

A reakciókörülmények gyors optimálása

REAKTORTÍPUSOK

BATCH REAKTOR (TARTÁLYREAKTOR) REAKTOR

reaktánsok, katalizátor betáplálás

egy lépésben

termékelvezetés (reakció ellenőrzése)

szakaszosan

paraméterbeállítás (T , p , V)

nem vagy csak szakaszosan

változtatható

FOLYAMATOS

reaktánsok, (katalizátor) betáplálás

folyamatos (lehet)

termékelvezetés (reakció ellenőrzése)

folyamatos (lehet)

paraméterbeállítás (T , p , V)

folyamatos (lehet)

ÁRAMLÁSOS REAKTOR

reaktánsok, (katalizátor) betáplálás

folyamatos

termékelvezetés (reakció ellenőrzése)

folyamatos

paraméterbeállítás (T , p , V)

folyamatos

Cél: Magas konverzió és szelektivitás elérése a lehető legkisebb energia befektetéssel rövid idő alatt

Követelmények:

reakcióval szemben:

- viszonylag kevés lépésből álljon;
- egyszerű reakció (amennyire lehet);
- szélsőséges reakciókörülményt ne igényeljen;
- kis oldószerigény;
- környezetbarát technológia

...

katalizátorral szemben:

- megfelelő aktivitás;
- megfelelő szelektivitás;
- elválaszthatóság a termékektől (szubsztrátumoktól);
- tolerancia a körülményekkel szemben (degradálódás elkerülése)
- újrahasznosíthatóság
- környezetbarát előállítás;

...

Követelmények:

reaktorral szemben:

- egyszerű felépítés;
- gyors anyagáram (be- és kitáplálás);
- energiatakarékosság;
- automatizálhatóság ;
- környezetbarát kialakítás;
- ...

reakciótermékek analízisével szemben:

- megfelelő szelektivitás;
- megfelelő pontosság elérése minél rövidebb idő alatt;
- kis oldószerigény (lehetőleg semennyi);
- minél kevesebb minta előkészítés igény;
- automatizálhatóság;
- környezetbarát technológia;
- ...

Parallel reakciók egyedi tartályreaktorokban



Nyomásálló üvegreaktorok (max. 35 bar) szabályozható hőmérsékletű fémtömb furataiba helyezve, mágneses keveréssel. A gáztér összetétele egyedileg beállítható.

Egy másik megoldás szerint a reakcióelegyeket tartalmazó mini kémcsöveket (fiolákat) egy fűthető és nyomásálló reaktorba helyezik, majd abban beállítják a megfelelő gázösszetételt és nyomást, valamint a hőmérsékletet. Ilyenkor minden fiolában ugyanaz a gáztér összetétele.

A parallel reakciók megvalósítása az egyszerű kivitelezéstől a teljesen automatizált folyamatokig terjed. Ilyenkor a reakcióelegy összeállítását, a gáztér összetételének, nyomásának, a hőmérsékletnek és a reakcióidőnek a szabályozását robotizált készülékek végzik.

A REAKCIÓKÖRÜLMÉNYEK GYORS OPTIMÁLÁSÁNAK EGY LEHETSÉGES MEGOLDÁSA

FOLYAMATOS-SZAKASZOS ÜZEMŰ ÁRAMLÁSOS REAKTOR

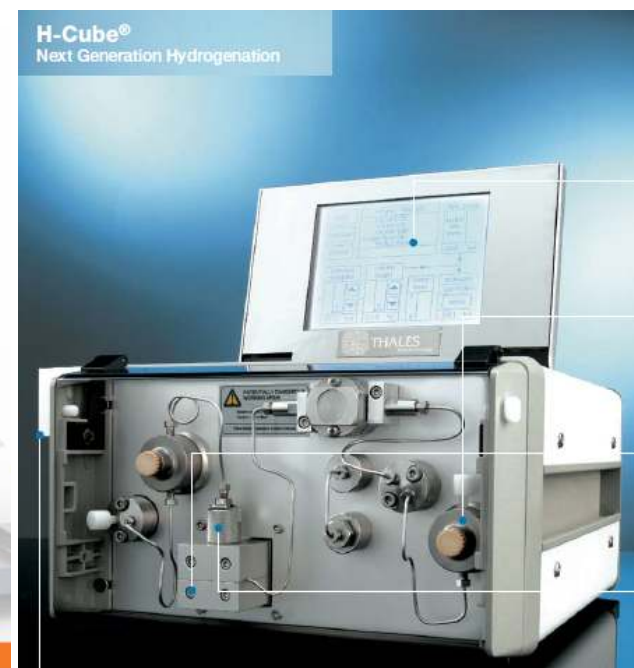
hiszen:

- megfelelően gyors anyagáram;
 - reakciókörülmények gyorsan változtathatók;
 - általában eleve automatizáltak;
 - analitikával kombinálható (egyszerűbb esetekben);
 - ...
-
- (-) szakaszos üzemben alkalmazva a reaktánsok is gyorsan változtathatóak;
 - (-) relatíve kis oldószerigény (szakaszos működésben);
 - (-) léptéknövelés egyes esetekben (készülékeknél) egyszerűen megoldható;
 - ...

PÉLDÁK FOLYAMATOS ÜZEMŰ LABORATÓRIUMI ÁRAMLÁSOS REAKTOROKRA



FlowSyn™ – The Continuous Flow Reactor from Uniqsis
Designed by chemists for chemists



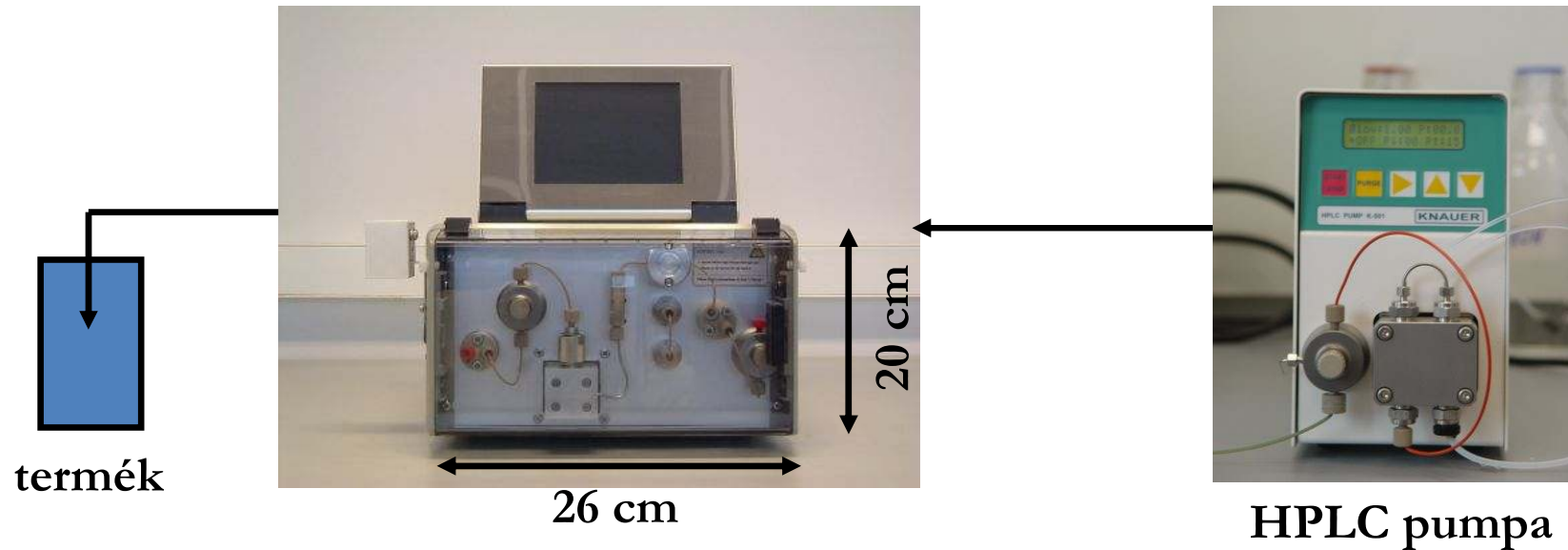
A készülékek szakaszos üzemmódban is használhatók

H-CUBE HIDROGÉNEZŐ REAKTOR

folyamatos (és szakaszos) üzemű laboratóriumi áramlásos hidrogénező reaktorok

- a folyamatos áramoltatást egy HPLC pumpa végzi
- a reakcióelegy a reaktortérben keveredik a megfelelő nyomású hidrogénnel
- a reakció lejátszódása után a folyamatos áramlás hatására a készülékből távozik a termékeket és maradék szubsztrátumot tartalmazó oldat

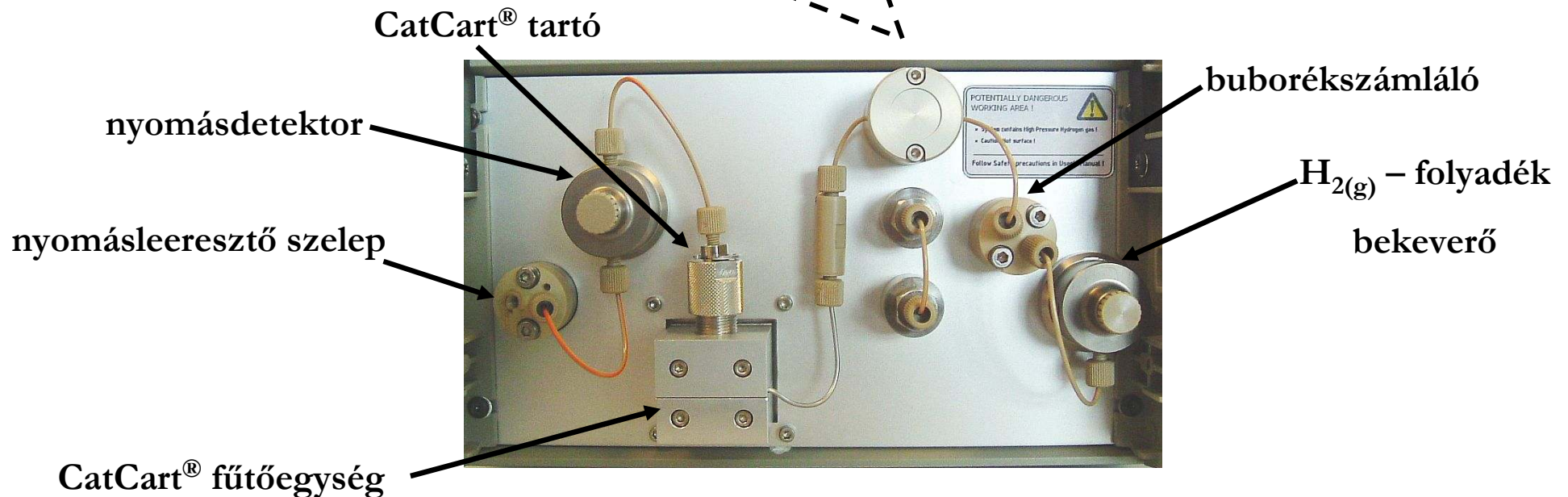
„REAKTOR”



H-CUBE HIDROGÉNEZŐ REAKTOR

folyamatos (és szakaszos) üzemű laboratóriumi áramlásos hidrogénező reaktorok

- a megfelelő folyadék-gáz keveredést az elektrosztatikus buborékszámoló egység ellenőrzi
- ún. CatCart[®] tartalmazza a katalizátort szilárd formában
- a CatCart[®] tartó fémtömb hőmérséklete változtatható
- nyomásdetektor ellenőrzi a katalizátorágyon a nyomást



H-CUBE HIDROGÉNEZŐ REAKTOR

paraméterbeállítás: érintőképernyőn keresztül

- érintőképernyőn keresztül vezérelhető az összes paraméter
- „service” panelen keresztül ellenőrizhetők a beállított paraméterek

szervíz panel:

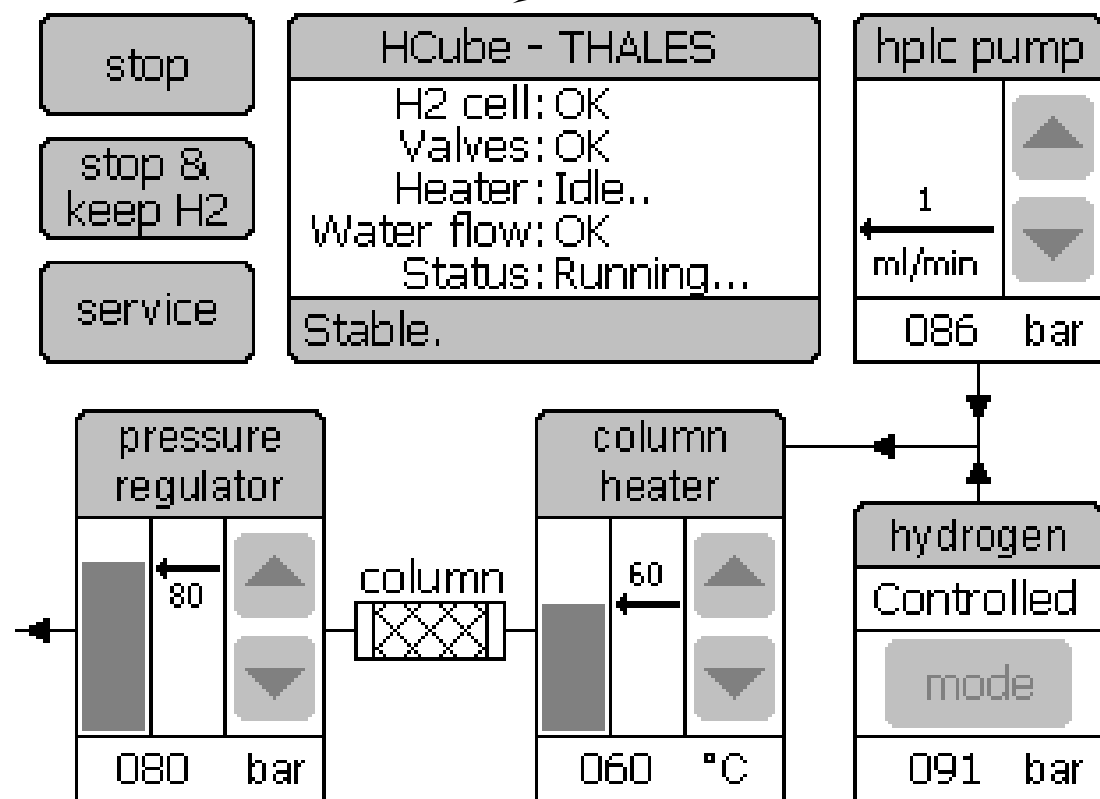
szelepek ellenőrzése

nyomás ellenőrzése

bekeverés ellenőrzése

áramlás ellenőrzése

puffer tartályok ellenőrzése



áramlási sebesség:

0,2-5 ml/perc

üzemmód:

1. kontrollált

2. teljes H₂ (~1 bar)

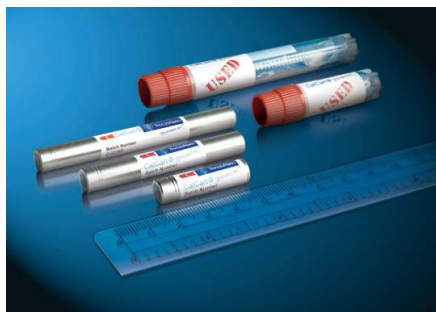
3. no H₂

nyomás: **0-100 bar**

hőmérséklet: **25-100 °C**

H-CUBE HIDROGÉNEZŐ REAKTOR

KATALIZÁTOROK



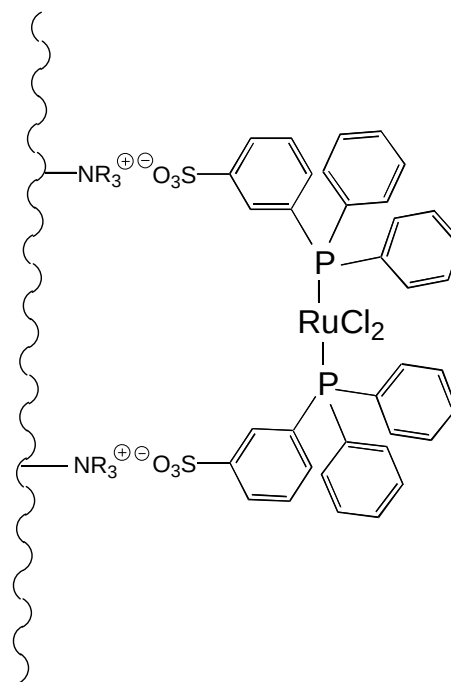
- a katalizátorokat CatCart®-ba töltve
különböző méretekben lehet beszerezni

„hagyományos” heterogén katalizátorok

10% Pd/C; Raney-Nickel; 10% Pt/C;
5% Rh/C; 20% Pd(OH)₂/C;
Raney-Cobalt; Sulfided Pd (S); 5% Pd/C;
5% Ru/Al₂O₃; 5% Pt/Al₂O₃;
5% Pd on CaCO₃; 5% Ru/C; 5% Re/C
5% Pt, Sulfided/C; 5% Rh/Al₂O₃;
PtO₂; Raney-Copper; 5% Pd/Al₂O₃;
5% Pd/BaSO₄
Fibrecat 1001; Fibrecat 1007; Fibrecat 2003;
Fibrecat 2006;
5% Pt/C; 2,5%Pt 2,5% Pd on carbon
1% Ir/C; 1% Pd/C; 2% Pd/SrCO₃;
5% Pd (+1% Fe)/C; 5% Pd/SiO₂
Inert CatCart: Quartz; Inert CatCart: Titanium;
Nickel sponge, 1% Mo; Ni/SiO₂-Al₂O₃;
Pd/C- Ethylenediamine
Pricat NI 55/5P; 4,5% Ru- 0,5 %Pd on carbon; 1% Pd/Al₂O₃
10% Pd/Al₂O₃; 1% Pt/Al₂O₃; PdO; Pd black;
RuO₂; IrO₂; 1% Pt/C; 5% Ir/CaCO₃

hordozón rögzített homogén katalizátorok

pl.: ioncserés rögzítés

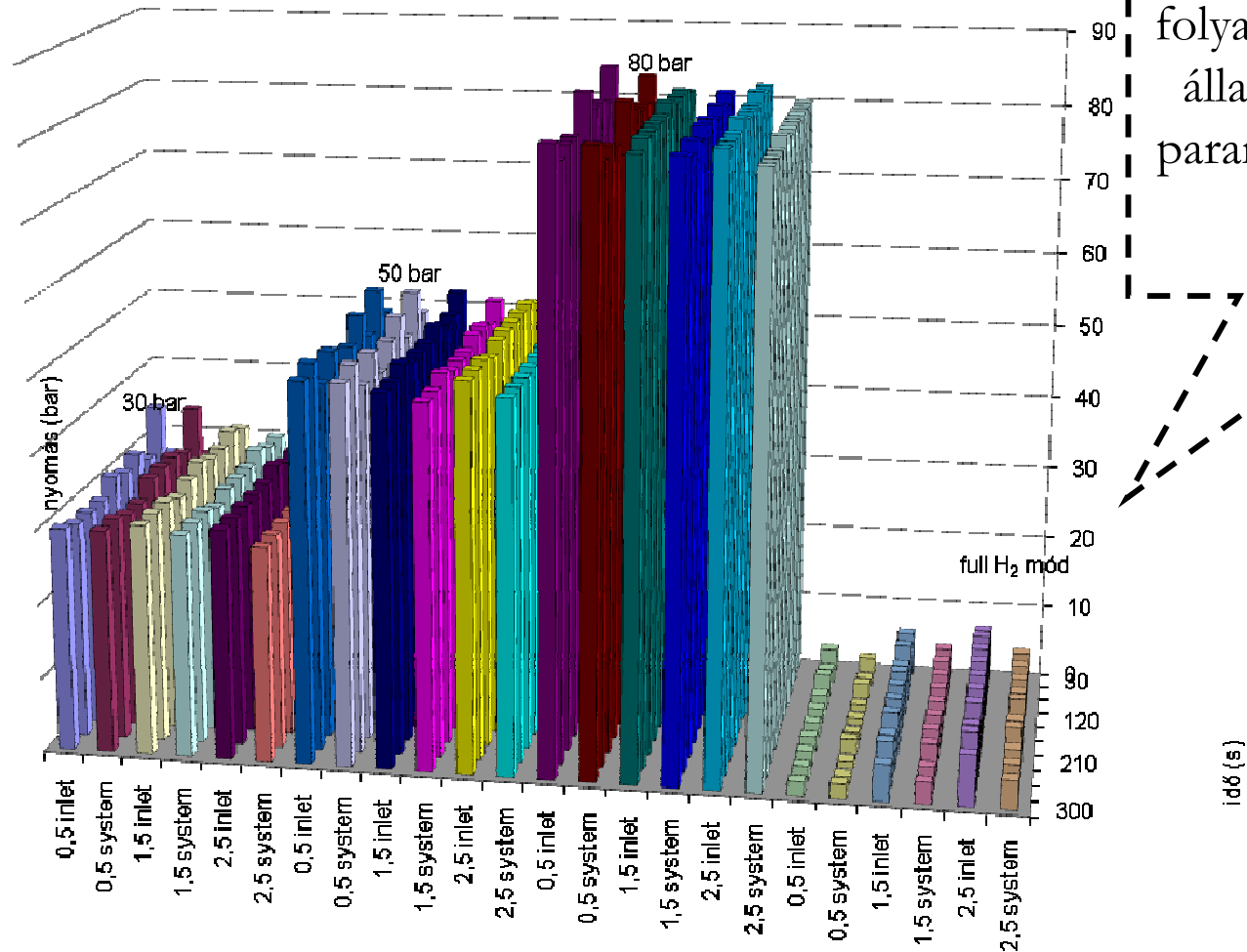


NP Pd(0)EnCat™ 30; PdEnCat™
PdEnCat™ TPP30; Pd(II)EnCat™ BINAP 30
Tetrakis (TPP)-palladium; Pd(II)EnCat™ TOTP 30
Ru(II)(mTPPMS)₂Cl₂; Wilkinson's Catalyst Rh(I)(TPP)Cl;

H-CUBE HIDROGÉNEZŐ REAKTOR

Az optimáláshoz elengedhetetlen a reprodukálható áramlási sebesség-nyomás-hőmérséklet profil

Ti-CART 80°C (30-50-80 bar - full H₂ mód)



- a rendszer illetve a kimenő folyadék nyomása kis szórással állandó értéken marad adott paraméteregyüttes alkalmazása mellett

H-CUBE HIDROGÉNEZŐ REAKTOR

A reakciókörülmények optimalizálása **szakaszos üzemű** folyamatos áramlásos reaktorban:

- háttér oldószer áramba injektor segítségével juttatjuk a reakciópartnereket,
- könnyen variálható a reaktáns koncentráció, reakciópartnerek aránya (kombinatorikus kísérlettervezés)

MEGOLDÁSA:

a HPLC pumpa és a reaktor közé
épített injektorral

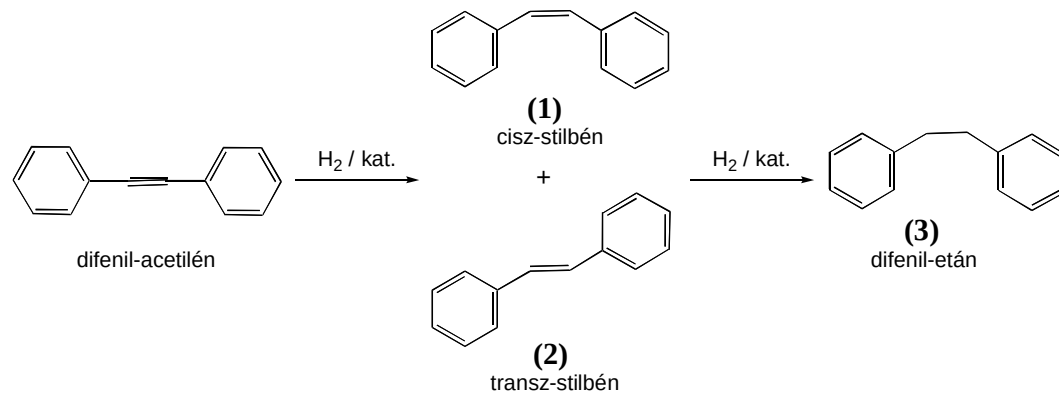
hurokméret variálható
(10 μ L-5mL)



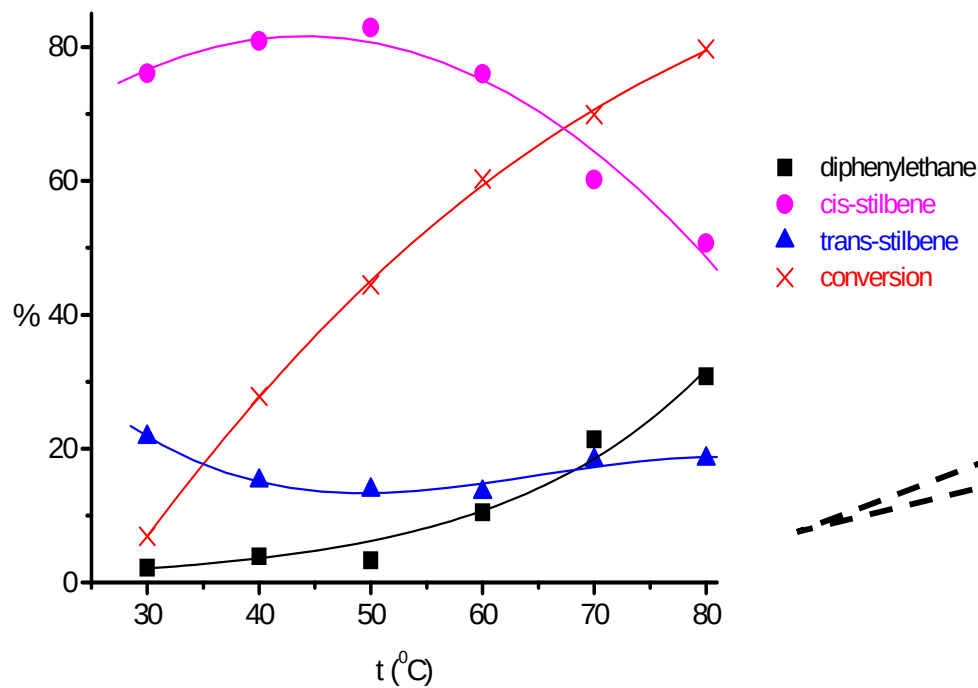
H-CUBE HIDROGÉNEZŐ REAKTOR - PÉLDÁK

Difenil-acetilén hidrogénezés optimalálása

Katalizátor: $[\text{RuCl}_2(\text{m}^{\text{T}}\text{PPMS})_2]/\text{Molselect DEAE}$



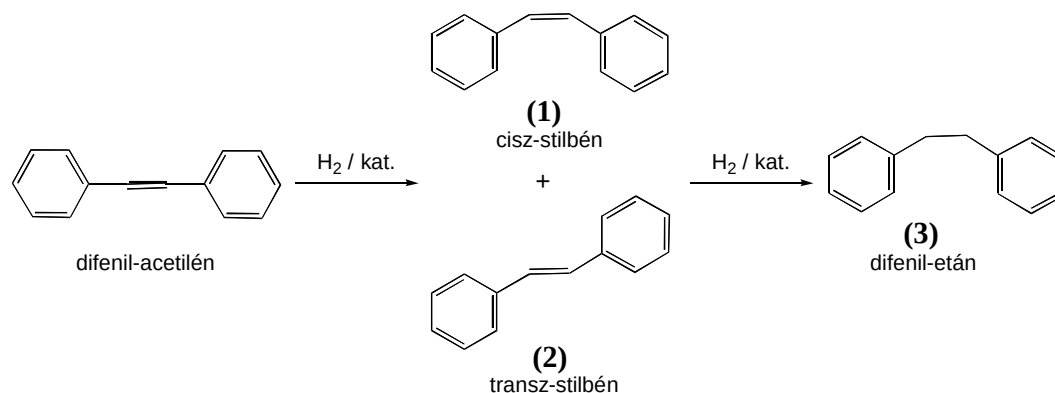
Hőmérséklet hatás



A hőmérséklet növelésével a konverzió közel lineárisan nő, azonban a szelektivitás (pl. cisz-stilbénre) fokozatosan romlik. Az optimális hőmérséklet 60-65°C, ahol a konverzió már kellően nagy és a szelektivitás is még kielégítő.

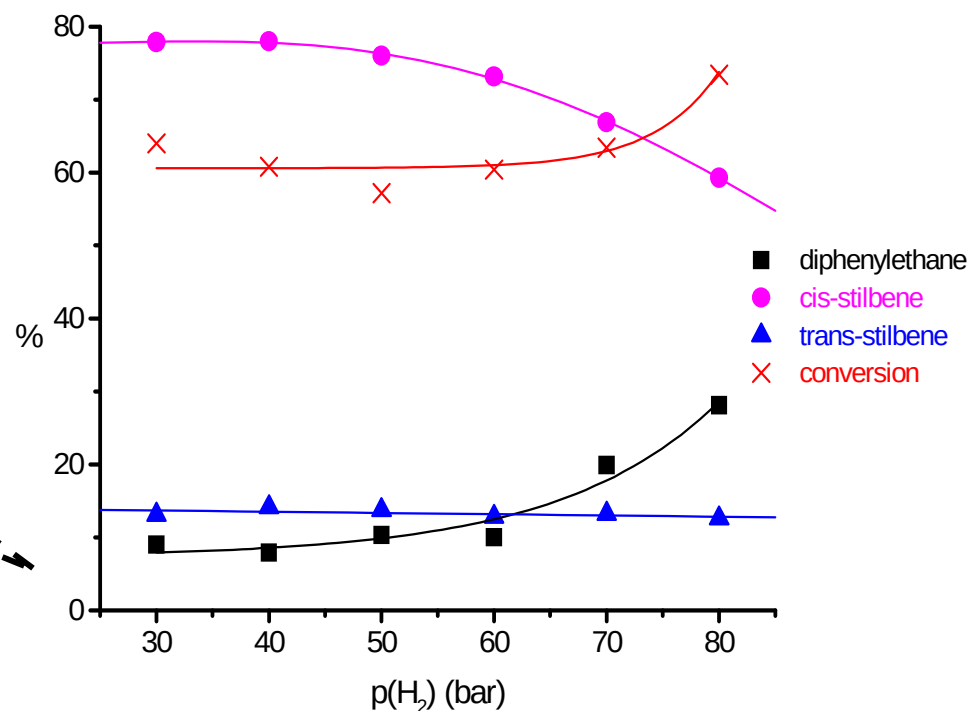
H-CUBE HIDROGÉNEZŐ REAKTOR - PÉLDÁK

difenil-acetilén hidrogénezés optimalálása
 $[\text{RuCl}_2(\text{mTPPMS})_2]/\text{Molselect DEAE}$



- a nyomás növelése nem befolyásolja nagy mértékben a reakció lefutását, azonban 60 bar fölött már elromlik a szelektivitás (pl. a cisz stilbénre)
- az optimális nyomástartomány a 30-50 bar

nyomáshatás

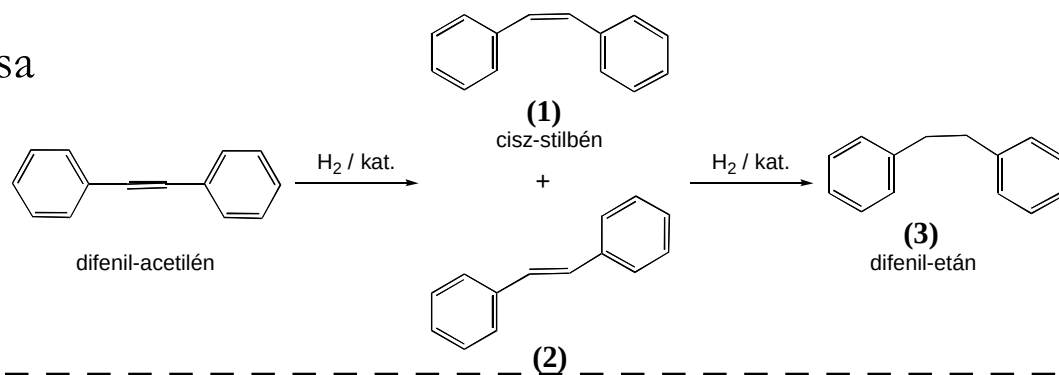


H-CUBE HIDROGÉNEZŐ REAKTOR - PÉLDÁK

Difenil-acetilén hidrogénezésének optimalálása

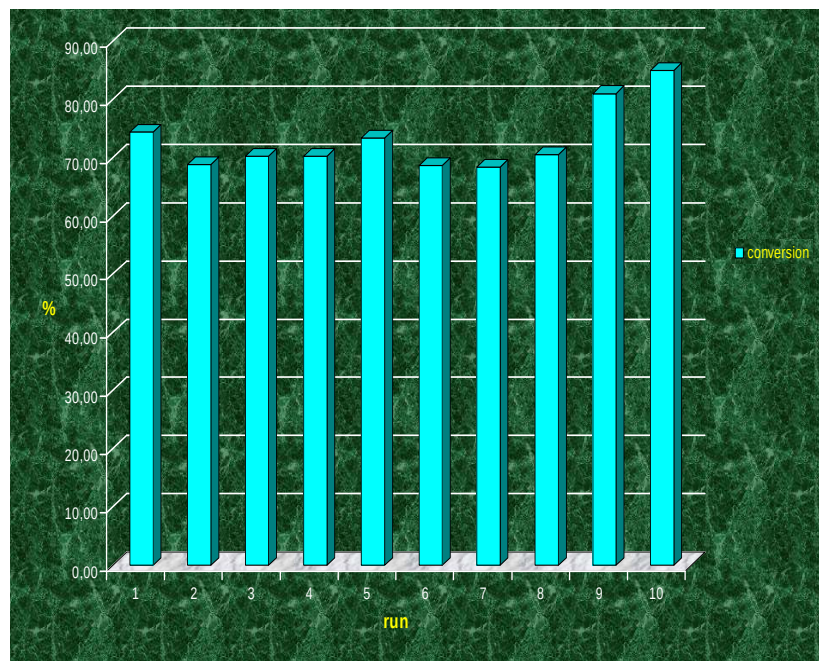
Katalizátor stabilitásvizsgálata

A reakció sokszori lejátszatása ugyanazon a katalizátortölteten

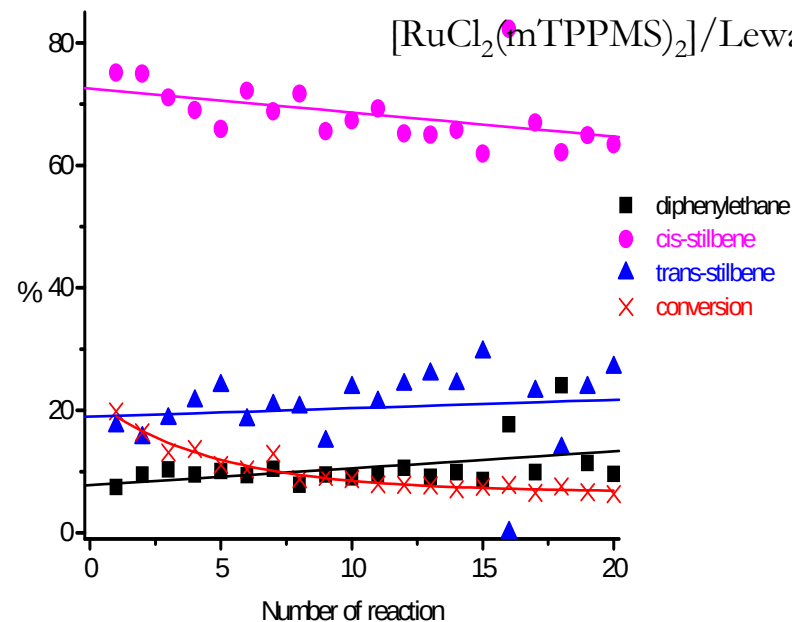


- Mindkét fajta ioncserélőn rögzített katalizátor esetében megfigyelhető a katalizátor kis mértékű aktivitásváltozása, öregedése
- Ezek a katalizátorok sem örök életűek

$[\text{RuCl}_2(\text{mTPPMS})_2]/\text{Molselect DEAE}$



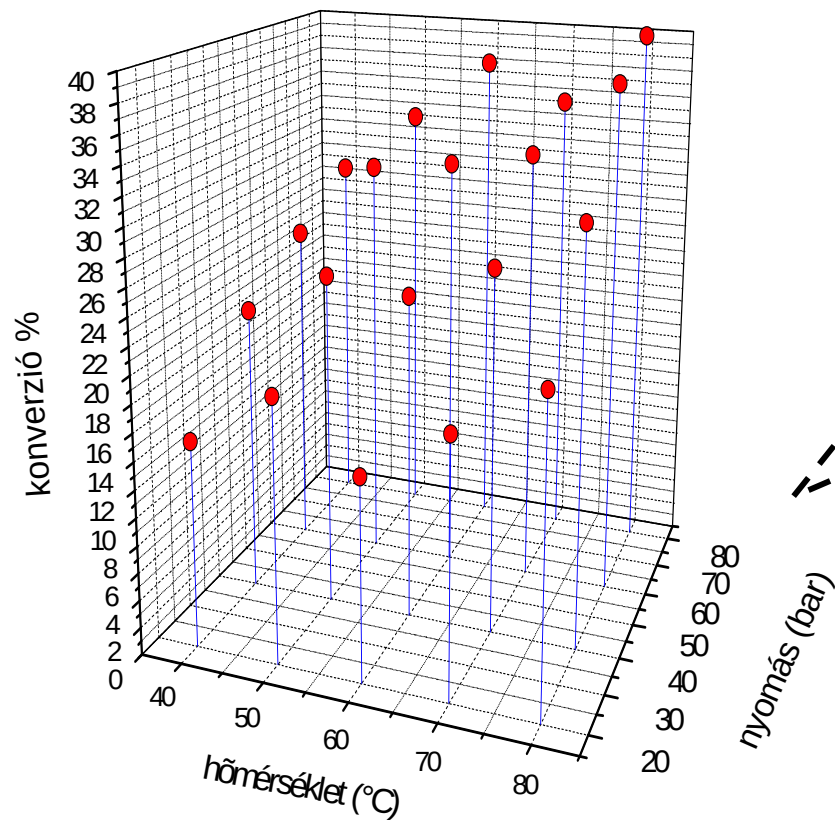
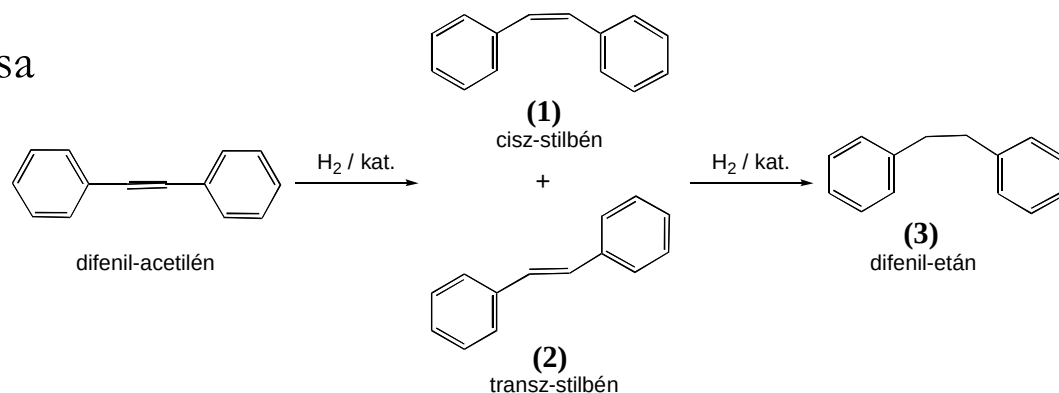
$[\text{RuCl}_2(\text{mTPPMS})_2]/\text{Lewatit QAE}$



H-CUBE HIDROGÉNEZŐ REAKTOR - PÉLDÁK

Difenil-acetilén hidrogénezésének optimalizálása

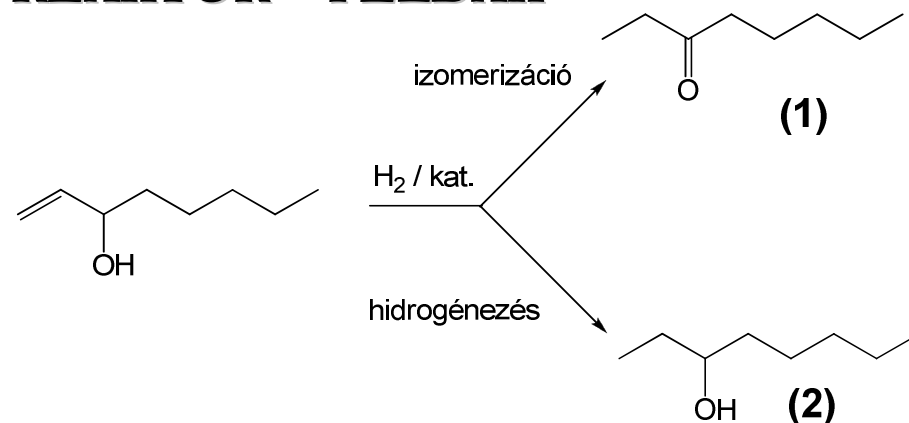
10%Pd/C katalizátorral



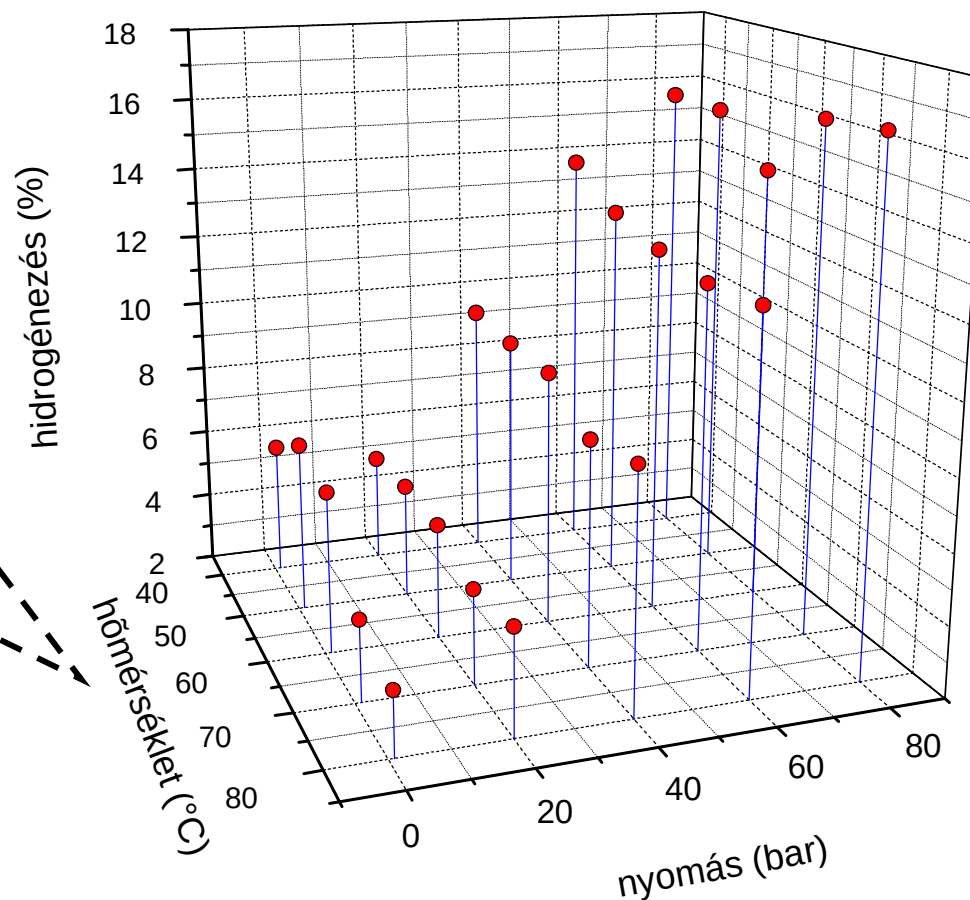
- Mind a nyomás, mind pedig a hőmérséklet növelése kedvez a konverciónak
- A legnagyobb mértékű konverzió 80°C hőmérsékleten és 80 bar nyomáson tapasztalható

H-CUBE HIDROGÉNEZŐ REAKTOR - PÉLDÁK

Oktenol hidrogénezés-izomerizáció optimalizálása
10%Pd/C



- Az izomerizáció mértéke minden esetben 1 – 1,5 %.
- A hőmérséklet növelése nem befolyásolja az oktenol redukcióját, azonban a nyomás növelése a konverzió növekedését (a hidrogénezés gyorsulását) eredményezi
- Optimális reakciókörülmények: alacsony hőmérséklet és nagy nyomás.



LÉPTÉKNÖVEELÉS

A léptéknövelés az H-Cube-típusú reaktorok esetében megoldott

H-Cube Midi™



$v=0,1-25$ mL/perc, $25-150^{\circ}\text{C}$, $0-100$ bar H_2

H-Cube Maxi™



$v=0,1-50$ mL/perc, $25-350^{\circ}\text{C}$, $0-130$ bar H_2

*A ThalesNano Nanotechnology Zrt. (Budapest)
fejlesztései és gyártmányai*

TÖBB MUNKAHELYES REAKTOROK

- Az alkalmazott reakciókörülmények széles tartományban változtathatóak
- A reakciópartnerek aránya is változtatható
- Kemometriai kísérlettervezéssel elérhető a katalitikus reakciók gyors optimálása, a megfelelő katalizátor gyors kiválasztása
- Kombinatorikus katalizátor előállítás után gyors tesztelés



Összefoglalás

A katalíziskutatásban, legyen szó homogén vagy heterogén katalízisről, az újonnan szintetizált katalizátorok minősítése nélkülözhetetlen.

Egy új katalitikus szintézis optimális reakciókörülményeinek megtalálása rendkívül fontos a gazdaságos megvalósítás céljából.

Mindkét típusú feladat nagy számú mérés elvégzését igényli, melyet lehetőleg rövid idő alatt kell elvégezni.

Ma már számos megoldás létezik erre a célra, a tartályreaktorokban egyszerű vagy akár automatizált módon kivitelezett párhuzamos reakcióktól az áramlásos mikroreaktorokig.