen, die mit konventioneller Beheizung mit einem sehr hohen Zeitaufwand verbunden sind.

Literatur

- [1] Gedye, R., Smith, F., Westaway, K.: Rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens. Can. J. Chem. Vol. 66, 88



MLS-ETHOS contFLOW
Mikrowellen-Durchflußsystem



GLASDRUCKREAKTOR mit Rührung,
Glas-Autoklav 420 ml/2,5 bar