



Fraunhofer

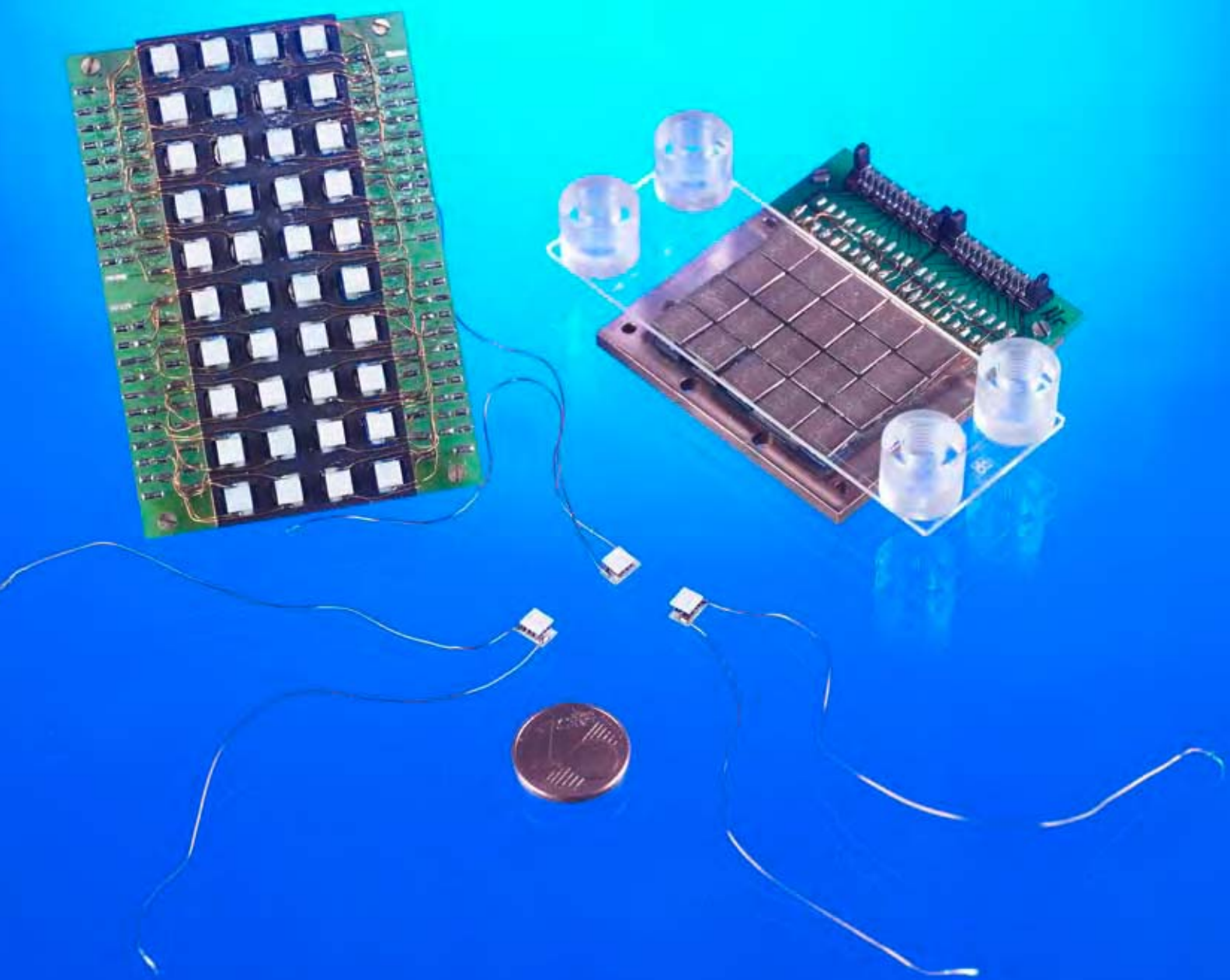
ICT

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIE ICT

REAKTIONSKALORIMETRIE IN MIKROREAKTOREN



REAKTIONSKALORIMETRIE IN MIKROREAKTOREN



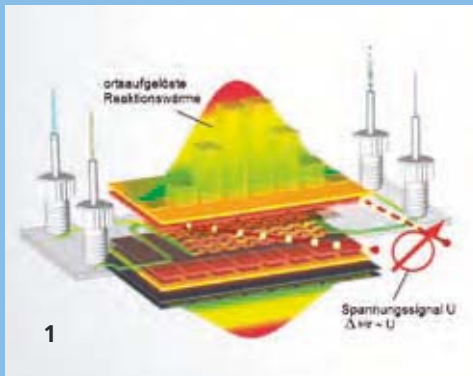
EIN LEISTUNGSSTARKES WERKZEUG FÜR DIE PROZESSENTWICKLUNG UND PROZESSOPTIMIERUNG

Die energieeffiziente Auslegung und Optimierung chemischer Prozesse zur Minimierung des Ressourcenverbrauchs ist neben der Einhaltung einer sicheren Verfahrensführung eine der grundlegenden Anforderungen an ein modernes Prozessdesign. Hierzu bedarf es der Kenntnis thermodynamischer und kinetischer Parameter, die ein vertieftes Prozessverständnis und das Festlegen sicherer Prozessbedingungen erlauben. Zur Durchführung eines effektiven Prozessdesigns sind Untersuchungsmethoden notwendig, die einen hohen Informationsgewinn bei gleichzeitig kurzen Versuchszeiten gewähren. Die Kombination von Mikroreaktionstechnik mit kalorimetrischer Messtechnik bietet hierfür vielversprechende methodische Ansätze.

KALORIMETRIE ALS UNIVERSELLE ANALYSEMETHODE

Die klassische Anwendung der Reaktionskalorimetrie ist die Messung sicherheitstechnischer Kenndaten zur Bewertung der thermischen Prozesssicherheit chemischer Reaktionen. Das Anwendungspotenzial der Kalorimetrie ist jedoch weit größer, ist doch jeder chemische und physikalische Vorgang durch die Veränderung seines energetischen Zustandes gekennzeichnet. Die Kalorimetrie ist damit eine universelle analytische Methode zur Untersuchung thermischer Effekte infolge chemischer oder biochemischer Reaktionen bzw. physikalischer Zustandsänderungen. Durch kalorimetrische Messungen können nicht nur direkte Aussagen zur Thermodynamik sondern auch zur Kinetik und zu physikalischen Prozesszuständen getroffen werden. Die Kenntnis der auftretenden Wärmeströme stellt somit eine Schlüsselinformation für die erfolgreiche Auslegung und Entwicklung neuer Prozesse bzw. die Optimierung bestehender Prozesse dar. Für die Entwicklung von neuen, prozessbegleitenden und schnellen Analyseverfahren ist die Wärmeflussmessung deshalb ein attraktiver methodischer Ansatz.

Sensorarrays mit bis zu 40 miniaturisierten Seebeck-Elementen zur orts aufgelösten Echtzeit-Erfassung von Wärmeströmen. Das Sensorarray kann den Abmessungen des verwendeten mikrofluidischen Bauteils entsprechend angepasst werden.

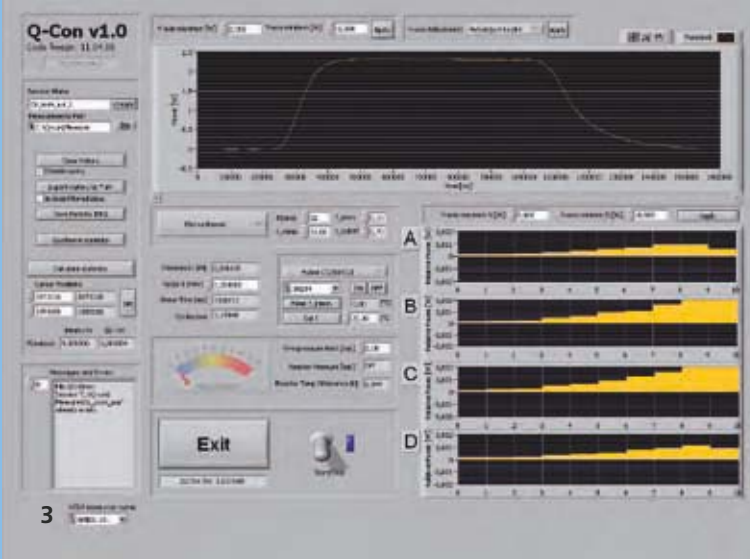


REAKTIONSSCREENING IN MIKROREAKTOREN

Zur Einhaltung eines möglichst minimalen »time-to-market« ist es notwendig, bereits in einer frühen Phase der Prozessentwicklung über detaillierte Kenntnisse des chemischen Reaktionssystems zu verfügen, damit eine zuverlässige Entscheidung bezüglich Synthese- und Verfahrensführung getroffen werden kann. Konventionelle Reaktionskalorimeter verfügen über ein relativ großes Reaktionsvolumen, so dass die anschließende Aufarbeitung des Reaktionssystems sehr zeit- und kostenintensiv ist. Auf Grund der thermischen Trägheit der Messsysteme kann eine isotherme Fahrweise von stark exothermen Reaktionen nicht durchgeführt werden. Zudem liegen in einer frühen Phase der Prozessentwicklung meist nur geringe Probemengen vor, so dass ein schnelles Screening relevanter Prozessparameter in konventionellen Reaktionskalorimetern nicht durchführbar ist.

Am Fraunhofer ICT wurde mit dem Messsystem »concal« ein kleinvolumiges, kontinuierlich betriebenes μL -Kalorimeter auf Basis von Mikroreaktoren entwickelt, das ein schnelles Screening von thermokinetischen Kenndaten ermöglicht. Herzstück des Kalorimeters sind auf miniaturisierten Seebeck-Elementen basierende Sensorarrays zur lokalen Erfassung von Wärmeströmen. Die Sensorarrays bestehen aus bis zu 40 Einzelsensoren, die die in einem Mikroreaktor auftretende Wärmetönung mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung erfassen können. Auf Grund des großen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses mikrofluidischer Bauteile und der daraus resultierenden kleinen Zeitkonstanten von wenigen Sekunden ist auch bei schnellen exothermen Reaktionen eine isotherme kalorimetrische Messung möglich. Darüber hinaus können selbst kritische Prozesszustände (»worst-case« Szenarien) hinsichtlich ihres energetischen Potenzials untersucht und quantitativ analysiert werden. Das Testvolumen ist äußerst gering ($< 100 \mu\text{L}$), so dass insbesondere bei kostenintensiven Chemikalien der Substanzverbrauch auf ein Minimum reduziert werden kann.

- 1 Messprinzip von »concal«: ortsaufgelöste Messung der Wärmeströme.
- 2 Kalorimetrische Messzelle für flüssigflüssig-Reaktionen.



Der modulare Aufbau von »concal« ermöglicht zudem die Adaption der Sensorarrays an unterschiedliche Mikroreaktoren, die sich in Abmessungen und Anwendungen unterscheiden. Eine Auswahl an bereits analysierten Prozessen zeigt die breite Anwendbarkeit des Messsystems »concal« für die kalorimetrische Verfolgung chemischer Reaktionen in Mikroreaktoren:

- Nitrierung von Aromaten und alkylierten Harnstoffen
- Lithierung und Alkylierung von aromatischen Verbindungen
- Polymerisationsreaktionen auf Basis von Acrylsäure
- Ozonisierungsreaktionen von cyclischen Alkenen
- Bestimmung von Mischungsenthalpien, u.v.a.m.

Die hohe Empfindlichkeit der Sensoren erlaubt neben der Analyse stark exothermer Reaktionen ebenso die kalorimetrische Analyse von Prozessen mit geringer Wärmetönung oder von endothermen Prozessen.

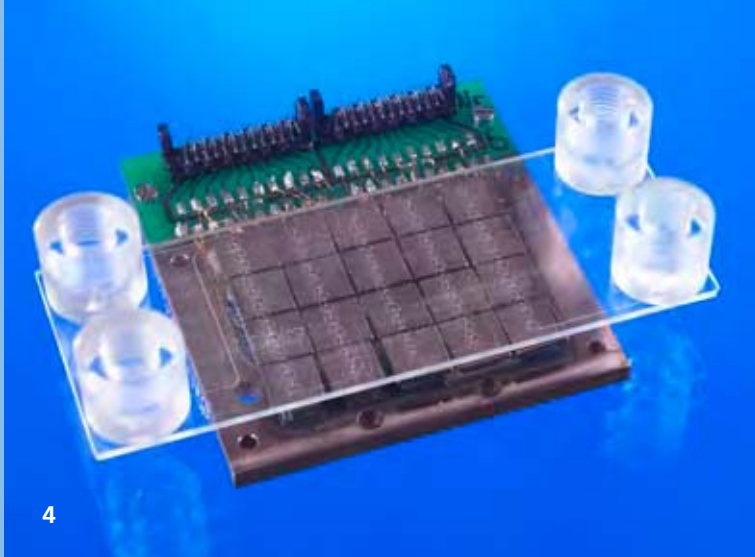
Die auf Basis von LabVIEW entwickelte Messsoftware zur Steuerung des Messsystems und Visualisierung der Messwerte zeichnet sich durch eine einfache und intuitive Bedienung aus. Im Rahmen von Parameterscreenings kann der Einfluss einzelner Prozessparameter (zum Beispiel Konzentration, Stöchiometrie, Einsatz alternativer Reaktanden, Temperatur, Verweilzeit, usw.) direkt am veränderten Wärmesignal auf dem Bildschirm graphisch verfolgt und quantifiziert werden. Dabei erfolgt die Messung der Wärmeströme in Echtzeit, zeitaufwendige Kalibrierungen bezüglich des Wärmedurchgangs sind nicht erforderlich.

Die Kombination von kontinuierlicher Mikroreaktionstechnik und leistungsfähiger Wärmeflussensorik auf Basis von miniaturisierten Seebeck-Elementen erlaubt damit ein schnelles und besonders effizientes Screening reaktions- und sicherheitstechnischer Parameter sowie die Erfassung thermokinetischer Kenndaten von chemischen Prozessen.

3 Die übersichtliche Oberfläche der »concal« Messsoftware erlaubt eine einfache und intuitive Bedienung. Die gemessenen Wärmeströme der einzelnen Seebeck-Elemente werden in Echtzeit am Bildschirm graphisch dargestellt.

REAKTIONSKALORIMETRIE IN MIKROREAKTOREN





4

WICHTIGE VORTEILE AUF EINEN BLICK

- Reaktionskalorimetrie in Echtzeit
- Bestimmung thermokinetischer und sicherheitstechnischer Kenndaten
- schnelles Screening von Reaktions- und Prozessbedingungen
- Isotherme Messungen selbst bei schnellen, stark exothermen Prozessen
- Minimierung von Transportprozessen: Bestimmung der Mikrokinetik
- keine kosten- und zeitaufwendigen Kalibrierungen, einfache Bedienung
- kleine Testvolumina (<100 µL): minimaler Substanzverbrauch
- sichere Analyse gefahrgeneigter Reaktionen: selbst kritische Prozesszustände können untersucht werden
- das Messprinzip ist an eine Vielzahl von Reaktoren und Prozesskomponenten adaptierbar

UNSER ANGEBOT

Wir bieten unseren Kunden und Projektpartnern die Mikroreaktor-basierte Reaktionskalorimetrie zur Untersuchung und Analyse ihrer chemischen Prozesse an. Wir ermitteln thermokinetische Parameter Ihrer Reaktionen und testen das Verhalten Ihres Reaktionssystems in kritischen Prozesszuständen. Anhand von Parameterscreenings ermitteln wir relevante Prozessparameter für das Prozessdesign und die Prozessoptimierung.

Für die Eigenforschung unserer Kunden bieten wir das Messsystem »concal« mit gewünschter Spezifikation und Ausstattung an. Für spezielle Reaktionsprozesse und neue Anwendungsbereiche realisieren wir die kundenspezifische Weiterentwicklung des kalorimetrischen Messsystems. Die örtliche und zeitliche Auflösung der Wärmestrommessung kann dabei für die vorgesehene Anwendung angepasst werden.

Darüber hinaus bieten wir ein breites Portfolio an weiteren kalorimetrischen Messverfahren sowie umfangreiche FuE-Dienstleistungen auf dem Gebiet der chemischen Verfahrensentwicklung, Prozessoptimierung und Sicherheitstechnik an.

4 Sensorarray mit 20 Seebeck-Elementen zur zweidimensionalen kalorimetrischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs in Mikroreaktoren.

FOTO LINKS

Reaktionskalorimetrie zur Echtzeit-Messung von Wärmeströmen in einem Fallfilm-Mikroreaktor für Gas/Flüssig-Reaktionen. Das Sensorarray ermöglicht die orts aufgelöste Erfassung der Wärmeströme innerhalb des Fallfilm-Mikroreaktors. Die auf Basis von LabVIEW entwickelte Messsoftware ermöglicht die graphische Darstellung der gemessenen Wärmeströme.

REAKTIONSKALORIMETRIE IN MIKROREAKTOREN

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT

Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7
76327 Pfinztal (Berghausen)

Institutsleiter:
Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner
Telefon +49 721 4640-0

Ansprechpartner

Jürgen Antes
Telefon +49 721 4640-340
Fax +49 721 4640-441
juergen.antes@ict.fraunhofer.de
www.ict.fraunhofer.de

Weitere Informationen zur
Mikroreaktionstechnik am
Fraunhofer ICT finden Sie unter:
www.mikroreaktionstechnik.info