Keramikdurchflusszellen für das industrielle Reaktionsmonitoring mit Niederfeld-NMR-Spektroskopie

Lukas Wander, Simon Kern, Svetlana Guhl, Klas Meyer and Michael Maiwald

[1]Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Richard-Willstätter-Str. 11, D-12489 Berlin, Germany

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Motivation

Online NMR-Reaktionsmonitoring wird zumeist in Bypass-Systemen durchgeführt. Sowohl im kontinuierlichen Betrieb, als auch im stopped flow werden NMR-Durchflusszellen genutzt.

Das Design der Messzelle bestimmt entscheidend die Qualität der erhaltenen Spektren. Sowohl die Geometrie, als auch das gewählte Material sind ausschlaggebend. Außerdem sollten bei der Wahl einer Messzelle auch externe Faktoren, z. B. Sicherheitsanforderungen Berücksichtigung finden. Für das Reaktionsmonitoring mit der Niederfeld-NMR-Spektroskopie sind solche Messzellen noch nicht verfügbar.

NMR-Keramikdurchflusszelle

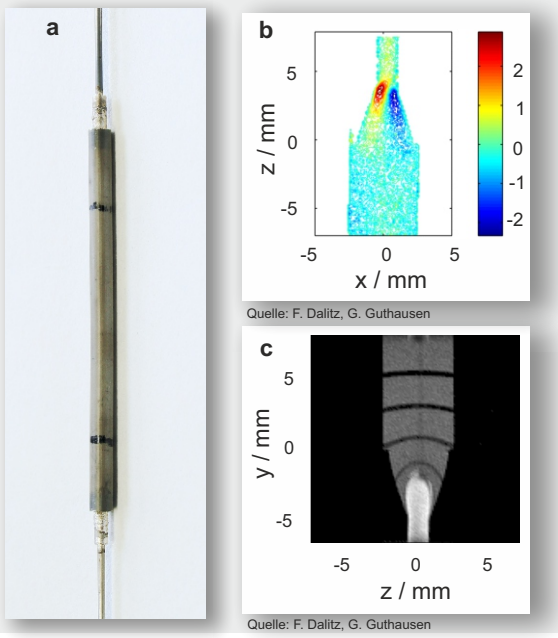

Abb. 1: Additiv gefertigte NMR-Keramikmesszelle **(a)** mit einer optimierten, im aktiven Bereich geweiteten, Geometrie. Das Design der Messzelle wurde anhand von Berechnungen der Strömungsgeschwindigkeit **(b)** und MRT-Aufnahmen des Strömungsprofils **(c)** gewählt.

Geometrie

- Kleine Bypass-Volumina und hohe Durchflussraten verringern die Transferzeit zwischen dem Reaktor und dem NMR-Spektrometer.
- Große Signal-zu-Rausch Verhältnisse (S/N) lassen sich durch eine Aufweitung der Messzelle und damit große Probenvolumina im aktiven Bereich realisieren (Abb. 1).
- Eine vollständige Magnetisierung der Probe ist die Voraussetzung für quantitative Messbedingungen (Abb. 2).

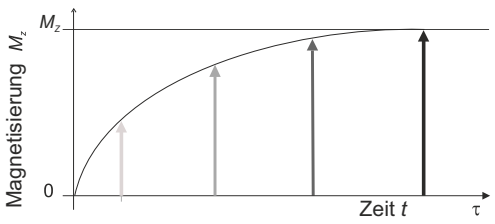

Abb. 2: Die Magnetisierung der Probe ist abhängig von der longitudinalen Relaxation T_1. Diese ist kernspezifisch und wird von zusätzlichen Größen, beispielsweise der Temperatur beeinflusst.

Material

- Industrielle Anwendungen bedürfen einer hohen mechanischen, thermischen und chemischen Beständigkeit der Messzelle.
- Es können ausschließlich NMR-kompatible Materialien (kein Stahl) genutzt werden.

Vergleich der Keramikzelle mit anderen Messzellen

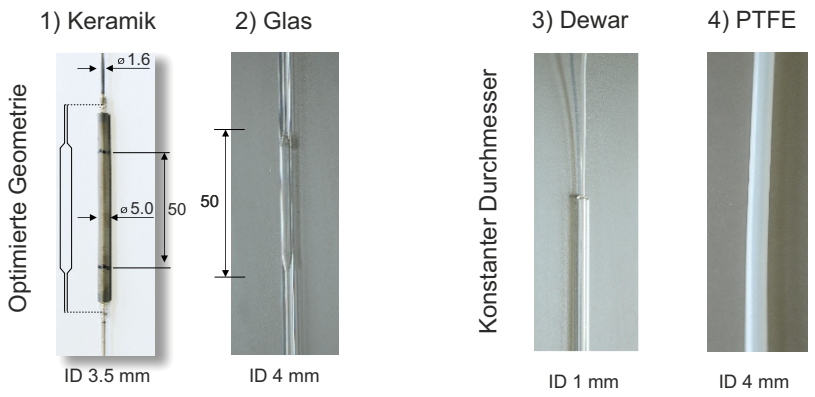

Abb. 3: Vergleich der neuen Keramikzelle mit verschiedenen NMR-Labormesszellen. Materialien: Zirkoniumdioxid, Glas, Perfluoralkoxyalkan (PFA) und Polytetrafluorethylen (PTFE) in zwei geometrischen Designs.

Ergebnisse

Statische Bedingungen

- Für NMR-Experimente geeignet [2, 3], emplarische Messung von Ethanol (Abb. 4).
- Druckbeständig bis 7 MPa
- *Vergleich:* S/N steigt mit einem zunehmenden Probenvolumen

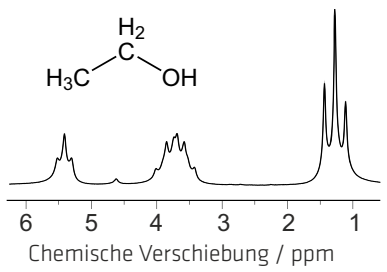

Abb. 4: NMR-Spektrum des Testmediums Ethanol, gemessen mit der Keramikzelle.

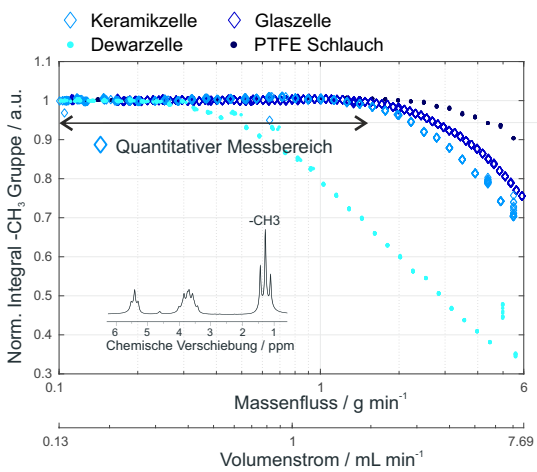

Abb. 5: -CH_3 Integrale des Ethanols bei einer Variation der Flussraten durch das Spektrometer.

Fließende Medien

- Das optimierte Design verbessert die Vormagnetisierung der Probe durch eine langsamere Fließgeschwindikeit
- Die Keramikzelle verhält sich sehr ähnlich zur geometrisch analogen Glaszelle
- Test unter Realbedingungen (Abb. 6)

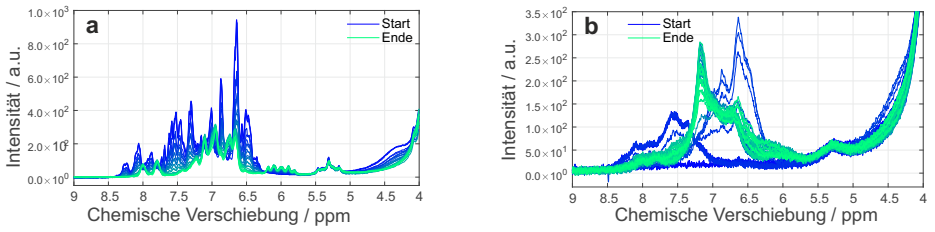

Abb. 6: Vergleich zwischen Glaszelle **(a)** und Keramikzelle **(b)** unter Realbedingungen.

Literatur

[1] F. Dalitz et. al., Chem. Eng. Sci. 2012, 75, 318–326
[2] M. B. Erlach et. al., J. Magn. Reson. 2010, 204, 196–199.
[3] L. Wander, Masterarbeit, Humboldt Universität zu Berlin 2017.

SPIRE PROJECT
consens INTEGRATED CONTROL AND SENSING
This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement N° 636942