

PARAMETER – SCHAETZUNG AUS WAERMEFLUSSMESSUNGEN

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

E I D G E N Ö S S I S C H E N T E C H N I S C H E N

H O C H S C H U L E Z Ü R I C H

vorgelegt von

W A L T E R G A U T S C H I

Dipl. Math. ETH Zürich

geboren am 6. März 1941

von Reinach (Kt. Aargau)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. D.W.T. Rippin, Referent

Prof. Dr. F. R. Hampel, Korreferent

1976

## 1. Zusammenfassung

Mit Hilfe der Präparativen Wärmeflusskalorimetrie lassen sich mit geringem zeitlichen und experimentellen Aufwand thermische und kinetische Grössen ermitteln. Bei der Auswertung der Messdaten spielt das dynamische Verhalten der Apparatur eine ausschlaggebende Rolle. Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Dynamik und Regelung im Hinblick auf eine Neukonstruktion der zur Zeit in Betrieb stehenden Messgeräte. Dabei wird zuerst eine Systemidentifikation vorgenommen, d.h. das stationäre und dynamische Verhalten des Kalorimeters in Form eines mathematischen Modelles beschrieben. Die apparativen Kenngrössen werden experimentell durch Gegenüberstellung gemessener und gerechneter Uebergangsfunktionen bestimmt. Mit Hilfe dieses Modells wird sodann rechnerisch die Stabilität des Regelsystems untersucht und gezeigt, wie die einzelnen Systemgrössen (Wärmekapazitäten des Kalorimeters, Zeitkonstanten der Regelfühler, Regelparameter, Abstraten bei digitaler Regelung) die Dynamik beeinflussen und wie diese Variablen - unter Berücksichtigung der gegebenen konstruktiven Grenzen - optimal auszulegen sind.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Ermittlung reaktionskinetischer Daten aus nicht-isothermen Wärmeflussmessungen mittels statistischer Parameter-Schätzmethoden. Eine repräsentative Reaktion erster Ordnung, eine Diazo-Verkochung, dient hierbei als Modellreaktion. Da im Präparativen Wärmeflusskalorimeter ausschliesslich technische, konzentrierte Reaktionssysteme untersucht werden, handelt es sich bei den kinetischen Modellen um formale, halbempirische Geschwindigkeitsgleichungen, die den Ablauf der einzelnen Reaktionsschritte approximativ beschreiben, die aber im Gegensatz zu den mechanistischen Modellen keineswegs alle physikalisch-chemischen Mikro-

vorgänge berücksichtigen. Solche Modellvereinfachungen sowie die durch die physikalischen Wärmeeffekte und die Dynamik der Apparatur verursachten Verzerrungen der Messdaten sind die Gründe dafür, dass man es bei der Auswertung der Wärmeflusskurven primär nicht mit zufälligen, sondern mit systematischen Fehlern zu tun hat. Am Beispiel der Diazo-Verkochung wird gezeigt, dass die Methode der kleinsten Quadrate geeignete Schätzwerte der unbekannt Parameter liefert. Wegen der systematischen Fehler lässt sich die Zuverlässigkeit von Reaktionsmodell und Parameter-Schätzwerten nicht durch Vertrauensbereiche im klassischen statistischen Sinne charakterisieren. Um dennoch ein quantitatives Mass über die Güte der geschätzten Grössen zu erhalten, wird die Konstruktion von "Unschärfbereichen", die auf der Variabilität der Schätzwerte bezüglich einzelner Gruppen von Messdaten basieren, als Behelfslösung vorgeschlagen und deren Zweckmässigkeit im Falle systematischer Fehler dargelegt. Schliesslich wird auch die Verwendung der so ermittelten Parameter-Schätzwerte und deren Unschärfe zur Abklärung prozesstechnischer Fragen aufgezeigt.