

Reaktionskalorimetrie:

Fluitec Flow Calorimeter (FFC)

Das Fluitec Flow Calorimeter (FFC) eignet sich besonders um thermodynamische Informationen für ein Scale-up eines kontinuierlichen Prozesses in Rohrreaktoren zu ermitteln. Denn die freigesetzte Wärme kann insbesondere bei nicht selektiven Reaktionen stark von der Reaktionsführung abhängig sein. Mit dem Fluitec Flow Calorimeter (FFC) kann ein axiales Temperaturprofil entlang des Rohrreaktors erfasst werden und mittels Wärmebilanzen sowie segmentalen dynamischen Parametern die spezifische Reaktionswärme ermittelt werden. Das System besteht aus einem Rohrreaktor, Dosiersystemen, Vorerhitzer, Temperatursensoren und Durchflussmesser. Bereits vorhandene ContiplantLAB PFR können zum Kalorimeter umgerüstet werden.

contiplantLAB by fluitec

Thermodynamische Eigenschaften, wie beispielsweise die spezifische Reaktionswärme (Q_r) werden für die Auslegung eines chemischen Prozesses benötigt und sind Voraussetzung für hohe Produktqualitäten sowie eine hohe Sicherheit der Anlage. In P. Filippini / B. Guélat *et al.* [1] wurde gezeigt, dass die in einem Batch-ähnlichen Wärmeflusskalorimeter (WFK) ermittelte Reaktionswärme sich stark von der tatsächlichen Reaktionswärme im Rohrreaktor unterscheiden kann. Aus diesem Grund ist es sinnvoll die Bestimmung der spezifischen Reaktionswärme direkt in dem gewählten Reaktionssystem, im kleineren und kontrollierten Massstab, durchzuführen.

Milli-Konti-Reaktionskalorimeter

Mit dem Milli-Konti-Reaktionskalorimeter von der Firma Fluitec wird die Reaktion in einem skalierbaren Plug Flow Rohrreaktor (PFR) untersucht (Abb. 1). Das Kalorimeter besteht aus einem isolierten Rohrreaktor mit Doppelmantel und statischen Mischern. Im Inneren des Reaktors befindet sich ein axialer Temperatursensor mit welchem ein Temperaturprofil entlang des Reaktors ermittelt werden kann. Die beiden Feeds werden mit einer pulsationsfreien Pumpe durchflusskontrolliert über einen Vorerhitzer in den PFR geleitet. Auf der Wärmeträgermedium (HTM)-Seite befinden sich am Reaktorein- und austritt ebenfalls Temperatursensoren. Zudem wird der HTM-Durchfluss über einen Coriolis Durchflussmesser erfasst.

Über eine Wärmebilanz zusammen mit dem erhaltenen Temperaturprofil kann der Wärmeübergang ermittelt werden. Anschliessend kann mittels segmentalen dynamischen Parametern auf die örtlich

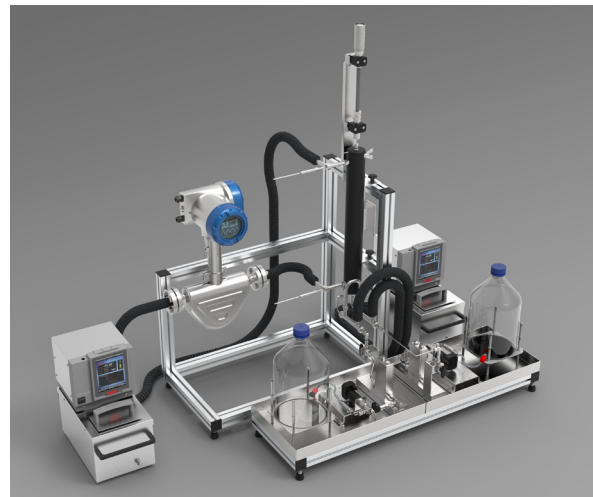


Abb. 1: Fluitec Flow Calorimeter (FFC)

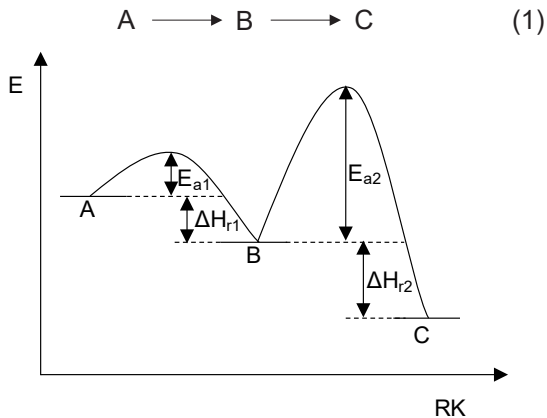
entstandene Reaktionswärme zurückgeschlossen werden. Das Temperaturprofil kann zudem direkt für eine Scale-up-Auslegung im Mischer-Wärmetauscher verwendet werden.

Auswirkung der Reaktionsführung auf Q_r

In typischen Wärmeflusskalorimetern wird ähnlich einem Semi-Batch ein Reaktand kontinuierlich in kleinen Mengen dazugegeben, um eine vollständige Umsetzung der Reaktion zu erhalten. Dies führt im Gegensatz zum Rohrreaktor zu längeren Verweilzeiten, unterschiedlichen Stoffkonzentrationen und flacheren Temperaturprofilen. Somit kann die Selektivität von nicht eindeutig ablaufenden Reaktionen beeinflusst werden und zur Bildung von Neben- oder Folgeprodukten führen, welche die gemessene Reaktionswärme verändern, da andere Bindungen entstehen. Der Anteil an Neben- oder Folgeprodukten lässt sich über die Berechnung der Ausbeute an gewünschtem Produkt feststellen.

Unterschied in Q_r im WFK und PFR

Unterscheiden sich die im WFK und PFR Kalorimeter gemessenen Reaktionswärmen, ist das meist auf Nebenreaktionen zurückzuführen, welche beispielsweise durch unterschiedliche Temperaturen und Verweilzeiten entstehen. Die gesamte Q_r setzt sich aus teilweise überlagerten Reaktionsenthalpien (ΔH_r) der Haupt- und Nebenreaktionen, entsprechend deren Umsatzgraden (U), zusammen. Im folgenden Beispiel soll der Einfluss einer exothermen Folgereaktion auf die gesamte gemessene Reaktionswärme gezeigt werden (Schema 1).



Schema 1: Energiediagramm. Die Folgereaktion erhöht die ermittelte Reaktionswärme.

Bei genügend hoher Temperatur, bei welcher die Aktivierungsenergie E_{a2} überwunden werden kann, wird die Folgereaktion von B zu C initiiert und eine höhere Reaktionswärme (Q) als für die selektive Umsetzung von A zu B gemessen.

$$Q = n_{A,0} \Delta H_{r1} U_A + n_{A,0} U_A \Delta H_{r2} U_B \quad (2)$$

Die spezifische Reaktionswärme (Q_r) ergibt sich durch Division der Reaktionswärme durch die Masse an Reaktionsgemisch pro Verweilzeit (m_{RM}).

$$Q_r = \frac{Q}{m_{RM}} \quad (3)$$

Abb. 2 zeigt $Q_{r(PFR)}$ in Abhängigkeit von $Q_{r(WFK)}$. Liegt ein Punkt (=Reaktion) auf der Diagonalen, ist $Q_{r(PFR)} = Q_{r(WFK)}$ und die Reaktion ist selektiv.

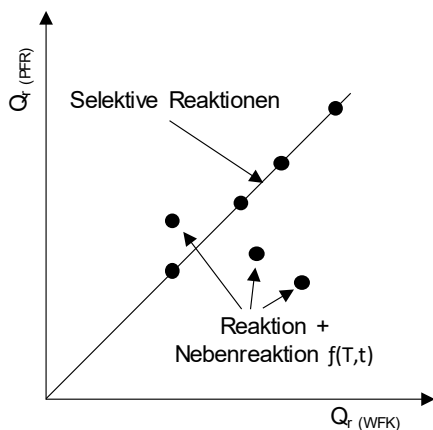


Abb. 2: $Q_{r(PFR)}$ in Bezug auf $Q_{r(WFK)}$. Selektive Reaktionen liegen auf der Diagonalen.

Ist $Q_{r(PFR)} > Q_{r(WFK)}$ oder $Q_{r(PFR)} < Q_{r(WFK)}$, dann handelt es sich vermutlich um eine nicht selektive Reaktion, bei welcher das Verweilzeitverhalten oder das Temperaturprofil einen Einfluss auf die Nebenproduktbildung hat. In diesem Fall gibt eine chemische Analyse des Produktstroms, vorzugsweise mit einer online-Analytik, Aufschluss über die tatsächlich gebildeten Produkte.

Fazit: Die Entwicklung von kontinuierlichen Prozessen sollte auch in einem kontinuierlichen Kalorimeter erfolgen.

Contiplant als Reaktionskalorimeter

Der ContiplantLAB PFR \varnothing 12.3 eignet sich nebst der konventionellen Prozessentwicklung, bei welcher die Temperatur, Verweilzeit und Stoffkonzentrationen optimiert werden, auch für die Umrüstung zu einem Milli-Konti-Reaktionskalorimeter (Abb. 3). Somit kann mit dem skalierbaren 12.3-er Contiplant eine noch präzisere Scale-up Auslegung erzielt werden. Das führt im Produktionsmassstab zu:

- hohen Produktqualitäten
- hoher Anlagensicherheit

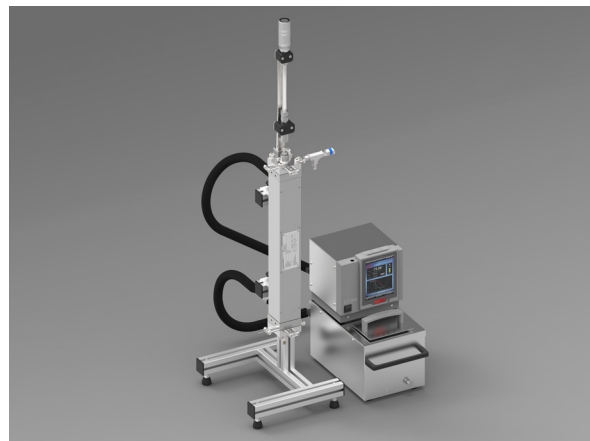


Abb. 3: ContiplantLAB PFR.

Symbolverzeichnis

ΔH_r	Reaktionsenthalpie [J mol ⁻¹]
E_a	Aktivierungsenergie [J mol ⁻¹]
m_{RM}	Reaktionsgemisch-Masse pro Verweilzeit [kg]
$n_{A,0}$	zudosierte Stoffmenge A pro Verweilzeit [mol]
Q	Reaktionswärme [J]
Q_r	spezifische Reaktionswärme [J kg ⁻¹]
t	Verweilzeit oder Batchzeit [s]
T	Temperatur [K]
U	Umsatz [-]

Abkürzungsverzeichnis

E	Energie (freie Enthalpie)
HTM	Wärmeträgermedium
PFR	Plug Flow Rohrreaktor
RK	Reaktionskoordinate
WFK	Wärmeflusskalorimeter

Literatur

[1] Mortzfeld, F., Polenk, J., Guélat, B., Venturoni, F., Schenkel, B., Filipponi, P., *Org. Process Res. Dev.* **2020**, DOI: 10.1021/acs.oprd.0c00117.