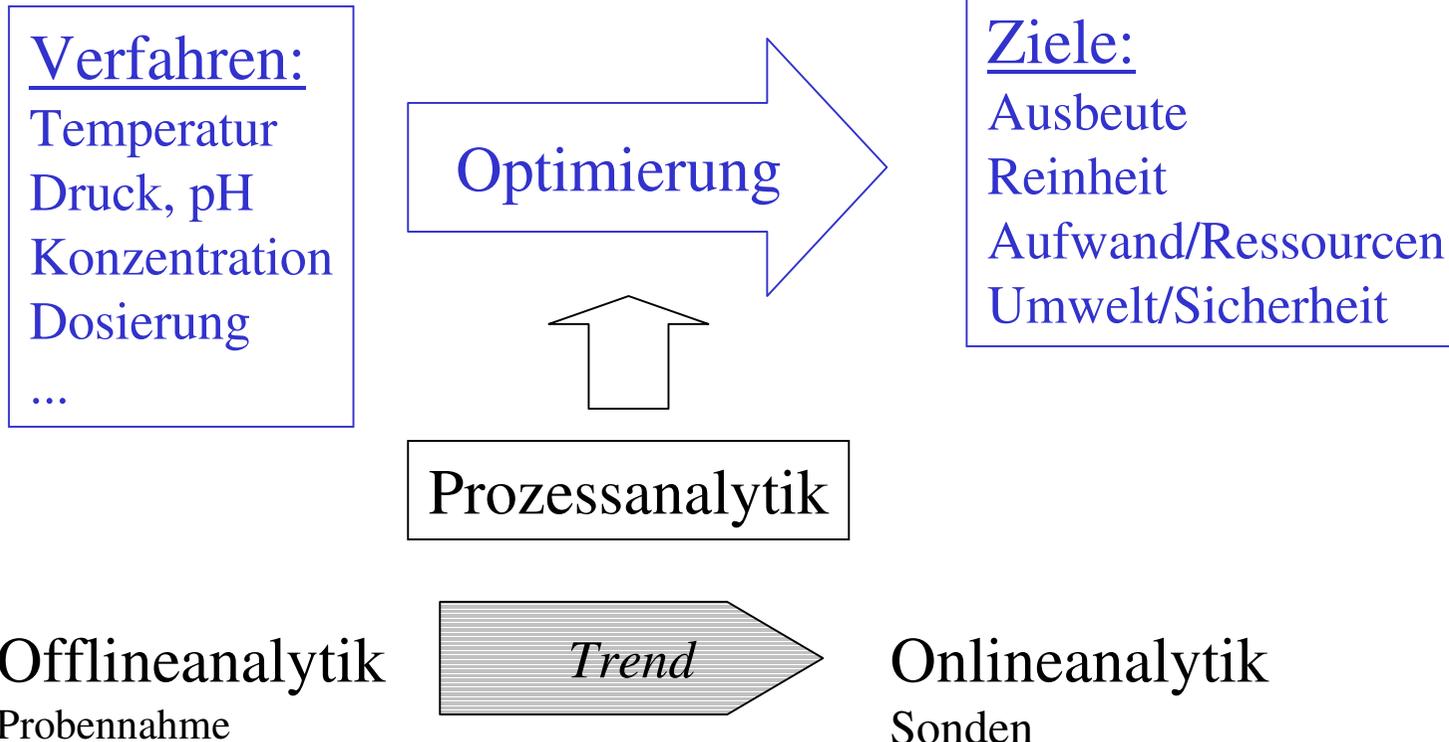
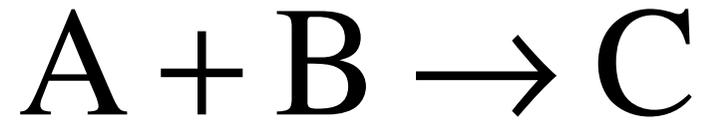


Reaktionsverfolgung mittels Reaktionskalorimetrie und FTIR-Spektroskopie

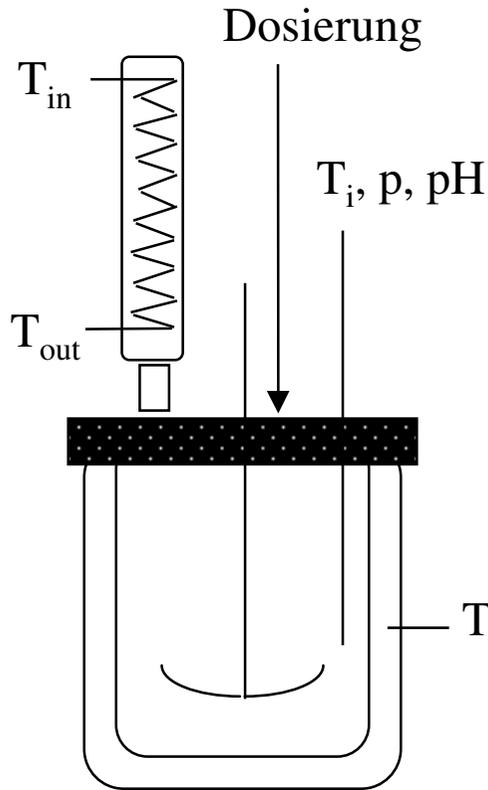
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, Zentrale Verfahrensentwicklung 2001





Reaktionsverfolgung mittels Reaktionskalorimetrie



Laborautomaten

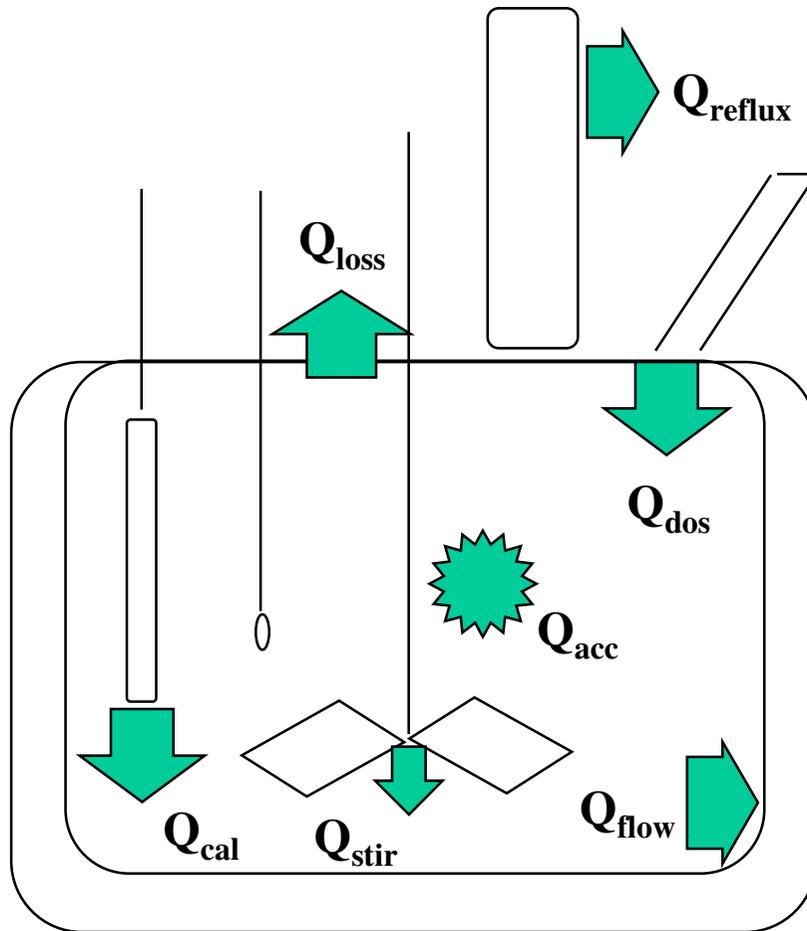
- **Qualitative und quantitative Beobachtung von Reaktionen**
 - Start und Ende der Reaktion, Reaktionsprofil
 - Volumen-, Druck-, Viskositäts- oder pH-Verlauf
 - Massenbilanz
 - Kristallisationen, Fällungen
- **Bestimmung von thermischen Daten**
 - Reaktionswärmen, Mischungswärmen, Neutralisationswärmen, Verdampfungswärmen, Kristallisationswärmen usw.
 - Wärmeumsatz
 - Temperaturprofile
 - Wärmeleistungs-Zeit-Verlauf
- **Bestimmung von kinetischen Daten**
 - Reaktionsgeschwindigkeiten, Zeitgesetze, Aktivierungsparameter
- **Bestimmung von Wärmeübergangsdaten**
 - Wärmeübergangskoeffizienten, Kühlkapazitäten
- **Bestimmung von Stoffeigenschaften**
 - Spezifische Wärmekapazitäten
 - Löslichkeitsdaten, Mischungsdaten
 - Phasengleichgewichte

MERCK

Dr. S. Neuenfeld, Zentrale Verfahrensentwicklung 2001



Energiebilanz im Reaktionskalorimeter

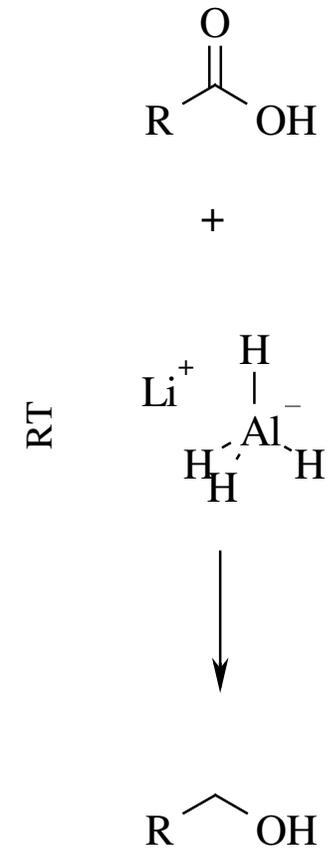
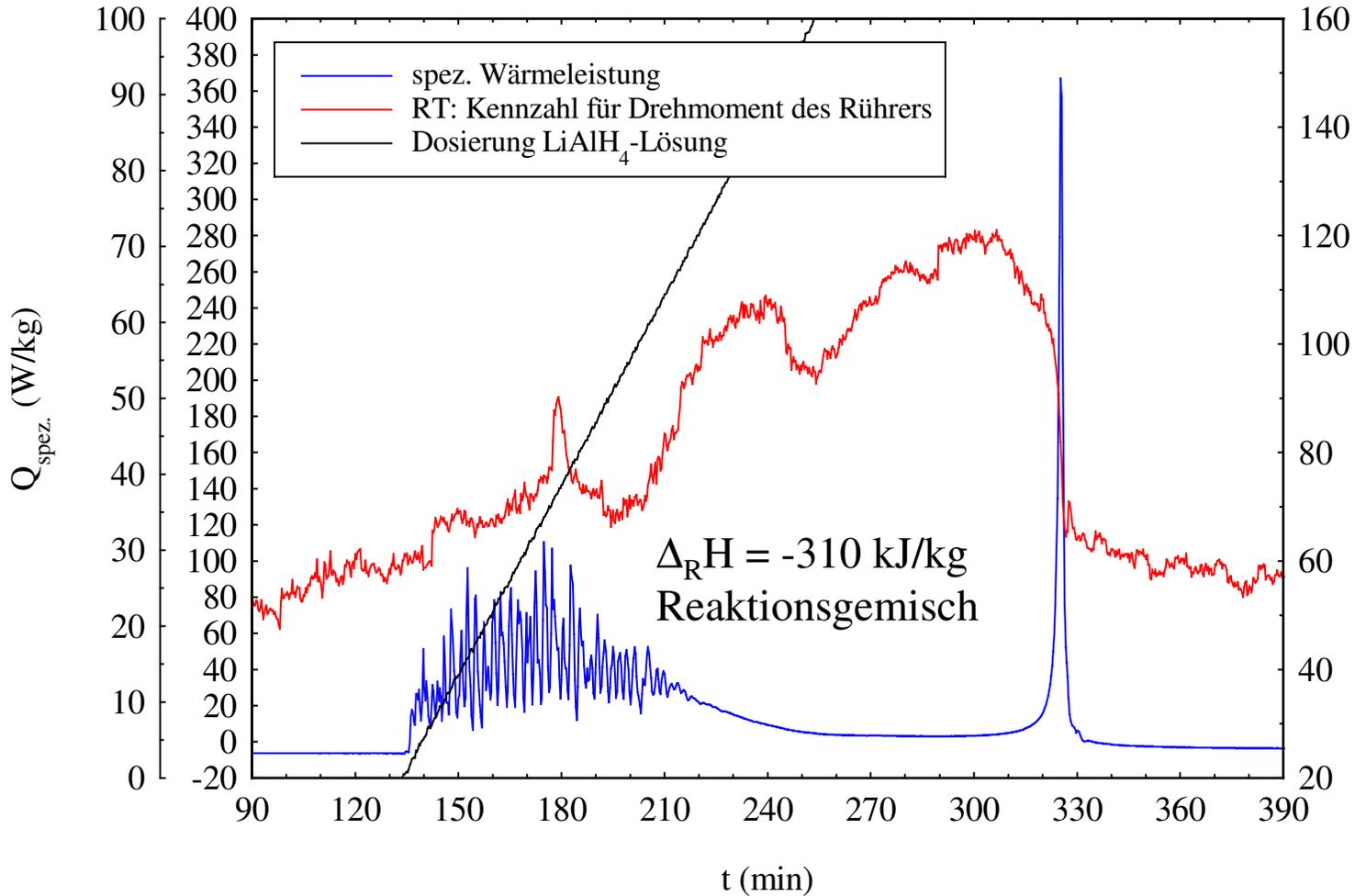


- Q_{reflux} - Wärmeaustausch am Rückflußkühler
- Q_{dos} - Wärmeeintrag durch Dosierung
- Q_{flow} - Wärmedurchgang durch Reaktorwand
- Q_{loss} - Wärmeverlust an die Umgebung
- Q_{accu} - Wärmeakkumulation im Medium
- Q_{cal} - Wärmeeintrag bei einer Kalibrierung
- Q_{stir} - Wärmeeintrag durch Rührung

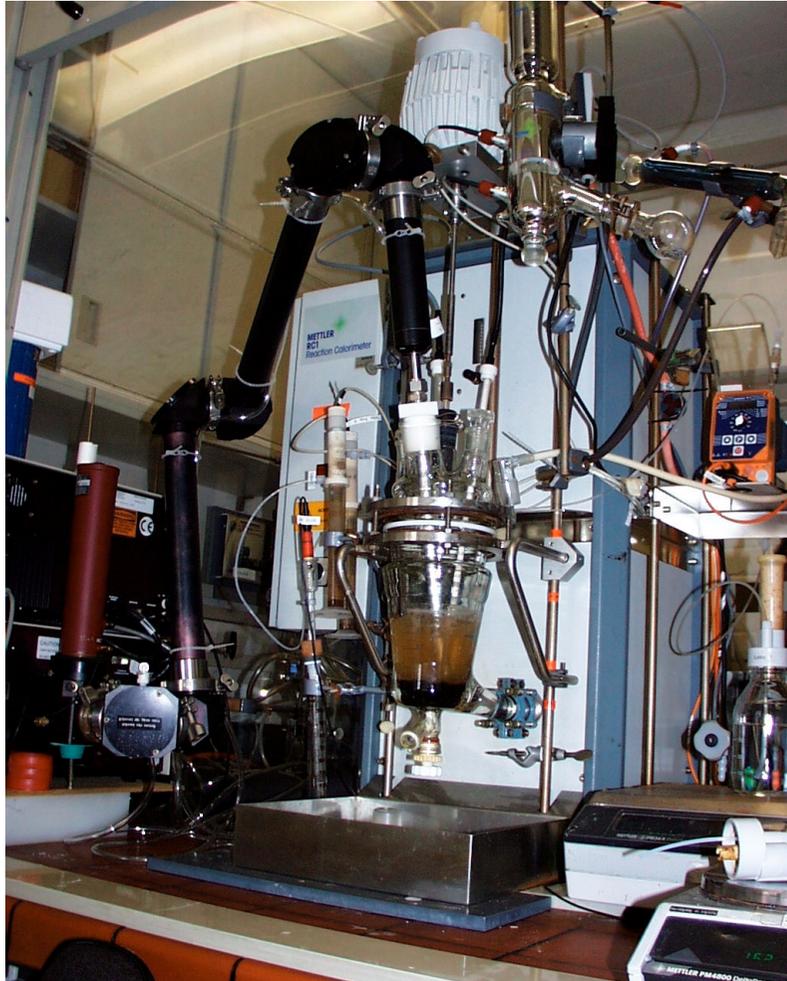


Reaktionsverlauf während einer Reduktion

m_{LiAlH_4} -Lösung (%)



Reaktionsverfolgung mittels Online-FTIR-Spektroskopie

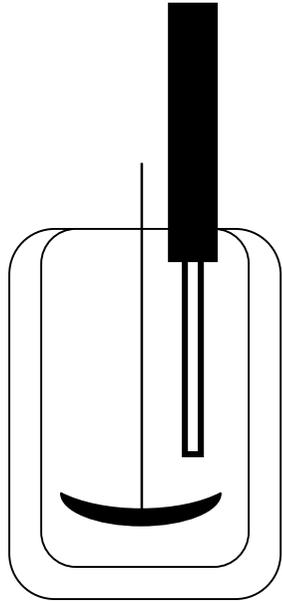


- simultane Erfassung von Umsatz/Konzentration (Zeitachse) und Strukturinformation (Wellenzahlachse)

1. Qualitative Reaktionsverfolgung
2. Quantitative Auswertung (Kinetische Modelle)
3. Reaktionssteuerung über IR-Signale



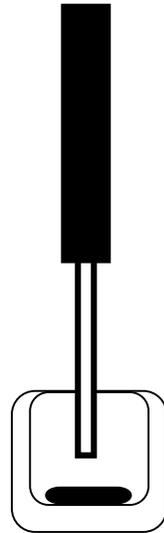
Online-FTIR-Spektroskopie - Experimentelles



*Tauchsonde
DiComp*

800 ml Reaktor (RC1)

Reaktionen
Verfahren

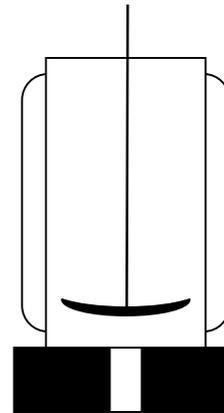


*Tauchsonde
DiComp*

50 ml Reaktor

Physikochemische
Messungen

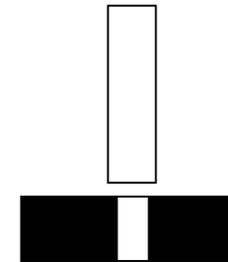
ATR-Kristalle: Diamant, Silizium



*Bodensonde
DuraSamp*

200 ml Reaktor

Spezielle Reaktionen
z.B. Tieftemperatur-
reaktionen



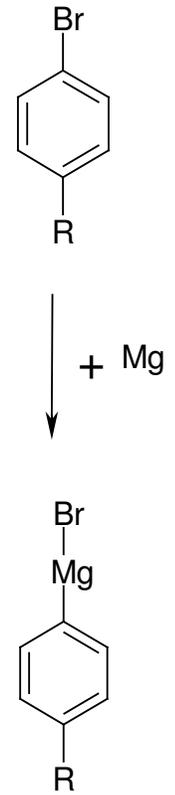
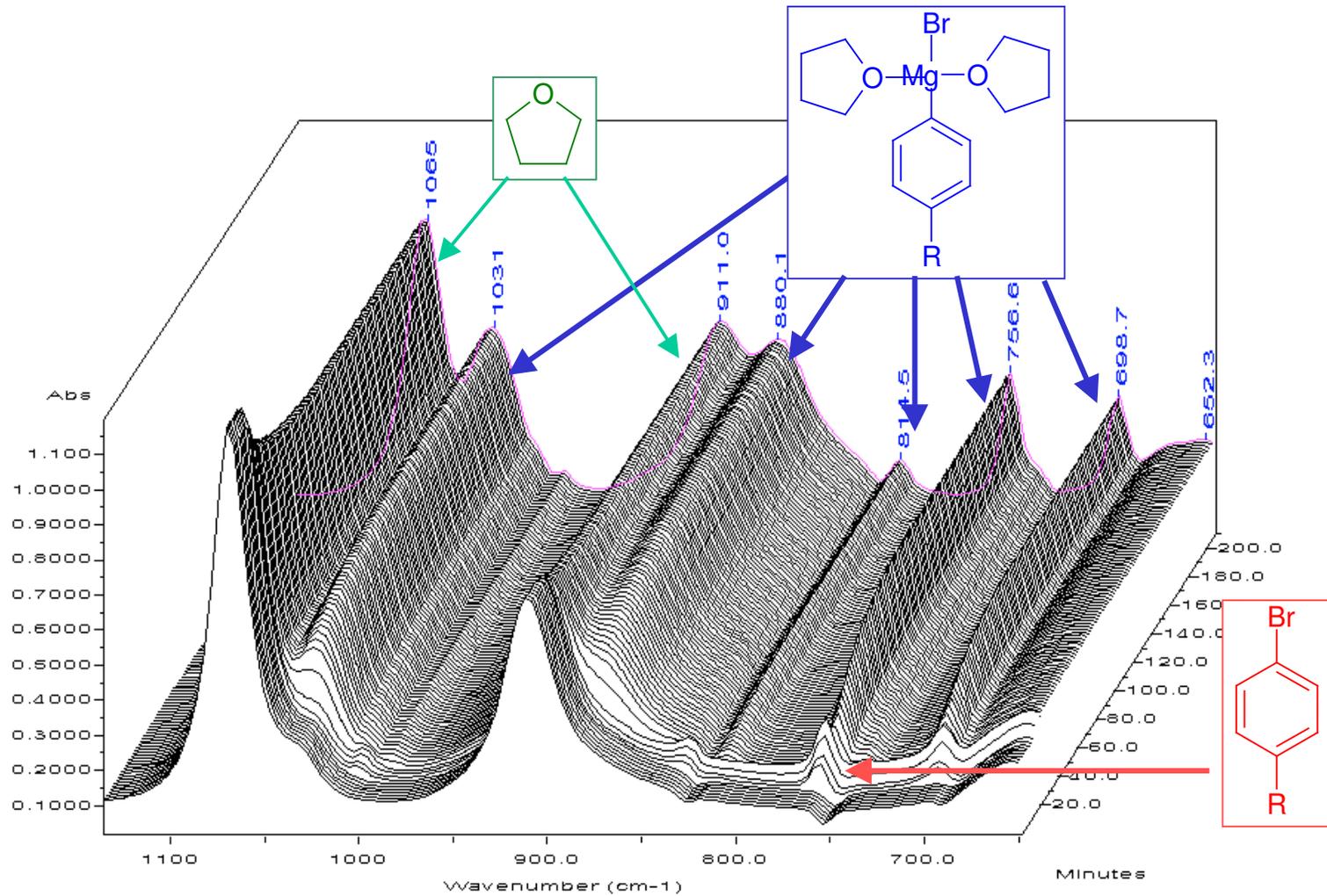
*Bodensonde
DuraSamp*

Festkörper

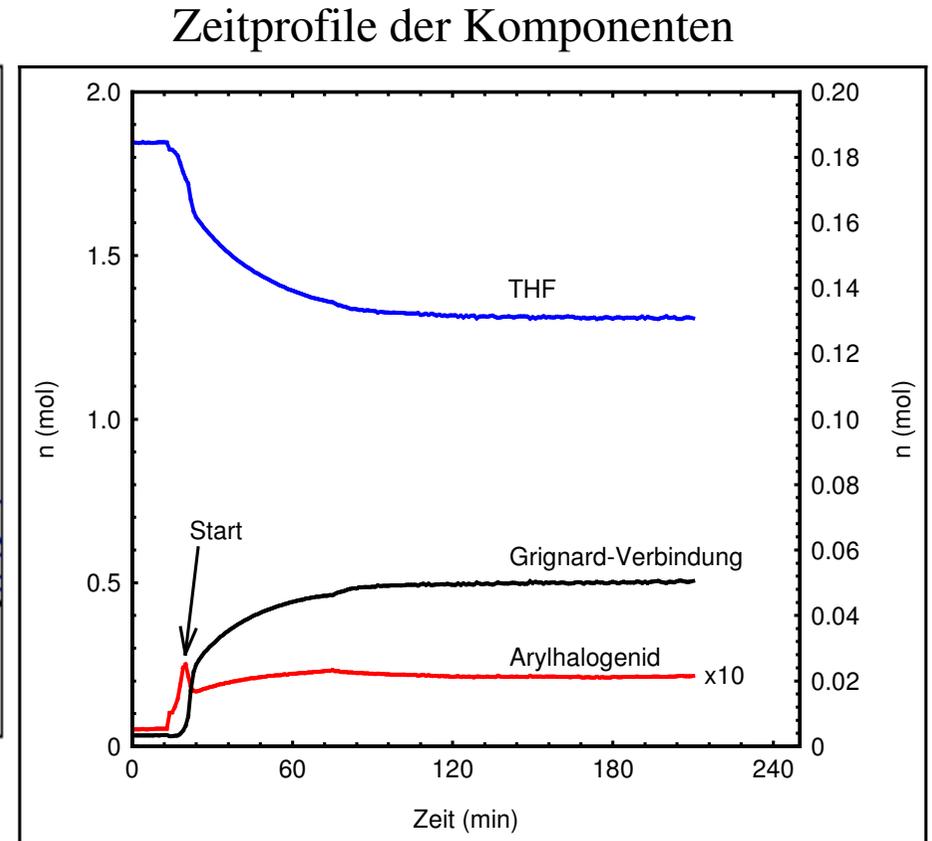
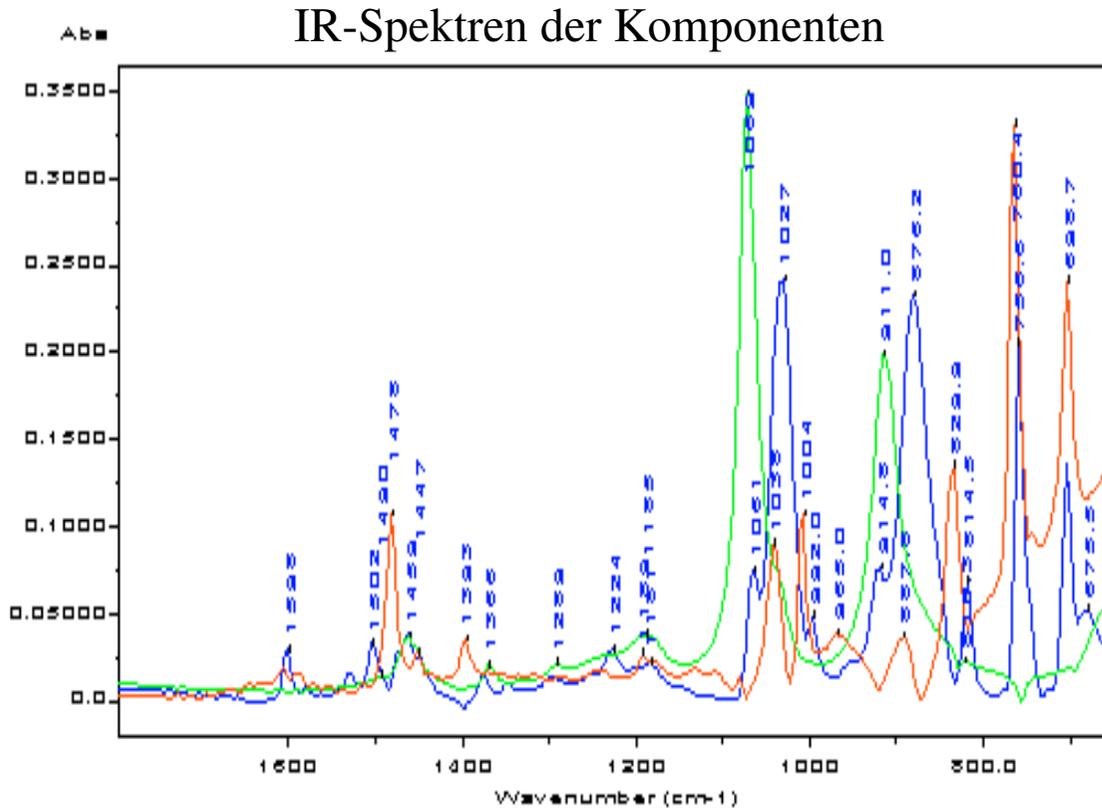
Festkörperreaktionen
Polymorphie



Reaktionsverlauf bei einer Grignard-Reaktion



Auflösung des 3D-Reaktionsverlaufs in die spektralen und zeitlichen Informationen



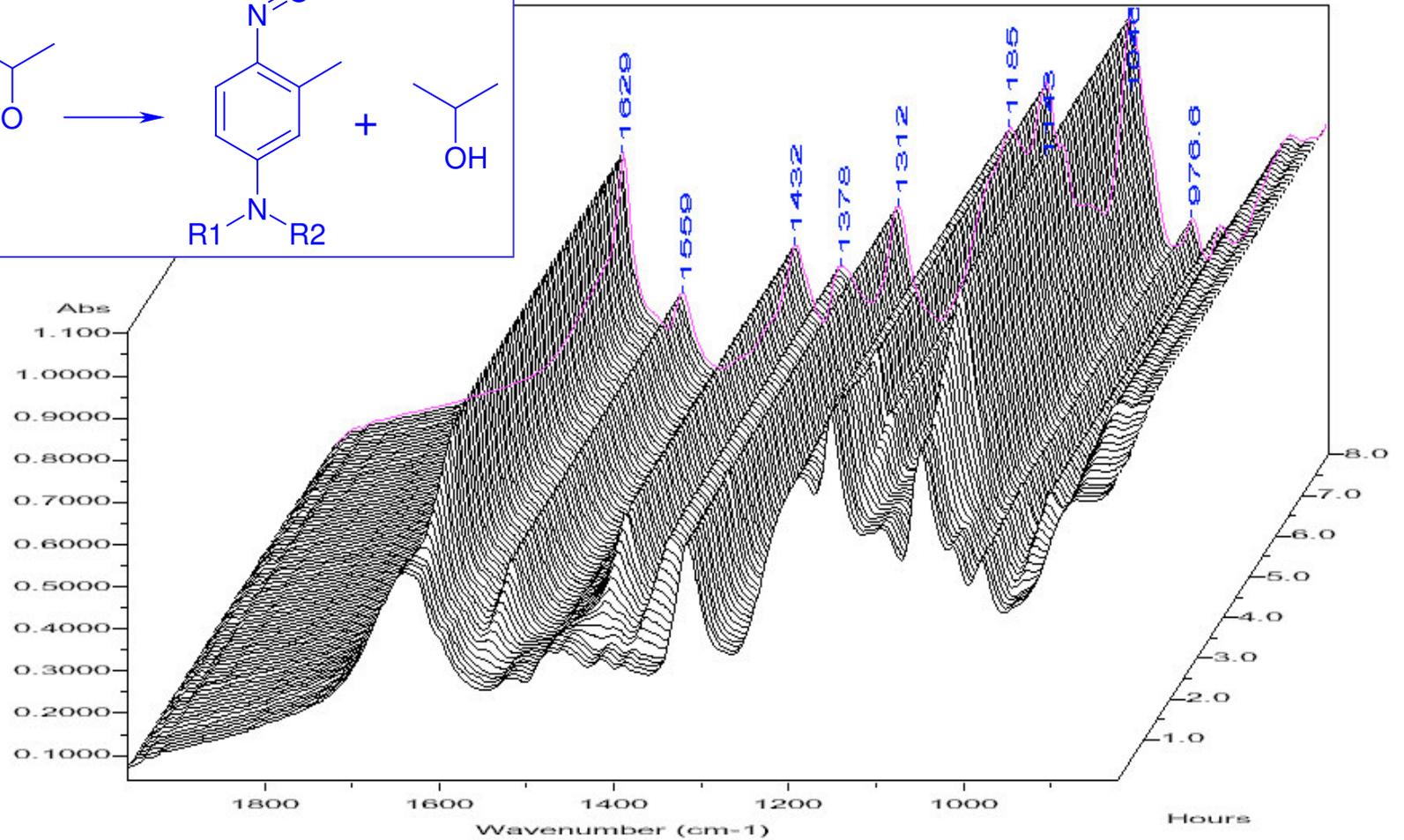
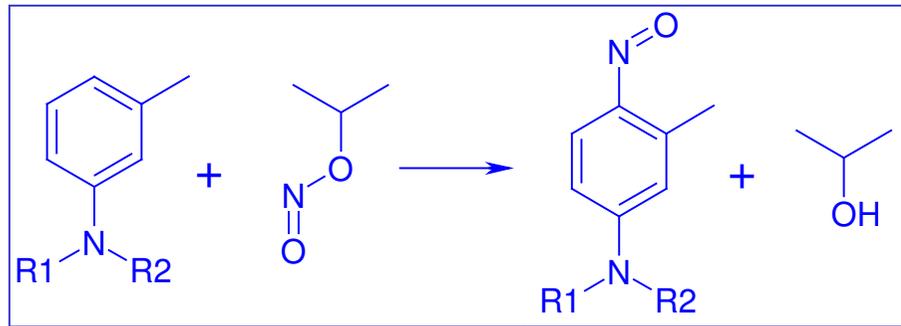
Software: ConcIRT

MERCK

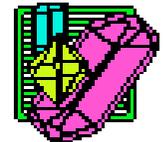
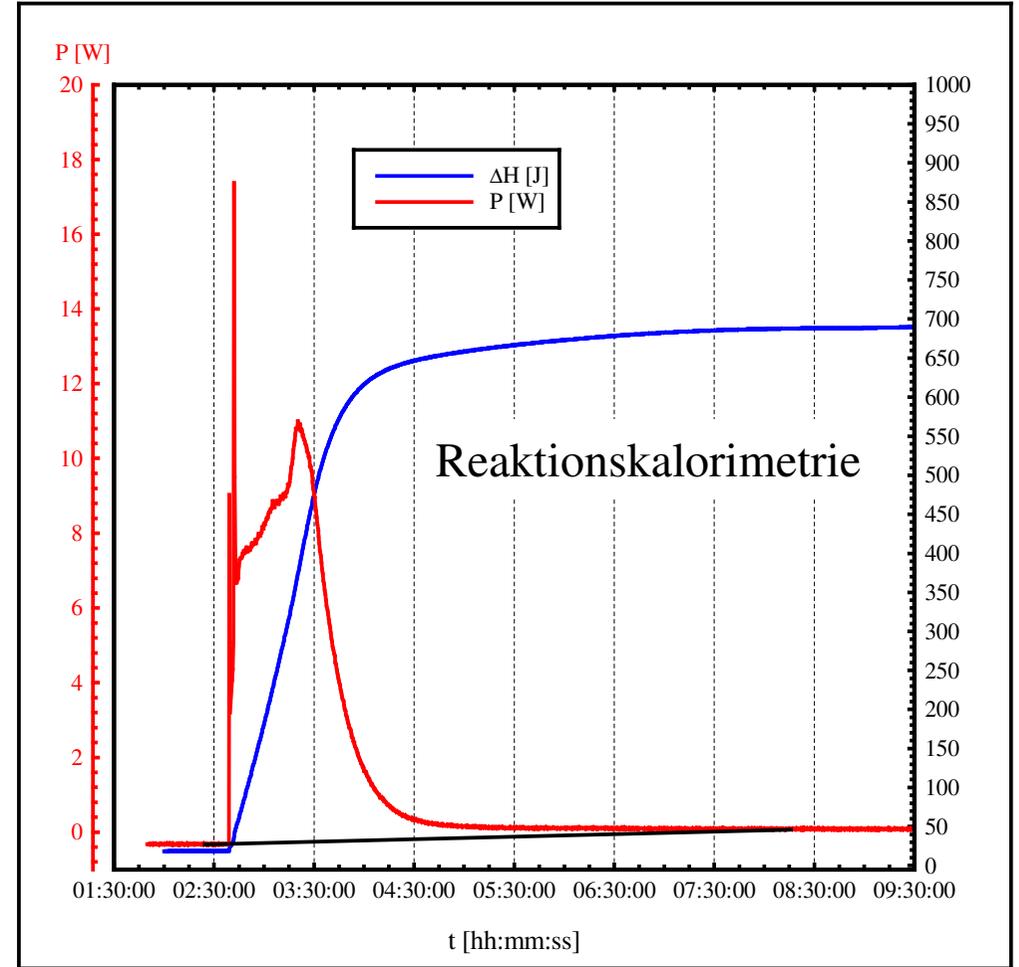
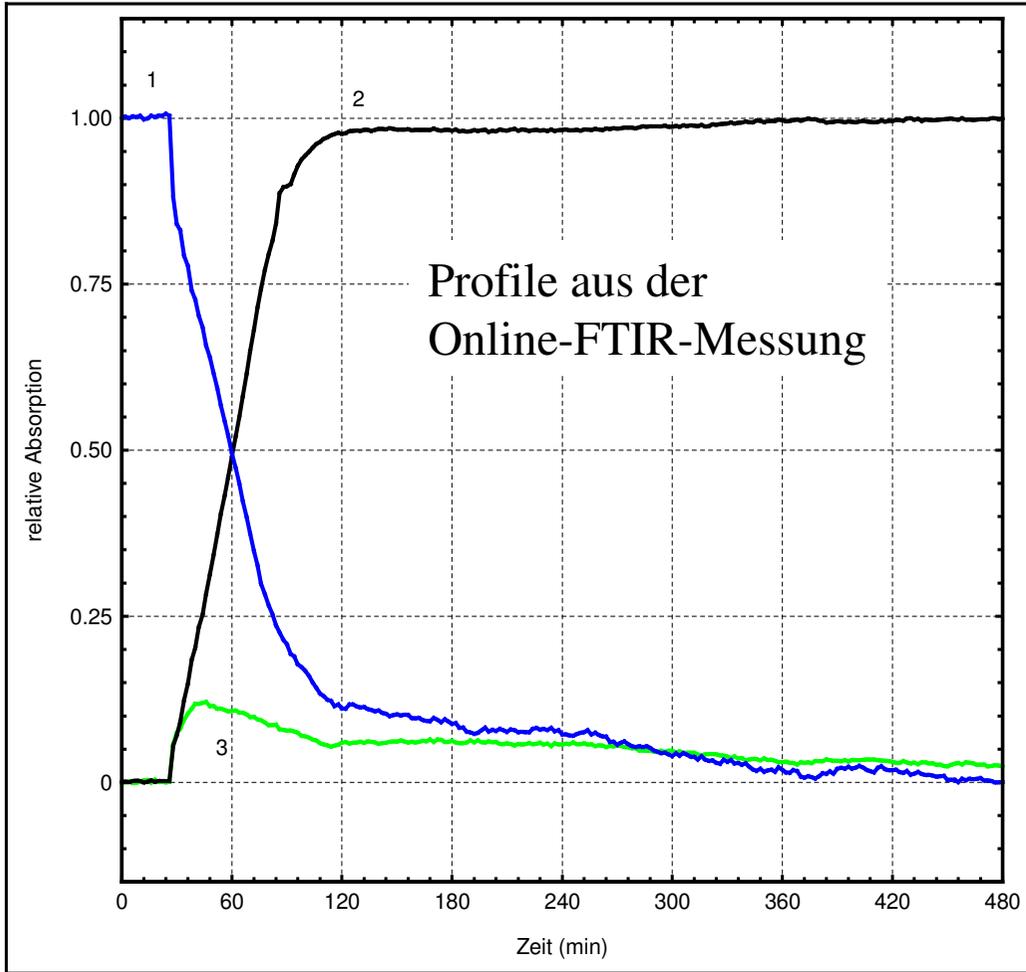
Dr. S. Neuenfeld, Zentrale Verfahrensentwicklung 2001



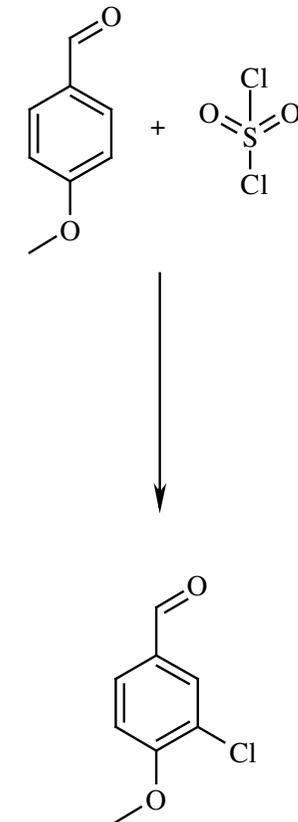
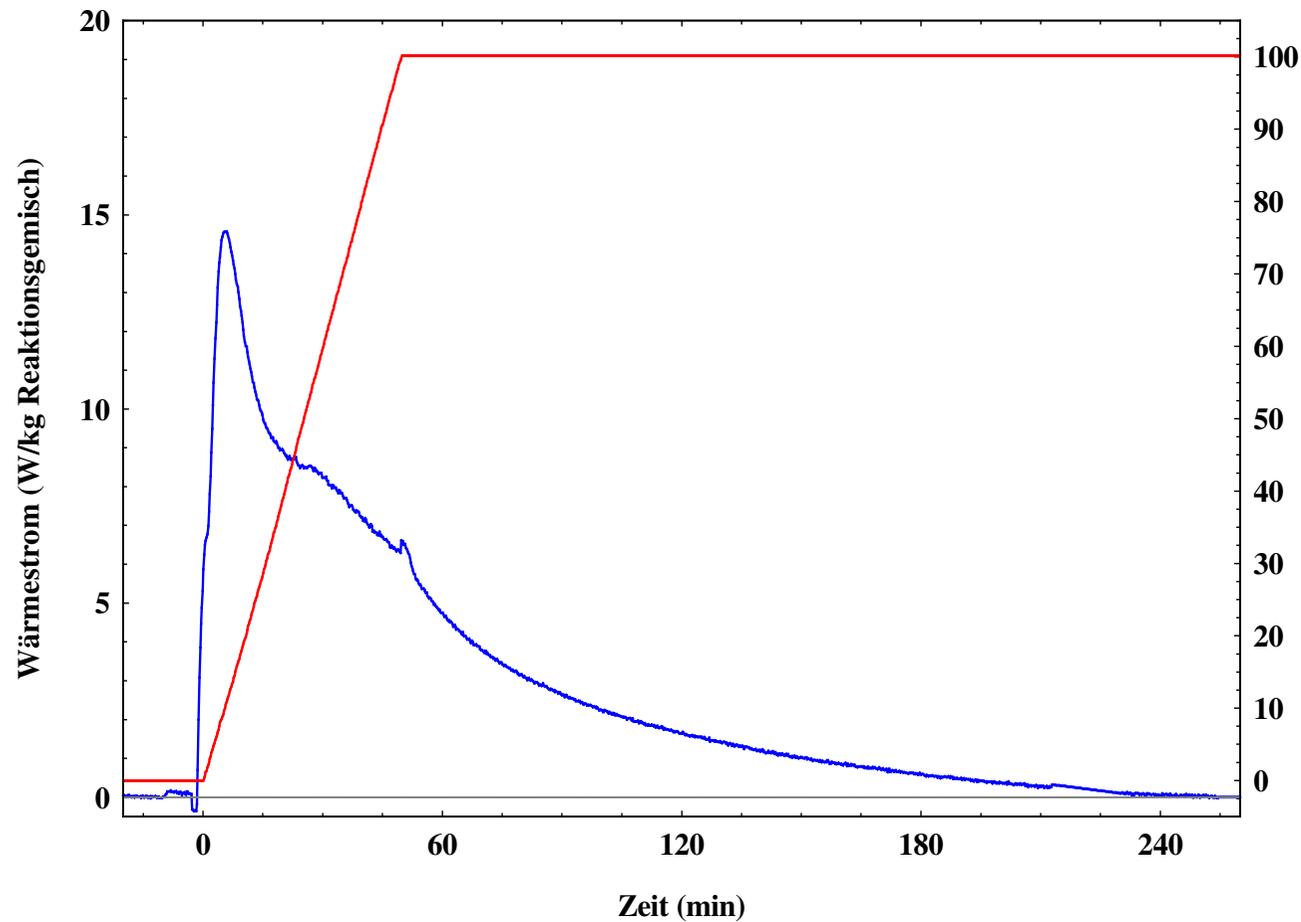
Beispiel - Nitrosierung eines Aromaten



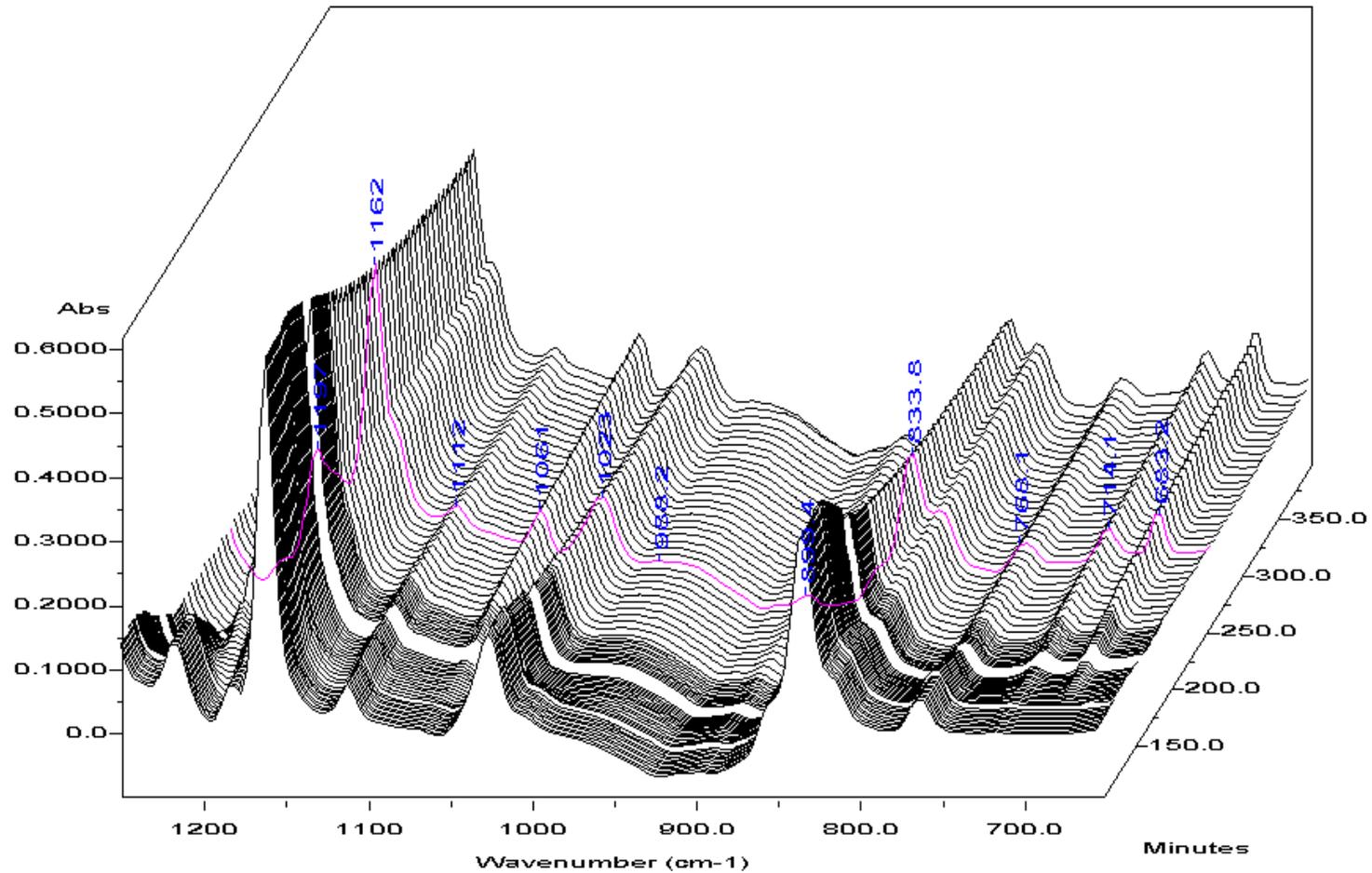
Beispiel - Nitrosierung eines Aromaten



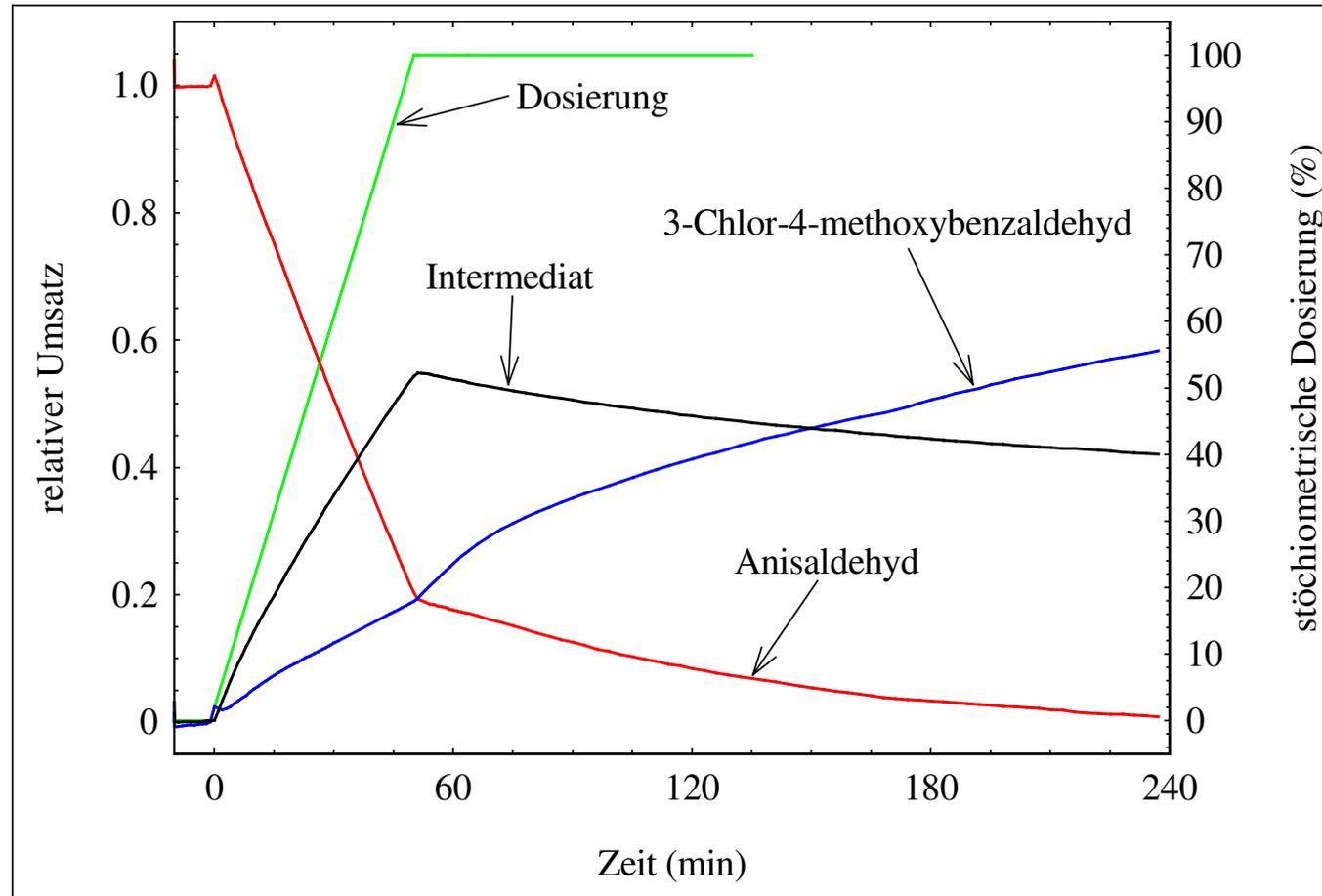
Beispiel - Chlorierung von Anisaldehyd (electrophile Substitution am Aromaten)



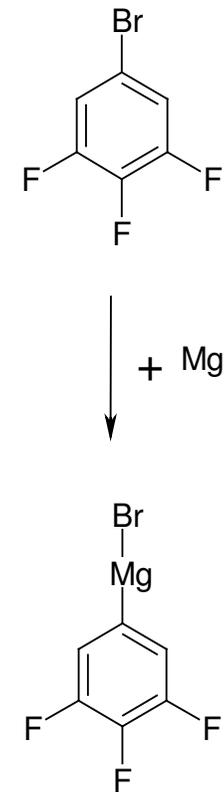
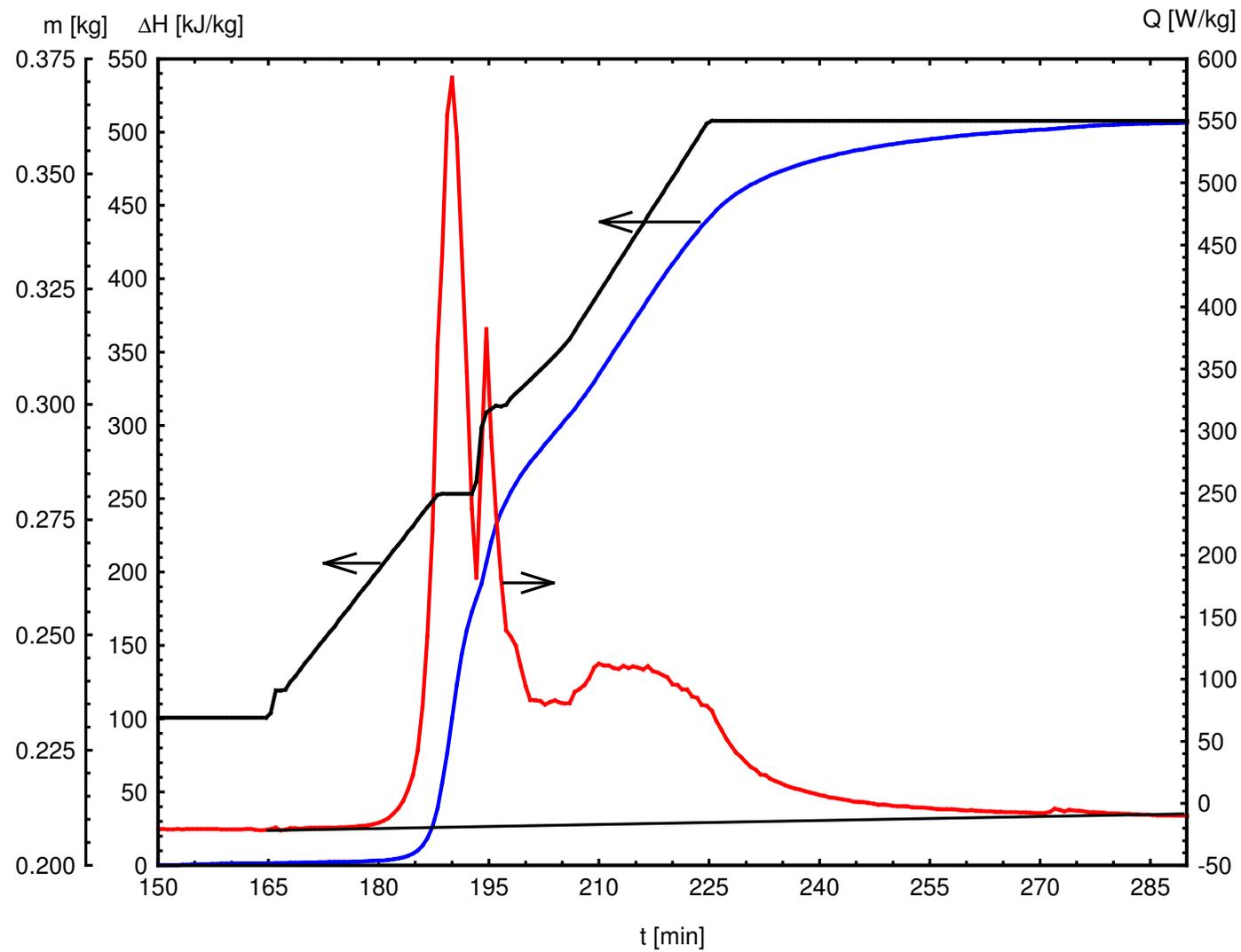
Beispiel - Chlorierung von Anisaldehyd (electrophile Substitution am Aromaten)



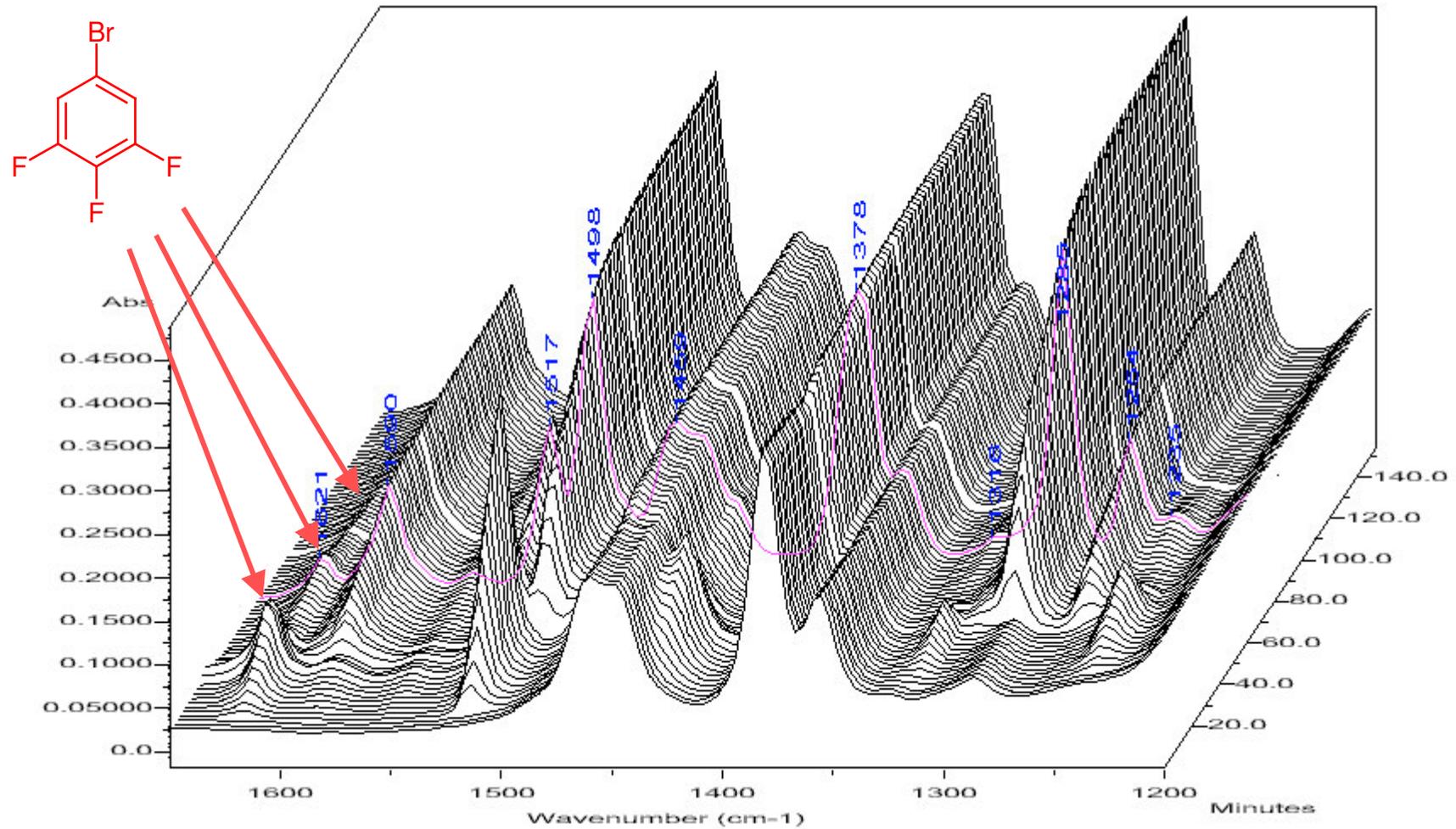
Beispiel - Chlorierung von Anisaldehyd (electrophile Substitution am Aromaten)



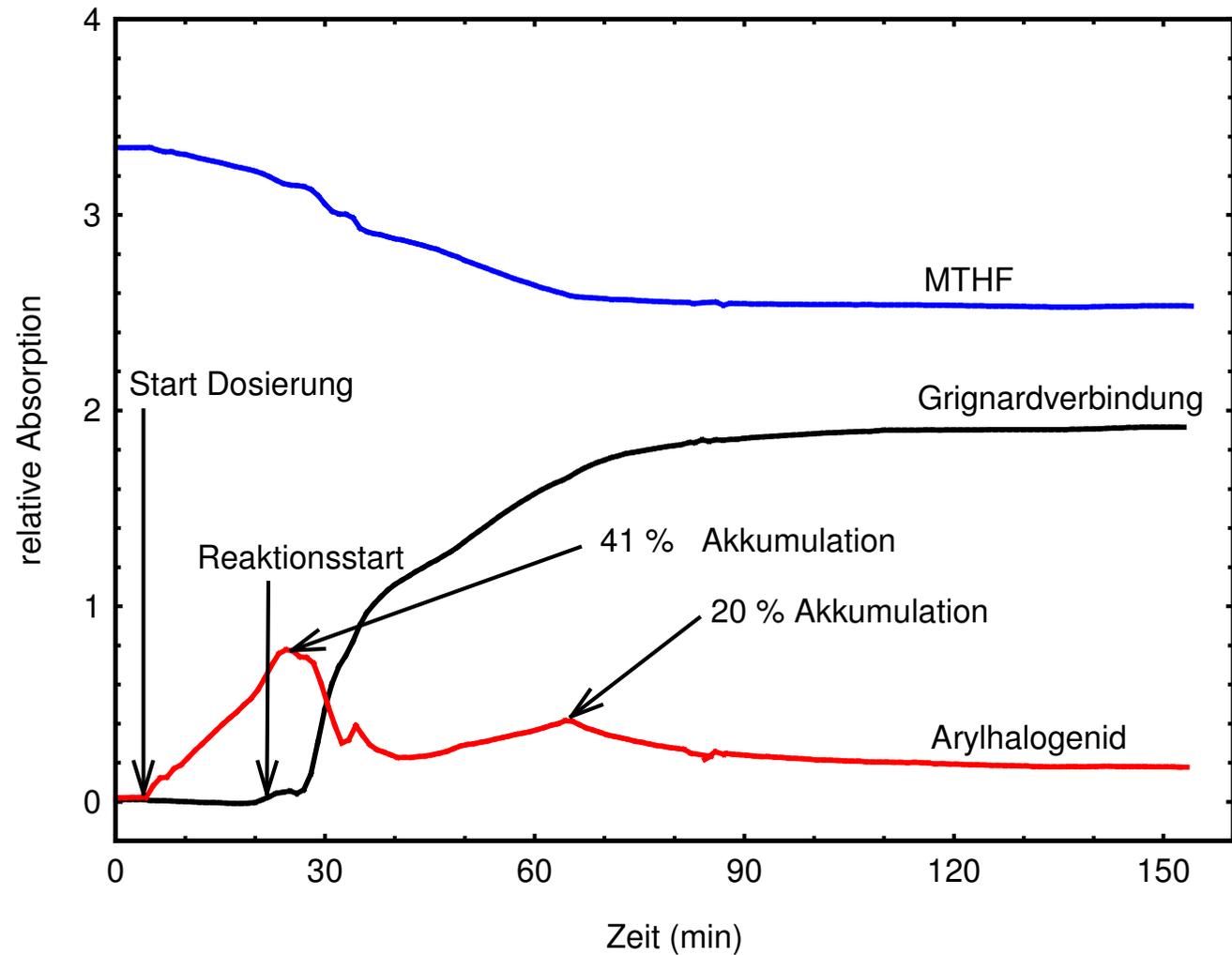
Beispiel - Grignardreaktion (durchgehende Reaktion) - Reaktionskalorimetrie



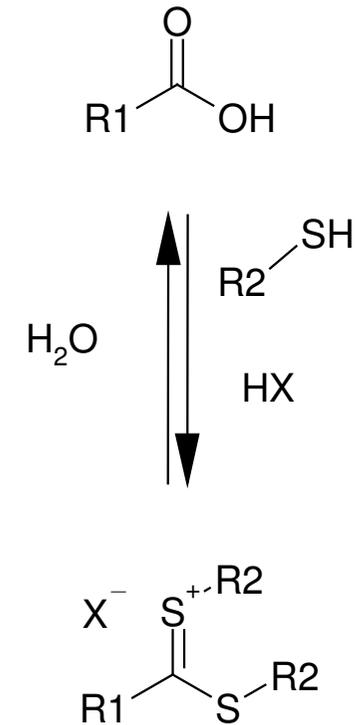
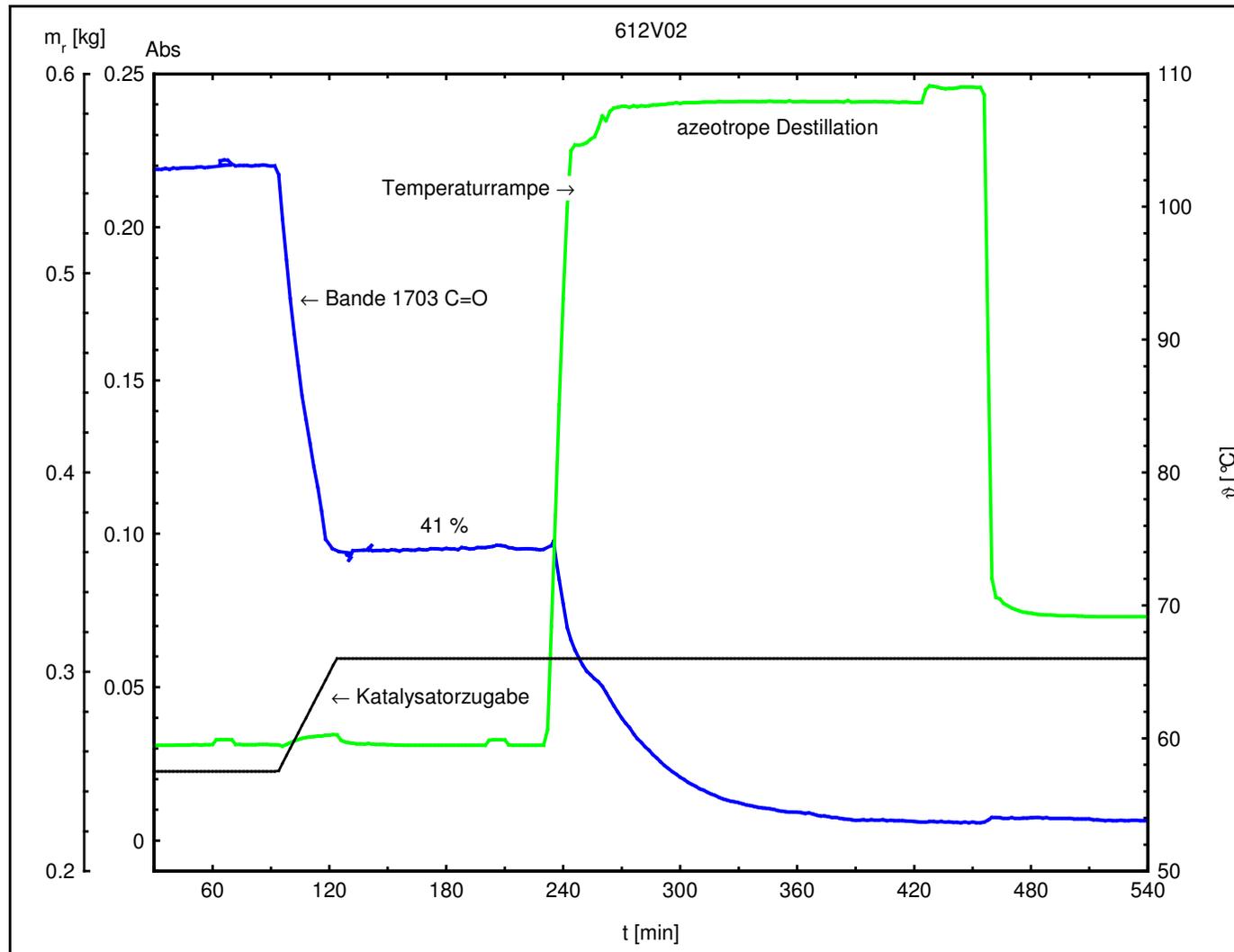
Beispiel - Grignardreaktion (durchgehende Reaktion) - FTIR-Messung



Beispiel - Grignardreaktion (durchgehende Reaktion) - FTIR-Profile



Beispiel - Gleichgewichtsreaktion (Carbonylreaktion) - FTIR-Profile



Quantitative Auswertungen

Reaktionskalorimetrie

- Thermokinetik
mit Wärmestrom als Variable
- Bruttosignal
- Berechnung adiabatischer Verlauf
Induktionszeitem
- Korrektur der thermischen Trägheit
(Sensor-, Reaktorzeitkonstanten)

Online-FTIR-Spektroskopie

- Auswertung von Strukturinformationen
- Basis Lambert-Beer'sches Gesetz
mit $E = d \cdot \epsilon \cdot c$
- grob - Einzelkurvenauswertung
- genauer - Einzelkomponentenauswertung
- exakt - Multikomponentenanalyse
(Regressionsmodell mit Kalibrierung)



Zusammenfassung

Reaktionskalorimetrie

Wärme, Wärmestrom
Zusatzsignale
Reaktorauslegung
Panneszenarien

Online-FTIR-Spektroskopie

Strukturinformationen
Konzentrationsverläufe
Intermediate
Mechanismus

Laborautomat

Ergänzung der Informationen und bessere Interpretation

