

Diss. ETH Nr. 13840

**Beitrag zum erweiterten Einsatz der
Kalorimetrie in frühen Phasen
der chemischen Prozessentwicklung**

Abhandlung zur Erlangung des Titels
Doktor der Technischen Wissenschaften
der

Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von

Jörg Pastré

Dipl.-Ing. Chem. TU Darmstadt

Geboren am 22.8.1970

in Gross-Gerau

aus Deutschland

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. Konrad Hungerbühler, Referent
Prof. Dr. Francis Stoessel, Korreferent

Zürich, September 2000

Danksagung

Herrn Prof. Konrad Hungerbühler möchte ich für sein Vertrauen, für seine Unterstützung und für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können danken.

Grosser Dank gebührt Herrn Dr. Ulrich Fischer für seine Betreuung, die konstruktiven Diskussionen und Korrekturen.

Zu besonderem Dank bin ich Andreas Zogg verpflichtet, sein Arbeitseinsatz während der Diplomarbeit und im Nachfolgeprojekt hat wesentlich zur Realisierung des Kalorimeters beigetragen.

Für die Diskussionen der täglichen Probleme bedanke ich mich bei Franz Meyer, Dr. Joachim Pretz, Dr. Peter Scrabal und bei Dr. Ömer Kut. Diesem sei auch nochmals für 1000 Tassen Kaffee und das Korrekturlesen gedankt. Mein Dank gilt weiterhin Hans-Peter Schläpfer, Peter Steiner und Max Wohlwendt.

Herrn Dr. Wörsdörfer und Herrn Dr. Klais von der Hoechst AG sei gedankt für ihre Zeit und die Bereitstellung der Druck-Wärmestauexperimente.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitgliedern der Gruppen Hungerbühler und Morbidelli. Von diesen sollen hier noch Laurent Seyler, Guntram Koller, Christoph Blickenstorfer, Florian Lode, Sebastian Böcker, Giovanni Biressi, Francesca Quattrini und Diane Carrini Erwähnung finden, da sie dafür verantwortlich waren, dass es zu einem angenehmen Arbeitsklima im LTC kam.

Meiner Familie sei gedankt für die Unterstützung während des Studiums und der Dissertation.

Besonderer Dank, auch den Leuten, auf deren Freundschaft und Verständnis ich in den letzten drei Jahren trotz der Entfernung zählen konnte:

Thomas und Carole Exner, Matthias Keil, Sascha Hartmann, Markus Ansorge, Marcus Emmer, Stefan Schmidt, Silke Schepp und Dagmar Rothaug.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei Julia von Grote für ihre Liebe, ihre Geduld und ihr Verständnis während des Verfassens dieser Arbeit bedanken.

ZUSAMMENFASSUNG	1
ABSTRACT.....	3
1 EINLEITUNG	5
1.1 PROZESSENTWICKLUNG ALLGEMEIN	5
1.2 INTEGRIERTE PROZESSENTWICKLUNG.....	7
1.3 PROZESSENTWICKLUNG UND KALORIMETRIE	8
1.4 ZIELSETZUNG	10
1.5 AUFBAU DER ARBEIT	11
2 GRUNDLAGEN DER KALORIMETRIE	13
2.1 TEMPERATURVERLÄUFE IN DER KALORIMETRIE.....	13
2.2 ISOTHERME REAKTIONSKALORIMETERPRINZIPIEN.....	16
2.3 ÜBERSICHT ÜBER EXISTIERENDE KALORIMETER.....	20
2.4 HISTORISCHE ENTWICKLUNG DER REAKTIONSKALORIMETRIE.....	24
2.5 KOMBINATION VON KALORIMETRIE MIT IR-SPEKTROSKOPIE.....	25
2.6 STANDARD-AUSWERTEMETHODEN	26
2.6.1 <i>Differentielles Geschwindigkeitsgesetz</i>	27
2.6.2 <i>Integriertes Geschwindigkeitsgesetz</i>	27
2.6.3 <i>Prinzip des thermischen Umsatzes</i>	28
3 UNERWÜNSCHTE ZERSETZUNGSREAKTION: ÜBERPRÜFUNG VON ABSCHÄTZMETHODEN ZUR BESTIMMUNG SICHERER PROZESS- TEMPERATUREN.....	31
3.1 EINLEITUNG	31
3.2 ZIELSETZUNG	34
3.3 HERLEITUNG DER ABSCHÄTZMETHODE FÜR <i>ADT₂₄</i>	35
3.4 EXPERIMENTELLER AUFBAU	37
3.5 AUSWERTUNG DER DYNAMISCHEN DSC-MESSUNG.....	39
3.6 AUSWERTUNG DER DRUCK-WÄRMESTAUMESSUNG	41
3.7 ÜBERPRÜFUNG DER 100 °C REGEL UND DER MODELLBASIERTEN ABSCHÄTZMETHODE ANHAND DER ERMITTELTEN <i>ADT₂₄</i> WERTE.....	49
3.8 DISKUSSION	51
3.8.1 <i>Sind die Bestimmungsmethoden für T_{exo} vergleichbar?</i>	51
3.8.2 <i>Spezielle Messungen und Korrelationen</i>	56
3.8.3 <i>Ist die Identifizierung von sicheren Verfahren nach Keller et al. möglich?</i>	57
3.8.4 <i>Welche zusätzlichen Ergebnisse liefert der adiabate Versuch?</i>	58
4 ERWÜNSCHTE REAKTION: BESTIMMUNG REAKTIONSTECHNISCHER PARAMETER.....	59
4.1 EINLEITUNG	59
4.2 MODELLREAKTION.....	59

4.3	METHODEN	62
4.3.1	<i>Zielsetzung</i>	62
4.3.2	<i>Kalorimetrie</i>	62
4.3.2.1	Versuchsaufbau	62
4.3.2.2	Durchführung der Kalibration.....	65
4.3.2.3	Auswertung der Kalibrationsdaten.....	67
4.3.2.4	Durchführung der Reaktionsmessung	74
4.3.2.5	Auswertung der Reaktionsmessung	77
4.3.3	<i>FTIR</i>	83
4.3.3.1	Geräteaufbau	83
4.3.3.2	Durchführung der Reaktionsmessung	84
4.3.3.3	Auswertung von IR-Daten ohne Kalibration	85
4.4	ERGEBNISSE	91
4.4.1	<i>Kalorimetrie</i>	91
4.4.1.1	Bestimmung des Kalibrationsparametersatzes.....	91
4.4.1.2	Bestimmung der reaktionstechnischen Parameter der Modellreaktion	93
4.4.2	<i>FTIR</i>	95
4.5	DISKUSSION	97
4.5.1	<i>Ist das Kalorimetermodell sinnvoll?</i>	97
4.5.2	<i>Gegenüberstellung der Ergebnisse der Modellreaktion</i>	99
4.5.3	<i>Funktionsstüchtigkeit der Apparatur und mögliche Verbesserungen</i>	105
4.5.4	<i>Welche Auswirkungen hätten die kinetischen Ergebnisse in der Praxis</i>	106
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	111
	ANHANG	117
A I.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	117
A II.	FOTOS DER APPARATUR.....	121
A III.	PROBLEME BEIM AUFBAU DER APPARATUR.....	125
	RÜHRER	125
	SILIKONÖL	126
	STRÖMUNG IM MANTEL	126
	VERDAMPFUNG	128
	HEIZUNGSOBERFLÄCHENTEMPERATUR	128
	REFLEXIONEN DES IR AN METALLOBERFLÄCHEN	129
A IV.	SENSITIVITÄTSANALYSE DES REAKTORMODELLS	133
A V.	EXPERIMENTE FÜR DIE KALIBRATION	135
A VI.	AUFBAU DER MATLAB-PROGRAMME	137
A VII.	LITERATURVERZEICHNIS	141

Zusammenfassung

Diese Arbeit hat zum Ziel, die Anwendungsmöglichkeiten kalorimetrischer Methoden in frühen Phasen der integrierten, chemischen Prozessentwicklung zu erweitern. Hierbei wurden zwei Einsatzbereiche untersucht: Die Abklärung der thermischen Prozesssicherheit und die Bestimmung reaktionstechnischer Parameter, wie der Reaktionsenthalpie und der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion.

Im Abschnitt über die thermische Prozesssicherheit werden **allgemein anerkannte Faustregeln** überprüft, die während früher Entwicklungsphasen Hinweise über eine sichere Prozesstemperatur T_{exo} geben sollen. Diese Regeln stützen sich unter anderem auf **DSC-Messungen**. Eine sehr verbreitete Regel ist die 100 Grad Regel, nach der 100 Grad unter der Onset-Temperatur eines DSC-Experimentes diejenige Temperatur zu finden ist, bei der ein Verfahren sicher betrieben werden kann. Bei einigen Firmen werden in Zweifelsfällen **adiabate Messungen** durchgeführt. Durch einen Vergleich von adiabaten Messungen mit DSC-Messungen wurde es mit dieser Arbeit zum ersten mal möglich die 100 Grad Regel zu testen. Es konnte gezeigt werden, dass die 100 Grad Regel in einigen Fällen zu einer **falschen, vermeintlich sicheren Prozesstemperatur T_{exo}** führt.

Eine modellbasierte Abschätzmethode für eine sichere Prozesstemperatur, die in der Gruppe für Sicherheit und Umweltschutztechnologie an der ETH Zürich von A. Keller entwickelt wurde, kann aufgrund der hier vorliegenden Untersuchungen als richtig, d.h. sicher bezeichnet werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung der Kalorimetrie zur Bestimmung von reaktionstechnischen Parametern in frühen Phasen der chemischen Verfahrensentwicklung. Wichtige Informationen zur Auslegung von Verfahren sind die **Formalkinetik** mit den entsprechenden kinetischen Parametern sowie die **Reaktionsenthalpie**. Diese relevanten **reaktionstechnischen Parameter** werden zur optimalen Auslegung von neuen Verfahren oder zur Optimierung von existierenden Verfahren benötigt.

Zur Bestimmung dieser Parameter wurde ein neues Reaktionskalorimeter mit lediglich 50 ml Inhalt auf der Basis der **Leistungskompensations-Kalorimetrie** mit integrierter FTIR Spektroskopie entwickelt.

Durch die **Verkleinerung** der bestehenden Reaktionskalorimetrie werden in frühen Phasen der Verfahrensentwicklung weniger Chemikalien benötigt. Dies ist vor allem in der Pharma- und Feinchemikalien-Entwicklung von Bedeutung, da gerade dort wenig Substanz zur Verfügung steht.

Eine Verkürzung der Versuchsdauer wurde durch den Einsatz der **Methode der Parameteridentifikation** anstelle der sonst in der Reaktionskalorimetrie üblichen Auswertung nach thermischem Umsatz erreicht. Diese Änderung führt zu einer **Verkürzung der Entwicklungszeit** eines Verfahrens, weil die Experimente auch ohne Anwendung einer weiteren analytischen Methode vor dem Erreichen von 100 % Umsatz abgebrochen werden können.

Die **Online FTIR-Messvorrichtung** wurde in das Kalorimeter integriert, um aus einem einzigen Experiment mehr Informationen über den Reaktionsablauf zu gewinnen. Die Integration war trotz der Verkleinerung des Kalorimeters möglich.

Die Funktionstüchtigkeit des neuen Kalorimeters wurde überprüft, indem reaktionstechnische Parameter der Umsetzung von Phenylisocyanat mit 2-Butanol bestimmt wurden. Sowohl für die kalorimetrischen als auch für die FTIR-Messungen stimmten die erhaltenen Reaktionsparameter gut mit den Literaturwerten überein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die modellbasierte Abschätzmethode zur Bestimmung einer sicheren Prozesstemperatur, sowie das Kalorimeter mit Online-FTIR-Messung und die vorgestellten Auswertemethoden einen wichtigen Beitrag zur integrierten Prozessentwicklung in der chemischen Industrie leisten.

Abstract

The objective of this thesis is to expand the applicability of calorimetric methods in early stages of integrated chemical process development. Two areas of application were investigated: The evaluation of thermal process safety and the determination of reaction parameters, like the heat of reaction and the kinetic constant.

In the chapter dealing with thermal safety, well established rules of thumb are tested, which shall indicate a safe process temperature T_{exo} already during early phases of process development. In part these rules are based on DSC-measurements. One common rule is the 100 degree rule, which defines a process temperature as safe if it lies 100 degrees K below the onset-temperature of a decomposition reaction of a DSC measurement. In cases of doubt some companies conduct Dewar experiments with an adiabatic shield, to investigate the adiabatic behaviour of a reaction mass. In this thesis for the first time a comparison of the adiabatic and the DSC-measurements was done. It has been shown, that the 100 degree rule in some cases leads to a wrong, supposedly safe process temperature. A model based estimation method to determine a safe process temperature, which was developed by A. Keller in the Group of Safety and Environmental Technology at ETH Zurich, can be declared as safe based on the measurements investigated so far.

The second part of the thesis is dealing with the application of calorimetry for the determination of reaction parameters during early stages of process development. An important information to design a process is the reaction scheme with the corresponding kinetic parameters and the heat of reaction. These reaction parameters are needed for the optimal implementation of new processes and for the optimisation of existing processes. For the determination of these parameters a new reaction calorimeter has been developed working in the power-compensation mode and having a volume of only 50 ml. A FTIR- spectroscopic measurement device was integrated into the apparatus. Because of the smaller size, the necessary amount of chemicals to perform an experiment during early phases of process development is reduced. This is particularly important for the pharma- and fine chemical development, because here the amount of chemicals is limited. The time to perform an experiment is shortened

by a method called parameter identification instead of the common method of thermal conversion. This leads to a shortening of the development time of a process, because the experiment can be terminated before 100 percent conversion is reached even without application of another analytical technique.

The online FTIR-device was integrated into the calorimetric apparatus to obtain more information about the reaction. The combination was possible in spite of the miniaturisation. The feasibility of the new calorimeter was shown by a model reaction, namely the reaction of phenyl isocyanate and 2-butanol to the corresponding urethane. Results obtained with both techniques for the reaction parameters agree well with literature values.

In summary, the model based estimation method, which indicates a safe process temperature, the calorimetric device with the FTIR-measurement and the evaluation procedures presented are important contributions to an integrated process development in chemical industry.

1 Einleitung

1.1 Prozessentwicklung allgemein

Unter Prozessentwicklung wird in der chemischen Industrie die Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für ein Zwischen- oder Endprodukt verstanden. Dabei werden ausgehend von Rohmaterialien und dem möglichen Syntheseweg technische Realisierungen erarbeitet. Über ein Laborverfahren und anschliessende Miniplant-Versuche wird der technische Massstab realisiert. Bei dieser Realisierung kommen die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Techniken und Methoden zum Einsatz.

Die Produktion eines chemischen Stoffes kann in drei Bereiche zerlegt werden: Die Stoffvorbereitung, die Synthese und die Aufarbeitung. In der Stoffvorbereitung erfolgt die Reinigung oder Aktivierung der Ausgangssubstanzen. Danach kommt es zur Umsetzung oder der chemischen Reaktion zum Produkt. Die Reaktion kann kontinuierlich oder absatzweise (Batch-Betrieb) durchgeführt werden. Am Ende steht die Stoffaufarbeitung, bei der Nebenprodukte abgetrennt, das Zielmolekül isoliert und nicht umgesetzte Edukte und Lösungsmittel recycelt werden. Die Prozessentwicklung beschäftigt sich mit allen drei Bereichen. Diese sind aber nicht gleichberechtigt, sondern die Reaktionsbedingungen während der Synthese und die Zusammensetzung der Reaktionsmasse nach der Umsetzung bestimmen die Vorbehandlungen und die Art der Aufarbeitung [1]. Aus diesem Grund kann die optimale Reaktionsführung eine zentrale Stellung in der Verfahrensplanung einnehmen.

In der chemischen Industrie kann man zwei Produktkategorien unterscheiden: Die Haupt- und Zwischenprodukte der Petrochemischen Industrie mit grossen Produktionsmengen, welche in kontinuierlichen Grossanlagen hergestellt werden, und die Fein- oder Spezialchemikalien, welche meist in Batch- oder Semibatch-Verfahren mit geringerer Tonnage hergestellt werden.

Was das Wissen über die Kinetik der jeweiligen Reaktionen betrifft, besteht ein grundlegender Unterschied zwischen Verfahren, die in grossen kontinuierlichen Anlagen ablaufen und jenen, die mit nicht kontinuierlichen Batch- oder Semibatch-Prozessen arbeiten.

Bei der Auslegung von kontinuierlichen Prozessen ist ein Verständnis der ablaufenden Reaktionen und möglicher Temperatureinflüsse erforderlich, um Anreicherungen von Chemikalien bei Rezyklierungen zu verhindern und die Stabilität des Verfahrens zu garantieren. Weiterhin ist aufgrund der geringen Gewinnspanne für Grundchemikalien eine optimale Reaktionsführung zur Ausbeutemaximierung nötig.

Bei Batch-Produktionen ist das nicht zwangsläufig so. Da es sich meist um Spezialitäten Chemie mit geringerem Produktionsvolumen und hoher Wertschöpfung handelt, fehlte in der Vergangenheit die ökonomische Notwendigkeit optimale Verfahrensbedingungen zu erreichen. Aus diesem Grund sind heute die meisten Batch-Prozesse kinetisch nicht genügend erfasst und energetisch nicht optimiert. Neben diesem ökonomischen Grund führen aber auch folgende Faktoren zu nicht optimierten Verfahren:

Bei manchen Produkten wie z.B. bei Pharmaprodukten steht **sehr wenig Substanz** während der Prozessentwicklung zur Verfügung. Aus diesem Grunde können nur wenige Experimente durchgeführt werden. Der Schwerpunkt liegt dann meist auf einer sicheren Auslegung des Verfahrens und nicht in einem Verständnis der ablaufenden Formalkinetik und der Bestimmung von reaktionstechnischen Parametern. Wegen strenger Zulassungsbestimmungen für Pharmazeutika sind spätere Verfahrensänderungen sehr kostspielig.

Die Spezial-Chemikalien wechseln im Vergleich zu den grossen Haupt- und Zwischenprodukten, die in kontinuierlichen Anlagen hergestellt werden, viel häufiger. Bei diesen Produkten ist es sehr wichtig, dass das neue Produkt schnell auf den Markt kommt, um die Forschungskosten zu amortisieren. Diese „**Time to Market**“ setzt den zeitlichen Rahmen zur Entwicklung eines neuen Verfahrens sehr eng. Es ist deshalb selten die Zeit vorhanden, die Formalkinetik und die Aktivierungsparameter der Reaktion zu entschlüsseln. Es werden Methoden benötigt, die in frühen Phasen der Prozessentwicklung Experimente und deren Auswertung verkürzen.

Weiterhin sind den gängigen Methoden zur Prozessauslegung, wie der Reaktionskalorimetrie, Grenzen gesetzt, wenn es sich um kompliziertere Reaktionsnetzwerke handelt, da aus einem Experiment nicht **genug Informationen** erhalten werden können.

1.2 Integrierte Prozessentwicklung

Die Forderung nach Nachhaltigkeit bedeutet für die chemische Industrie, dass schon bei der Prozessentwicklung eine Verantwortung für den Schutz von Mensch und Umwelt wahrgenommen werden muss.

Produkte müssen demnach sicher und umweltverträglich hergestellt, verwendet und entsorgt werden. Um konkurrenzfähig zu bleiben soll ein chemisches Verfahren das Produkt zum gewünschten Preis, in der gewünschten Qualität und Menge herstellen.

Ökologie, Ökonomie und Sicherheit müssen gleichberechtigt und unter Berücksichtigung der gegenseitigen Wechselwirkungen betrachtet werden [2]. Das Konzept der integrierten Prozessentwicklung nach Hungerbühler [3] wird diesen Ansprüchen gerecht.

Dieses Konzept soll schon in frühen Phasen der Prozessentwicklung greifen, da dann die Beeinflussbarkeit des Gesamtsystems am grössten ist. Zu diesem Zeitpunkt ist das Wissen über das spätere Verfahren jedoch noch gering [4].

Die relevanten Entscheide müssen deshalb aufgrund von Vorhersagen über das wahrscheinliche Verhalten des Prozesses in den Bereichen Sicherheit, Ökonomie und Ökologie getroffen werden.

Solche Vorraussagen können mit Faustregeln getroffen werden, die Hinweise über das wahrscheinliche Verhalten des Prozesses in bestimmten Fällen geben.

Vorhersagen über die zu erwartenden Material- und Energieströme können auch schon sehr früh mit Hilfe von Simulationen [5] des Prozesses getroffen werden, sofern es die Datenlage zulässt.

Beides, die Faustregeln und die frühzeitige Bereitstellung von Daten zur Simulation von Prozessen, wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Kalorimetrische Messungen von Reaktionen sind hier eine wichtige Grundlage für beide Ansätze, der Sicherheitstechnik und der Prozessentwicklung.

Im Sinne der integrierten Prozessentwicklung sollten diese Regeln und Abschätzmethode möglichst früh sichere Verfahrensbedingungen identifizieren. Als ein Beispiel werden im ersten Teil der Dissertation allgemein anerkannte Faustregeln überprüft, mit welchen eine sichere Prozesstemperatur T_{exo} bestimmt wird. Diese sicherheitsrelevante Vorhersage sollte ausnahmslos zuverlässig sein.

Die andere Möglichkeit zur Unterstützung der Entscheidungsfindung in frühen Phasen, die frühzeitige Bestimmung reaktionstechnischer Parameter, wird im zweiten Teil der Dissertation angesprochen.

Die reaktionstechnischen Parameter werden benötigt, wenn, wie es die integrierte Prozessentwicklung fordert, neben der technischen Machbarkeit auch ökonomische und ökologische Aspekte berücksichtigt werden sollen [5-8]. Hierzu werden mit den üblichen Simulationswerkzeugen, welche die reaktionstechnischen Parameter benötigen, die Auswirkungen in Bezug auf Ökologie, Ökonomie und Sicherheit untersucht, um anschliessend die beste Verfahrensalternative zu wählen.

1.3 Prozessentwicklung und Kalorimetrie

Die zur Prozessauslegung benötigten Informationen sind neben der Reaktionsenthalpie, die Formalkinetik und die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion von Konzentrationen und Temperatur.

Die Reaktionsenthalpie bei Prozessbedingungen wird zur Auslegung der Wärmeabfuhr und für Sicherheitsüberlegungen benötigt und kann nur mit kalorimetrischen Methoden bestimmt werden.

Die Formalkinetik wird bei der Auslegung einer Reaktion benötigt, um Anreicherungen von Nebenprodukten zu verhindern oder um Optimierungen durchzuführen. Zur Auslegung muss nicht jede einzelne Elementarreaktion bekannt sein, sondern es genügt die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte, die zu dem Hauptprodukt und den Nebenprodukten führen, sowie deren Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit zu kennen. Für diese geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind die Reaktionsenthalpie, die Geschwindigkeitskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit von Bedeutung.

Bei der Auslegung eines Verfahrens muss aber nicht nur die erwünschte Reaktion untersucht werden, es sollten auch unerwünschte Ereignisse wie Zersetzungsreaktionen beachtet werden.

Das Wissen um die unerwünschten Reaktionen wird unmittelbar benötigt, um die thermische Sicherheit eines Verfahrens beurteilen zu können. Das Verständnis der

erwünschten Reaktion dient dazu, von Anfang an aufgrund eines besseren Verständnisses der Kinetik die richtigen Reaktionsbedingungen wählen zu können.

Die unerwünschte Zersetzungsreaktion kann zu einem thermischen Runaway führen, welches oft mit der Freisetzung von Chemikalien und Schäden an Personen und Gebäuden verbunden ist. Zum thermischen Runaway kommt es immer dann, wenn eine Reaktionsmischung die durch eine Zersetzungsreaktion freiwerdende Wärme nicht mehr abgeben kann und die Reaktortemperatur dadurch ansteigt. Die höhere Temperatur beschleunigt die Reaktion noch weiter. Ab einer gewissen Reaktionsgeschwindigkeit besteht keine Möglichkeit mehr die Zersetzung aufzuhalten und es kommt zur thermischen Explosion oder dem Runaway.

Um die unerwünschten Reaktionen zu kontrollieren, wird der Wert für die Zersetzungsenergie und ein Verständnis der Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsreaktionen benötigt. Mit diesem Wissen kann entschieden werden, unter welchen Bedingungen der Prozess als sicher einzustufen ist, und ab welchen Bedingungen der Prozess als unsicher betrachtet werden muss. Eine besondere Stellung nehmen hierbei die Bestimmungsmethoden einer sicheren Prozessstemperatur T_{exo} ein, auf die in Kapitel 3 näher eingegangen wird.

Zur optimalen Auslegung der erwünschten Reaktion ist detaillierteres Wissen erforderlich. Hier müssen die Formalkinetik der ablaufenden Reaktionen und deren Reaktionsenthalpien bekannt sein. Weiterhin ist es nötig zu wissen, welche Ordnung die einzelnen Substanzen im Reaktionsnetzwerk besitzen, das heisst wie stark der Konzentrationseinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. All dies ist nötig, um die Wärmeabfuhr auslegen zu können und um bei Parallel-, Folge- oder Gleichgewichtsreaktionen die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass die erwünschten Produkte bevorzugt entstehen können und unerwünschte Produkte unterdrückt werden. Reine Kalorimeterversuche können nur in einfachen Fällen alle benötigten Grössen liefern. Bei zusammengesetzten Reaktionen muss aus einem Versuch mehr Information gewonnen werden. Während des kalorimetrischen Versuchs sollten aus diesem Grund noch andere Grössen gemessen werden, die bei der Bestimmung der Formalkinetik hilfreich sein können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Messung von Reaktionswärmern und deren Freisetzungsgeschwindigkeiten, seien sie nun erwünscht oder unerwünscht. Die übliche Methode diese Wärmemengen zu messen und damit ein Verständnis der ablaufenden Prozesse zu erlangen, ist die Kalorimetrie. Wann welche Kalorimetrie eingesetzt wird, wird im Kapitel 2.1 beschrieben.

1.4 Zielsetzung

Da zur Zeit kein geeignetes Kalorimeter zur Bestimmung der reaktionstechnischen Parameter in frühen Phasen existiert (die Kalorimeter sind zu gross, liefern zu wenig Informationen und die Experimente benötigen zu viel Zeit), sollte ein Kalorimeter, das zu einem frühen Zeitpunkt genügend Information bereitstellen soll, folgende Anforderungen erfüllen:

Das Kalorimeter muss klein sein, weil in frühen Phasen der Verfahrensentwicklung wenig Ausgangssubstanz vorhanden ist.

Die Messungen sollten in einem sinnvollen Zeitrahmen durchführbar sein, um möglichst schnell bei der Verfahrensentwicklung voranzukommen.

Die Informationsdichte, die aus einem Experiment gewonnen wird, sollte möglichst hoch sein, um auch kompliziertere Reaktionsnetzwerke zu verstehen [9].

Diese Anforderungen sollen mit Hilfe eines kleinen Kalorimeters erfüllt werden, weil nur mit kalorimetrischen Methoden ein Wert für die Reaktionsenthalpie erhalten werden kann. Ein sinnvoller Zeitrahmen soll durch eine verbesserte Auswertemethode der anfallenden Daten eingehalten werden. Die höhere Informationsdichte über chemische Abläufe in der Reaktionsmasse soll durch die Einbeziehung der IR-Spektroskopie erhalten werden.

1.5 Aufbau der Arbeit

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Nach der Einführung in das Gebiet der Prozessentwicklung und der Eingliederung dieser Arbeit in das Themengebiet der integrierten Prozessentwicklung in Kapitel 1, folgen die Grundlagen der Kalorimetrie im Kapitel 2.

Innerhalb dieses Kapitels werden unter 2.1 zunächst die möglichen Temperaturverläufe, bei denen Kalorimetrie betrieben werden kann, erläutert.

Im anschliessenden Kapitel 2.2 werden die drei möglichen Arbeitsweisen isothermer Kalorimeter beschrieben. Die wichtigsten Kalorimeterentwicklungen aus der Literatur und Industrie mit ihrer Grösse, Arbeitsweise und Einsatzgebiet werden in Kapitel 2.3 vorgestellt. Daran schliesst sich in Kapitel 2.4 ein historischer Überblick über die Entwicklung der Reaktionskalorimetrie an. Bisherige Veröffentlichungen von Kombinationen aus IR-Spektroskopie und Kalorimetrie werden im Kapitel 2.5 zusammengestellt.

Im Kapitel 2.6 werden übliche Auswertemethoden beschrieben, welche in der Verfahrensentwicklung zum Einsatz kommen.

Im 3. Kapitel werden in einer Einleitung im Abschnitt 3.1 zunächst übliche Abschätzmethode und Faustregeln zur Bestimmung einer sicheren Prozesstemperatur T_{exo} vorgestellt. Anschliessend werden Messprinzipien und Methoden erklärt (Kapitel 3.2-3.6), mit denen die Faustregeln überprüft werden können. Nach der Überprüfung im Kapitel 3.7 werden die Ergebnisse im Kapitel 3.8 diskutiert.

Danach schliesst sich das Kapitel 4 an, in dem ein Kalorimeter vorgestellt wird, mit dem in frühen Phasen der Verfahrensentwicklung schneller mehr Informationen erhalten werden sollen. Nach der Einleitung in 4.1 wird in dem Kapitel 4.2 die Modellreaktion vorgestellt, mit der die Funktionstüchtigkeit des Kalorimeters überprüft wird. Die Methoden welche die Kalorimetrie und das IR betreffen werden nacheinander in Kapitel 4.3 erklärt. Nach der Beschreibung der Kalibration wird die Auswertung kalorimetrischer und spektroskopischer Daten beschrieben. Die Ergebnisse werden in 4.4 aufgeführt, um sie in Kapitel 4.5 eingehend zu diskutieren. Danach erfolgt eine Zusammenfassung und ein Ausblick auf zukünftige Entwicklungen im Kapitel 5. Im Anhang sind einige Fotos des Kalorimeters zu finden

und eine kurze Abhandlung über relevante Probleme, die während der Entwicklung der Apparatur gelöst worden sind.

2 Grundlagen der Kalorimetrie

Um zu zeigen, welches kalorimetrische Prinzip am besten geeignet ist, um die entsprechenden Informationen über die Zersetzungsreaktion und die erwünschte Reaktion zu erhalten, werden zunächst die üblichen Verläufe der Reaktortemperatur bei einem kalorimetrischen Experiment erklärt. Anschliessend werden die möglichen Messprinzipien für die in dieser Arbeit zu verwendende isotherme Kalorimetrie diskutiert und ein Überblick über existierende Kalorimeter und die historische Entwicklung der Reaktionskalorimetrie gegeben.

2.1 Temperaturverläufe in der Kalorimetrie

Prinzipiell kann Kalorimetrie bei vier verschiedenen exakt definierten Temperaturverläufen betrieben werden: Isotherm, isoperibol, adiabat und temperaturprogrammiert. Im folgenden werden die Besonderheiten der verschiedenen Temperaturverläufe dargestellt und die sich daraus ergebenden Anwendungsgebiete diskutiert.

Beim **isothermen** Fall gelingt es die gesamte Reaktionswärme einer exothermen Reaktion aus der Reaktionsmasse abzuführen, ohne dass die Temperatur im Reaktor ansteigt. Dieser Temperaturverlauf wird immer dann gewählt, wenn an der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion bei einer bestimmten Temperatur Interesse besteht oder der Reaktionsmechanismus stark temperaturabhängig ist. Informationen über den Temperatureinfluss gewinnt man aus Experimenten bei verschiedenen Temperaturen. Ein einziges Experiment enthält keinerlei Information über die Aktivierungsparameter (E_a und k_0), dafür werden komplizierte Mechanismen nicht durch die verschiedenen Temperaturabhängigkeiten ihrer Elementarreaktionen verfälscht. Dies bedeutet, dass isotherme Untersuchungen immer dann angewendet werden, wenn man an einer möglichst exakten kinetischen Untersuchung einer Reaktion interessiert ist. Allerdings ist es oft nicht möglich einen Reaktor exakt isotherm zu halten, da aufgrund der Arbeitsweise eines Reglers immer eine kleine Temperaturabweichung vorhanden ist oder weil zu schnell zu viel Wärme aus einem

System mit einer zu schlechten Wärmeabfuhr abgeführt werden soll. Besonders grosse Reaktoren neigen dazu, sich nicht mehr isotherm zu verhalten.

Gelingt es nicht, die Reaktortemperatur zu jedem Zeitpunkt konstant zu halten, so spricht man von einer **isoperibolen** Arbeitsweise eines Reaktors. Hierbei steigt die Reaktortemperatur an, um sich dann bei verlangsamer Reaktionsgeschwindigkeit wieder dem Ausgangsniveau anzupassen. Beim klassischen isoperibolen Reaktor wird die Kühlmitteltemperatur des Reaktormantels konstant gehalten. Diese Temperaturführung ist in der technischen Praxis häufig anzutreffen, auch wenn eigentlich eine isotherme Reaktionsweise erwünscht ist, da sie einfach zu realisieren ist.

Gelingt es den gesamten Energieinhalt der Reaktion durch ausreichende Isolation im Reaktor zu belassen, so handelt es sich um eine **adiabate** Betriebsweise. Eine adiabate Messung beinhaltet auch Informationen über die Aktivierungsparameter, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur konzentrationsabhängig, sondern auch temperaturabhängig verändert. Diese Methode ist gut geeignet, wenn bei hohen Umsätzen langsamer werdende Reaktionen höherer Ordnung beschleunigt werden sollen, oder die Reaktionsmasse wie bei Polymerisationen so viskos ist, dass sich die adiabate Untersuchung aufgrund schlechter Wärmeabfuhr ohnehin anbietet. Ein Spezialfall ist die adiabate Durchführung einer Zersetzungsreaktion. Eine adiabate Untersuchung spiegelt das Verhalten eines ungerührten Reaktors im technischen Massstab beim Auftreten einer Zersetzungsreaktion gut wieder, weshalb die adiabate Untersuchung eine weit verbreitete Methode zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens ist. Es ist wie beim isothermen Fall klar, dass es den wahren adiabatischen Reaktor nicht gibt, weil es immer zu Verfälschungen des adiabaten Verhaltens durch Wärmeverluste kommt.

Erzwingt man durch eine entsprechende Regelung, dass die Reaktortemperatur einem bestimmten Profil folgt, so spricht man von **temperaturprogrammierter Kalorimetrie**. Die Erzeugung eines linearen Temperaturprofils ohne Temperaturgradienten in der Probe ist einfacher zu realisieren, wenn die Probe klein ist. Aus diesem Grund werden kleine Proben für diese Art der Kalorimetrie verwendet. Ein typisches Beispiel für temperaturprogrammierte Kalorimetrie ist die

DSC (Differential Scanning Calorimetry). Bei Untersuchungen mit temperaturprogrammierter Kalorimetrie sind eher charakteristische Temperaturen von Interesse, bei denen sich die Wärmeproduktionsrate stark zu ändern beginnt, als die Bestimmung von scale-up Parametern für einen realen technischen Reaktor. Wegen der geringen Grösse ist es nicht möglich zu rühren oder zu dosieren. Dafür können aufgrund der kleinen Menge stark exotherme Reaktionen untersucht und deren Reaktionsenthalpie bestimmt werden. Die Untersuchung des Onset-Punktes einer Zersetzung und die Möglichkeit über das Integral der Messung die Zersetzungsenergie eines Reinstoffes oder einer Mischung zu bestimmen, machen die DSC-Messung zum nützlichen Werkzeug der Sicherheitsabteilungen von chemischen Firmen.

In der Tabelle 2-1 ist eine Zusammenfassung der prinzipiellen Temperaturverläufe gezeigt.

Tab. 2-1: Darstellung der vier prinzipiellen Temperaturverläufe mit denen Kalorimeter betrieben werden.

	ISOTHERM	ISOPERIBOL	ADIABAT	TEMPERATUR-PROGRAMMIERT
Charakteristische Eigenschaft	Konstante Reaktorinnen-temperatur	Konstante Kühlmitteltemperatur	Keine Wärmeverluste	Konstante Aufheizrate
Anwendungsgebiet	Kinetische Untersuchung einer Reaktion bei best. Temperatur	Untersuchung des Reaktorverhaltens bei konstanter Kühlmittel-Temperatur	Verhalten eines grossen, ungekühlten Reaktors in der Sicherheitstechnik	Verhalten der erwünschten und der unerwünschten Reaktion bei linearer Aufheizung
Übliches Volumen	1 ml - 2 l	0,5 - 2 l	10 ml - 1 l	0.1 ml - 10 ml
Welche Grössen müssen bekannt sein, um die Messung auszuwerten?	Wärmedurchgangskoeffizient	Wärmekapazität, Wärmedurchgangskoeffizient	Wärmekapazität	Wärmekapazität, Wärmedurchgangskoeffizient
Bestimmung der Reaktionsenthalpie	Ja	Ja	Ja	Ja
Information über Aktivierungsenergie aus einer einzigen Messung	Nein	(Ja)	Ja	Ja
Experimenteller Zeitbedarf	Abhängig von Konz. und $k(T)$	Abhängig von Konz. und $k(T)$	Abhängig von Konz. und $k(T)$	Abhängig von Heizrate β
Anwender	Verfahrens-entwicklung, Forschung	Verfahrens-entwicklung, Universität, Produktion	Sicherheitstechnik, Polymerforschung	Sicherheitstechnik, Verfahrens-entwicklung, Universität, Materialprüfung

Aus dieser Gegenüberstellung kann man erkennen, dass die verschiedenen Temperaturverläufe für ganz bestimmte Anwendungen prädestiniert sind. So sind die besten Aussagen zu kinetischen Abläufen erwünschter Reaktionen von isothermen Messungen zu erwarten, da dann die Temperaturabhängigkeit der Reaktion die Analyse der Konzentrationsabhängigkeit nicht erschwert. Die isotherme Kalorimetrie wird deshalb auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet. Die Standardmethode ist die in der Industrie genutzte Reaktionskalorimetrie. Die adiabate Kalorimetrie hingegen ist für die Sicherheitstechnik geeignet, da sie den Ausfall einer Kühlung bei einem technischen Reaktor gut beschreibt. Die temperaturprogrammierte Kalorimetrie eignet sich aufgrund ihrer grossen Anwendungsbreite und Einfachheit als Screeningmethode [10]. Aus diesem Grund besitzt die DSC-Messung die grösste Verbreitung von allen kalorimetrischen Messverfahren.

2.2 Isotherme Reaktionskalorimeterprinzipien

Die isotherme Kalorimetrie kann man mit folgenden Prinzipien betreiben: Wärmefluss-Kalorimetrie (Heat Flow Calorimetry), Wärmebilanz-Kalorimetrie (Heat Balance Calorimetry) und Leistungskompensations-Kalorimetrie (Power Compensation Calorimetry). Auch Kombinationen der angesprochenen Techniken sind möglich.

Die einzelnen Prinzipien der isothermen Reaktionskalorimetrie werden anhand der Abbildung 2-1 verdeutlicht und nachfolgend im einzelnen vorgestellt. Hierbei wird erklärt, warum die Leistungskompensations-Kalorimetrie ausgewählt wurde, um ein kleineres Kalorimeter zu bauen.

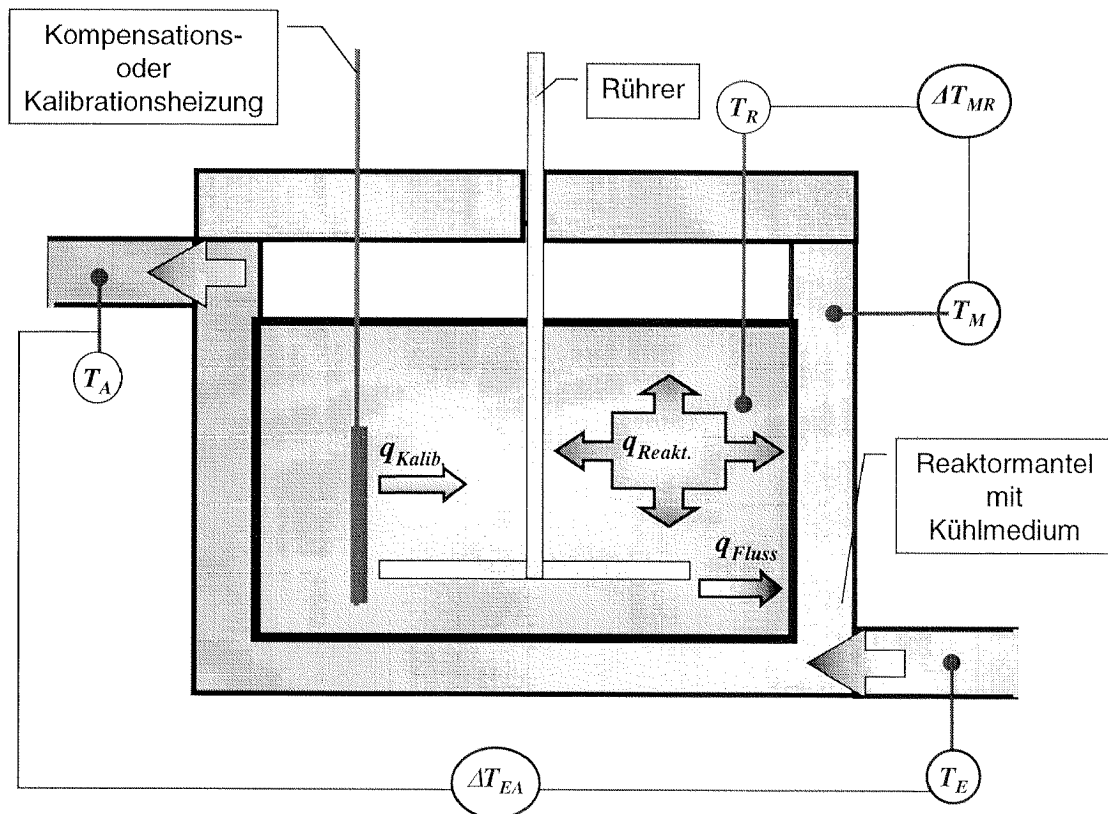


Abb. 2-1: Prinzipieller Aufbau eines Reaktionskalorimeters. Die verschiedenen Temperaturen und Temperaturdifferenzen die zur Auswertung herangezogen werden können sind eingezeichnet.

Beim isothermen Wärmefluss-Kalorimeter handelt es sich um ein Doppelmantelreaktor, bei dem die Temperatur der Kühlflüssigkeit T_E und somit auch die logarithmisch gemittelte Manteltemperatur T_M so geregelt wird, dass die Temperatur im Reaktorinneren T_R konstant bleibt.

Basis für die Auswertung des kalorimetrischen Signals ist die allgemeine Gleichung (2-1) für den Wärmefluss q_{Fluss} aus dem Reaktor.

$$q_{Fluss} = U_R \cdot A_R \cdot (T_R - T_M) \quad (2-1)$$

Hierbei handelt es sich bei $T_R [K]$ um die Reaktorinnentemperatur, bei $T_M [K]$ um die Manteltemperatur, bei $A_R [m^2]$ um die Wärmeaustauschfläche und bei $U_R [W m^{-2} K^{-1}]$ um den Wärmedurchgangskoeffizienten. Die Bestimmung der Wärmeaustauschfläche erfolgt indem die benetzte Reaktormantelfläche bei derjenigen Rührerdrehzahl abgelesen wird, bei der auch die Reaktion durchgeführt wird.

Der Wärmedurchgangskoeffizient U_R wird mit Hilfe einer Kalibrationsheizung vor und nach der Reaktion bestimmt. Hierzu wird eine bestimmte Leistung mit Hilfe der

Kalibrationsheizung in den Reaktor gebracht. Die Temperaturen im Mantel und im Reaktor werden gemessen. Bei bekanntem A_R kann U_R berechnet werden.

Nach der c_p , U_R und A_R Bestimmung wird die Reaktion durchgeführt. Die Wärmeleistung stammt nun nicht mehr von der Kalibrationsheizung, sondern von der Reaktion. Da U_R und A_R bekannt sind, kann aus der Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Mantel ΔT_{MR} mit Hilfe von Gleichung 2-1 die Reaktionsleistung abgelesen werden. Die Änderung des Wärmedurchgangskoeffizienten wird umsatzabhängig an die Kalibrationsmessungen vor und nach der Reaktion angepasst. Soll die Messung kinetisch ausgewertet werden, so bedient man sich der $\frac{1}{\beta} \cdot \frac{d\beta}{dt} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\beta} \right) = -\frac{1}{\beta^2} \cdot \frac{d\beta}{dt}$ (2.6.3).

Bei der Wärmebilanz-Kalorimetrie wird die Temperaturdifferenz zwischen Reaktoreingang und Ausgang (ΔT_{EA}) gemessen. Der Massenstrom \dot{m} [$kg s^{-1}$] durch den Reaktormantel wird gemessen, die Wärmekapazität c_p [$J kg^{-1} K^{-1}$] des Kühlmediums ist bekannt. Um Wärmeverluste zu bestimmen wird mit einer Kalibrationsheizung ein konstanter Wärmefluss in die Reaktionsmasse eingebracht. Findet die Reaktion statt, so kann mit der Temperaturdifferenz zwischen Reaktoreingang und Ausgang ΔT_{EA} und bei bekannter Wärmekapazität c_p und Massenstrom \dot{m} des Kühlmediums die abgeführte Reaktionswärme berechnet werden.

$$q_{Fluss} = \dot{m} \cdot c_p \cdot (\Delta T_{EA}) \quad (2-2)$$

Bei der Leistungskompensations-Kalorimetrie wird die Manteltemperatur T_M [K] tiefer als die Reaktortemperatur T_R gewählt. Die Kompensationsheizung wird so geregelt, dass die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Reaktor ΔT_{MR} [K] konstant bleibt.

$$q_{Komp.} = U_R \cdot A_R \cdot (\Delta T_{MR}) \quad (2-3)$$

Die Formel entspricht derjenigen des Wärmefluss-Kalorimeters, nur dass hier nicht die Manteltemperatur geregelt wird, um isotherme Bedingungen zu realisieren, sondern die Leistung der Kompensationsheizung. Beginnt eine Wärmeproduktion im Reaktor

auf Grund einer chemischen Reaktion, so wird die Leistung der Kompensationsheizung reduziert. Die gemessene Leistung der Heizung dient als Messwert (siehe Kapitel 4.3.2).

In Tabelle 2-2 sind die drei Prinzipien noch einmal gegenübergestellt. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden werden aufgezählt.

Tab. 2-2: Darstellung der drei klassischen Methoden um isotherme Reaktionskalorimetrie zu betreiben.

	Wärmefluss-Kalorimetrie	Wärmebilanz-Kalorimetrie	Leistungskompensations-Kalorimetrie
Was wird konstant gehalten	T_R	T_R	T_R ΔT_{MR}
Was wird verändert	T_M	T_M	$q_{Komp.}$
Was wird gemessen	ΔT_{MR}	ΔT_{EA} Strömungsgeschw.	$q_{Komp.}$
Was muss kalibriert werden	Wärmedurchgangskoeffizient	Verluste nach Aussen	Wärmedurchgangskoeffizient
Vorteile	Nicht von Aussentemperatur abhängig Genau	Nicht von Änderungen des Wärmedurchgangskoeffizienten abhängig	Nicht von Aussentemperatur abhängig Einfach zu regeln Schnell
Nachteile	Komplizierter Aufbau. Kompliziert zu regeln Schnelle exotherme Reaktionen sind nicht mehr isotherm zu halten [11]	Stark von Aussentemperatur abhängig Träge	„Hot Spots“ an der Heizoberfläche bei schlechter Durchmischung

Die Wärmebilanz-Kalorimetrie erscheint zunächst einfach zu realisieren. Die Wärmebilanz-Kalorimetrie wird jedoch durch die angestrebte und durch die grossen Wärmeverluste des FTIR-Zubehörs extrem erschwert. Die Leistungskompensations-Kalorimetrie gleicht die ständigen Verluste durch das IR-Zubehör aus. Weiterhin besitzt diese Art der Kalorimetrie einen einfachen experimentellen Aufbau und eine einfache Regelung. Aus diesen Gründen wurde die Entscheidung getroffen, in der

vorliegenden Arbeit die Leistungskompensations-Kalorimetrie zur Untersuchung der erwünschten Reaktionen zu verwenden.

2.3 Übersicht über existierende Kalorimeter

Nach dem Vergleich der einzelnen Temperaturprogramme und der verschiedenen Arbeitsweisen von Kalorimetern, erfolgt hier eine Einteilung in drei verschiedene Grössenklassen: solche die im Liter-Massstab arbeiten, solche die nur wenige Milliliter benötigen und jene die nur wenige Milligramm an Substanz brauchen. Die nun folgenden Tabellen zählen Kalorimeter auf, die wichtige Entwicklungen aus der Literatur darstellen, die käuflich sind oder sich zu wichtigen industriellen Standardmethoden entwickelt haben. Dabei sind vor allem die grossen als Laborreaktoren verwendbaren Kalorimeter in Tabelle 2-3 interessant, weil mit ihnen technischen Prozesse abgebildet werden können. Die Einteilung wurde von Leonhardt [12] übernommen, wobei die Entwicklungen seit 1996 ergänzt wurden.

Tab. 2-3: Übersicht über die wichtigsten Entwicklungen und Hersteller von grossen Reaktionskalorimetern in der Grössenordnung von 1 l.

Bezeichnung	Firma oder Entwickler	V_R [l]	Betriebsweise Arbeitsprinzip	Bemerkungen
RCI _e	Mettler Toledo [13-16] Ciba	2	<i>Isotherm</i> (temperaturprogrammierter Betrieb möglich) Regelung der Kühlmitteltemperatur	Messungen unter Rückfluss möglich Druckfeste Version erhältlich
Simular	HEL	2	<i>Isotherm</i> (temperaturprogrammierter Betrieb möglich) Regelung der Kühlmitteltemperatur oder Betrieb mit Kompensationsheizung möglich	Messungen unter Rückfluss möglich Druckfeste Version erhältlich
RM200L	Chemisens AB	0.2–10	<i>Isotherm</i> (temperaturprogrammierter Betrieb möglich) Wärmefluss- und Wärmebilanzkalorimeter	Messungen unter Rückfluss möglich Druckfest
CPA200	Chemisens AB	0.25	<i>Isotherm</i> Genau definierte Wärmeabfuhr über den Boden Wärmebilanz möglich	Druckfest Auswertung unabhängig vom reaktionsseitigen Wärmeübergang
Calo2000	Systag	0.25-2	<i>Isotherm</i> (temperaturprogrammierter Betrieb möglich) Wärmefluss- und Wärmebilanzkalorimeter	Messungen unter Rückfluss möglich Druckfest
Screen Cal	Labplus	1-3	Gleiches Prinzip wie RCI	Gleich wie RCI
Isothermes Reaktions- kalorimeter	Moritz [17]	0.8	<i>Isotherm</i> Ballastgefäss als zweiter Bilanzraum und Wärmespeicher	Auswertung unabhängig vom reaktionsseitigen Wärmeübergang
Isothermes Reaktions- kalorimeter	Carloff, Tietze, Pross, Reichert [18-21]	2	<i>Quasi-isotherm</i> Aufprägung einer Schwingung auf den Sollwert der Kühltemperatur und Analyse der Antwort im Reaktor	On-line Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten
Isothermes Reaktions- kalorimeter	Schlegel, Löwe [22]	2	<i>Isotherm</i> Wärmebilanzkalorimeter mit Kompensationsheizung und differenzieller Kühlung	On line Bestimmung des reaktionsseitigen Wärmeüberganges
Isothermes Reaktions- kalorimeter	Hentschel Hüls [23]	3	<i>Isotherm</i> Regelung der Kühlmitteltemperatur	Auswertung unabhängig vom reaktionsseitigen Wärmeübergang Leistungskompensations- Kalorimetrie, wobei Kühlmittel geregelt wird Kalibrierung mit Eichheizung

Isothermes Reaktionskalorimeter	Litz Bayer AG [24]	0.1 – 1	<i>Isotherm</i> Kompensationsheizung	Bis 15 bar Bis 400 W
Isothermes Reaktionskalorimeter	J. Schildknecht Roche [25]	0.2 – 1.4	<i>Isotherm</i> Kompensationsheizung	-20 bis + 200°C 1-500 W Kalibrieren mit Modelreaktion Keine Angaben über Wärmeübergangskoeffizienten oder Probleme bei deren Bestimmung
Adiabatisches Reaktionskalorimeter	Mosebach Reichert	1	<i>Adiabatisch</i> Nachführung der Umgebungstemperatur	Verhinderung von Wärmeverlusten an die Umgebung
Druck-Wärmestau-messung	Grewer, Klais, Wörsdörfer Hoechst AG [26-30]	0.75	Adiabat Autoklav, gerührt mit adiabatischem Schild	Verhinderung von Wärmeverlusten an die Umgebung

Die in Tabelle 2-3 als Laborreaktor arbeitenden Kalorimeter ermöglichen die praxisnahe Untersuchung einer chemischen Reaktion, was eine gute Durchmischung der Komponenten, die Zudosierung von Komponenten oder Hilfsstoffen, Untersuchungen mit Druckanstieg sowie Messungen unter Rückfluss beinhaltet.

Neben diesen Benchscale-Kalorimetern, die hauptsächlich für Verfahrensentwicklung und Sicherheitsfragen genutzt werden, gibt es eine Reihe von Messzellen für verschiedenste spezialisierte Anwendungen.

Beispiele sind hier Anwendungen für physikalisch-chemische Fragestellungen, Biokalorimetrie und Sicherheitstechnik.

Tab. 2-4: Überblick über die Spezialkalorimeter und Entwicklungen im ml-Massstab.

Bezeichnung	Firma Entwickler	V_R [ml]	Betriebsweise Arbeitsprinzip	Bemerkungen
TAM	Thermometric	0.6-25	<i>Isotherm</i> Referenzzellenprinzip	Dosierung / Titration möglich
Solcal	Thermometric	100	<i>Isoperibol</i> Thermistor in Wheatstonebridge	Lösungstitrationen, von Feststoffen und Flüssigkeiten
C80	Setaram	10	<i>Isotherm</i> Referenzzellenprinzip Calvet-Kalorimeter	Dosierung u. Titration möglich 20 bis + 300 °C
DRC	Setaram Aventis	100-500	<i>Isotherm</i> Differentielles Reaktionskalorimeter	Reaktionskalorimeter -80 bis +150 °C
ARC	Thermal Hazard Technology	10	<i>Adiabatisch</i> Temperaturnachführung	Druckmessung Magnetrührer Stahlmantel mit Berstscheibe
RSST	Fauske and Ass. Inc.	10	<i>Adiabatisch</i> Dewarprinzip mit Heizung	Druckmessung Magnetrührer Stahlmantel mit Berstscheibe Korrektur des Wärmeaustausches mit Umgebung erforderlich
Automate	HEL	20 – 100	<i>Isotherm</i> Parallelschaltung von bis zu 16 Reaktoren	Kompensationsprinzip Bis 200bar Mehr Screening Tool als quantitatives Messgerät
PHI-TEC II VSP	HEL Fauske and Ass. Inc.	120	<i>Adiabatisch</i> Druck und Temperaturnachführung des umgebenden Luftbades	Kleine Reaktoreigenwärmekapazität
Isothermes Reaktions- kalorimeter	Köhler BASF [31,32]	100	<i>Isotherm</i> Kompensationskalorimetrie	Steuerung mit Heizpulsen 5 bar -20 bis +250 °C

Die dritte Gruppe beinhaltet alle Kalorimeter die im mg-Massstab arbeiten. Sie bilden den grössten Teil der thermoanalytischen Geräte und werden von verschiedensten Herstellern vertrieben und in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt.

In der Sicherheitstechnik und Katalyse werden DSC, DTA (differentielle Thermoanalyse) und DTG (differentielle Thermogravimetrie) als Screeningmethoden eingesetzt. In der Polymerindustrie sind weiterhin die thermomechanische Analyse (TMA) und dynamische thermomechanische Analyseverfahren (DMA) im Einsatz. In den letzten Jahren werden Kombinationen mit anderen analytischen Techniken, wie

Thermogravimetrie mit IR- oder MS- (Massenspektrometer) Kopplung oder DSC-Mikroskopie kommerziell angeboten.

Eine Besonderheit sind die Mikroreaktoren die neuerdings in Forschungsanstalten und in der Industrie entwickelt werden, deren Bauart erst durch die Methoden der Nanotechnologie ermöglicht wurde [33-35]. Einige dieser Reaktoren können auch als Kalorimeter verwendet werden. Diese Kalorimeter sind meist noch zu empfindlich für industrielle Fragestellungen, zeigen allerdings wie weit Kalorimeter theoretisch verkleinert werden können [36-38].

2.4 Historische Entwicklung der Reaktionskalorimetrie

Die isotherme Kalorimetrie hat sich später als die adiabate entwickelt, da die Temperaturregelung ein Problem darstellte. Arbeiten mit einem isothermen Temperaturprofil wurden von Anderson [39], Walisch [40,41] und Becker beschrieben [42]. Die Regelung erfolgte mit PID-Reglern oder Heizpulsen und die Wärmedifferenzmessung mit Wheatstoneschen Brücken.

Das Prinzip der Kompensationsheizung wird in der älteren Literatur mehrmals erwähnt, da die Regelung einfacher zu realisieren ist als diejenige, mit der moderne Wärmefluss-Kalorimeter betrieben werden. Den eigentlichen Durchbruch erlebte die isotherme Kalorimetrie mit dem Einsatz der Reaktionskalorimeter, die auf der Basis eines Laborreaktors arbeiten. In den Übersichtsartikeln [14,43] [16] [17,44,45] [10] wird die Entwicklung der Kalorimetrie und im besonderen der Reaktionskalorimetrie zusammengefasst. Die Reaktionskalorimetrie hat sich aus der Notwendigkeit heraus entwickelt, reaktionstechnische Parameter wie die Geschwindigkeitskonstante bei technischen Bedingungen zu messen. Aus diesem Grund haben fast alle grossen Chemiefirmen in den 70er und 80er Jahren eigene Kalorimeter entwickelt: BASF [31,32], Bayer [24], Ciba [14], Dow [46], Hoechst [26], Hüls [23], Monsanto [47], Roche [25], Sandoz [48] und Shell [49]. Wobei einige nur für Spezialanwendungen entwickelt wurden. Bei normalen Messungen werden heute standardmässig Reaktionskalorimeter wie das RC1 eingesetzt, das aus Arbeiten der Ciba unter W. Regenass hervorging und heute von Mettler Toledo vertiebt wird. Die

Reaktionskalorimeter werden heute auch zur Untersuchung von sehr kleinen Wärmeflüssen verwendet, so zum Beispiel bei der Auslegung von Bioreaktoren [50,51].

2.5 Kombination von Kalorimetrie mit IR-Spektroskopie

Die Kombination der Kalorimetrie mit anderen Techniken ist nicht neu. Aufgrund der geringen Informationsdichte, die das thermische Signal liefert, kommt es oft zu Schwierigkeiten bei der Auswertung von Messungen mit komplizierteren formalkinetischen Mechanismen [9]. Die Auswertung wird noch zusätzlich erschwert, wenn es sich um überlagernde Signale chemischer und physikalischer Art, wie etwa Reaktion und Kristallisation, handelt. Erste Anwendungen von kombinierten Messungen finden sich bei der temperaturprogrammierten Kalorimetrie etwa in Kombination mit der Thermogravimetrie. Es wird ein Thermogramm aufgenommen, das sowohl Informationen über die Wärmeleistung, als auch über Gewichtsänderungen liefert.

Die spektroskopische Untersuchung entwickelte sich später. Die in der Industrie am meisten angewendete Technik ist neben der UV- vor allem die NIR-Spektroskopie. Diese Anwendung hängt vor allem mit der Möglichkeit zusammen das NIR-Licht über Glasfasern auszukoppeln und somit die Online-Analyse während der Produktion durchzuführen. Aufgrund der sich überlagernden Banden braucht man bei der Anwendung von UV- oder NIR-Spektroskopie nahezu immer chemometrische Methoden um Informationen über die chemischen Änderungen im Reaktionssystem zu erhalten. Übersichtsartikel über die Entwicklungen in der Chemometrie [52-54] zeigen, dass sich diese Technik mit dem Einzug von Rechnern in allen möglichen analytischen Anwendungen etabliert hat. Sie ist besonders dann sinnvoll, wenn es sich um sehr grosse korrelierte Datenreihen handelt.

Die bisherigen Arbeiten, die IR-Spektroskopie in Kombination mit der Kalorimetrie betrieben, arbeiteten in grossen Reaktionskalorimetern. Die Anwendung der FTIR Spektroskopie wird durch die ATR (Attenuated Total Reflection) Spektroskopie ermöglicht. Hierbei wird der Infrarotstrahl an der Grenzfläche zwischen zwei Medien

mit unterschiedlicher optischer Dichte ein oder mehrmals reflektiert. Der Infrarotstrahl trifft im schrägem Winkel vom optisch dichteren Medium in den meisten Fällen ein Kristall aus ZnSe oder Diamant auf die Grenzfläche zum weniger dichten Medium, der organischen Phase. Bei der Reflexion dringt der Strahl teilweise in die organische Phase ein und wird dort abgeschwächt. Die Spektren aus ATR-Messungen sehen den bekannten Absorptionsspektren sehr ähnlich, zeigen aber bei hohen Wellenzahlen eine stärkere Absorption als bei niedrigen Wellenzahlen, da die Eindringtiefe wellenzahlabhängig ist. Durch die Anwendung der ATR-Technik mit der geringen Eindringtiefe in die organische Phase von nur wenigen Mikrometern dominieren Absorptionsbanden des Lösungsmittels nicht das Spektrum. Weiterhin garantiert die ATR-Spektroskopie eine konstante Eindringtiefe des IR-Lichts von Versuch zu Versuch. Eine gute Übersicht liefert McKelvy [55] in einem Artikel über diese spektroskopischen Methoden. Einige Arbeitsgruppen benutzen chemometrische Methoden für die IR-Auswertung, dies allerdings vor allem dann, wenn es sich um NIR-Messungen handelt, die eigentlich immer überlappende Banden besitzen und es nicht möglich ist, einem Produkt eine einzelne Bande zuzuordnen. Für diesen Fall gibt es sehr viele Arbeiten, die sich in zwei Gruppen einteilen lassen, jene die eine chemometrische Kalibration durchführen und dann die bestimmten Konzentrationen mit einem formalkinetischen Modell erklären um kinetische Parameter zu bestimmen und jene die versuchen ohne eine Kalibration auskommen. Als Techniken seien hier einige genannt: **F**actor **A**nalysis [56-58], **E**volving **F**actor **A**nalysis [59-62], **T**arget **F**actor **A**nalysis [63], **S**ingular **V**alue **D**etermination, **P**rincipal **C**omponent **A**nalysis [64-67].

2.6 Standard-Auswertungsmethoden

In diesem Kapitel werden die Methoden zur Bestimmung kinetischer Konstanten aus Messdaten vorgestellt. Die beiden klassischen Methoden sind die Differential- und die Integralmethode [68]. Sie werden in dieser Arbeit nicht verwendet, weil sie sich nur bedingt eignen die durchgeführten Semibatch-Versuche auszuwerten. Das Prinzip des thermischen Umsatzes wird erläutert, weil es sich hierbei um eine sehr etablierte Methode handelt, um Daten von Reaktionskalorimetern auszuwerten.

2.6.1 Differentielles Geschwindigkeitsgesetz

Bei der differentiellen Methode wird die Geschwindigkeitsgleichung in der folgenden Form verwendet:

$$r = f(c, T) \quad (2-4)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r kann von mehreren Konzentrationen c und der Temperatur T abhängen. Handelt es sich um eine irreversible homogene Reaktion bei konstantem Reaktionsvolumen, deren Geschwindigkeitsgleichung mit einem einfachen Potenzansatz

$$r = k' \cdot c_i^n \quad (2-5)$$

beschrieben werden kann, so erhält man nach dem Logarithmieren

$$\log r = \log k' + n \cdot \log c_i \quad (2-6)$$

Bei isothermen Versuchen kann bei einer Auftragung des Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit r gegen den Logarithmus der Konzentration c_i aus der Steigung der Ausgleichsgeraden die Ordnung n der untersuchten Komponente bestimmt werden. Aus dem Achsenabschnitt erhält man die Geschwindigkeitskonstante k' der Reaktion.

2.6.2 Integriertes Geschwindigkeitsgesetz

Das integrierte Geschwindigkeitsgesetz für die Konzentration c einer Komponente

$$c = g(c, T, t) \quad (2-7)$$

dient vor allem dem Vergleich von Messdaten und Modellgleichung, wobei man Hinweise über den Typ der Geschwindigkeitsgleichung haben muss. Diejenige

Geschwindigkeitsgleichung, für welche die beste Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten $k'(T)$ erreicht wird, entspricht der wahrscheinlichsten Modellgleichung. Dabei ist es wichtig, verschiedene Versuchsserien mit verschiedenen Anfangskonzentrationen auszuwerten, damit Fehlschlüsse über die Reaktionsordnung vermieden werden. Die Annahmen bei dieser Methode sind die gleichen wie bei der differentiellen Methode. Aus der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung einer homogenen Reaktion mit konstantem Volumen

$$-\frac{dc}{dt} = k' \cdot c^n \quad (V = \text{const}) \quad (2-8)$$

ergibt sich durch Integration für $c = c_0$ bei $t = 0$ für $n = 1$:

$$\ln c - \ln c_0 = -k' \cdot t \quad (2-9)$$

Trägt man $\ln c$ gegen t auf, sollte sich eine Gerade ergeben. Die Steigung dieser Geraden entspricht der Geschwindigkeitskonstanten k' .

2.6.3 Prinzip des thermischen Umsatzes

Das Prinzip des thermischen Umsatzes beruht auf der Annahme, dass das Integral der gemessenen Wärmeproduktionsrate direkt proportional zum Umsatz ist. Nach der Formel [69]

$$X_{Therm}(t) = \frac{\int_0^t q(\tau) d\tau}{\int_0^\infty q(\tau) d\tau} \quad (2-10)$$

kann der thermische Umsatz X_{Therm} berechnet werden. Das Integral der Wärmeproduktionsrate q [W] dividiert durch die Anzahl Mole der Komponente im Unterschuss $n_{Untersch.}$ [mol] liefert die molare Reaktionsenthalpie ΔH_R [J mol⁻¹].

$$\Delta H_R = \frac{\int_0^{\infty} q(t) dt}{n_{\text{Untersch.}}} \quad (2-11)$$

Möchte man aus dem zeitlichen Umsatzverlauf kinetische Parameter bestimmen, so benötigt man zunächst die Gleichung für die Wärmeproduktionsrate zum Zeitpunkt t .

$$q(t) = r(t) \cdot \Delta H_R \cdot V_r \quad (2-12)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r [$\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$] ist dann durch folgenden Ausdruck [69] definiert

$$r(t) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot c_{A0}^n \cdot (1 - X_{\text{Therm}})^n \quad (2-13)$$

wodurch die Aktivierungsparameter E_a [kJ mol^{-1}] und k_0 [$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$] bestimmt werden können.

Laufen allerdings zwei Reaktionen gleichzeitig ab, z.B. Parallel- oder Folgereaktionen, so scheitert die Methode des thermischen Umsatzes, da man nicht weiss, welchen Teil der Wärmemenge des Gesamtintegrals den einzelnen Reaktionen zugeordnet werden muss. Spätestens dann sind weitere Informationen durch zusätzliche Messungen anderer Grössen von Nöten, um die Kinetik der entsprechenden Reaktion zu entschlüsseln. Nützlich sind Messungen der Sauerstoff- oder Wasserstoffaufnahme des Reaktionsgemisches anhand von Druckänderungen bei Oxidationen bzw. Reduktionen oder Änderungen der Flussrate [70,71] oder andere Methoden wie die online FTIR Spektroskopie [72].

Ein weiteres Problem ergibt sich bei Reaktionen höherer Ordnung bei äquimolarem Einsatz der Ausgangsstoffe. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei hohen Umsätzen von den Konzentrationen der Edukte bestimmt, was zu einer Verlangsamung der Reaktion führt. Um vollständigen Umsatz zu erreichen muss man sehr lange warten und die RC1 Versuche werden zeitaufwendig. Der Fehler steigt durch die sehr lange

Versuchsdurchführung, da Verdampfungseffekte und Kondensationen am Deckel oder an anderen kalten Flächen an Einfluss gewinnen.

Das Integral der Wärmeproduktionsrate ist sehr stark von der gewählten Basislinie abhängig. Mit anderen Worten vom Produkt aus U_R und A_R (Siehe Gleichung 2-1). Wobei U_R der Wärmedurchgangskoeffizient und A_R die zum Wärmeaustausch zur Verfügung stehende Fläche ist. Die Wärmeaustauschfläche A_R wird mit dem Auge vor dem Beginn der Dosierung abgelesen und kann dann bei bekannter Dosierrate und Dichte der zudosierten Komponente bei bekannter Behältergeometrie aktualisiert werden [73].

Auch der Wärmedurchgangskoeffizient U_R ändert sich mit dem Reaktionsfortschritt aufgrund der sich ändernden Stoffeigenschaften wie Viskositäten. Aus diesem Grund wird bei der üblichen Auswertemethode die Änderung des Wärmedurchgangskoeffizienten umsatzabhängig angepasst [73]. Dies ist auch bei der in dieser Arbeit angewandten Parameteridentifikation so.

3 Unerwünschte Zersetzungsreaktion: Überprüfung von Abschätzmethoden zur Bestimmung sicherer Prozess- temperaturen

3.1 Einleitung

In der industriellen chemischen Produktion ist es wichtig Informationen über sichere Arbeits- und Prozesstemperaturen zu besitzen, da viele Störfälle in der chemischen Industrie direkt auf einen thermischen Runaway zurückgeführt werden können. Der thermische Runaway ist die unkontrollierte thermische Explosion einer Reaktionsmischung oder einer Chemikalie.

Ein thermischer Runaway wird von einer Zersetzungsreaktion ausgelöst. Besteht während der Zersetzungsreaktion unzureichende Wärmeabfuhr (im Extremfall adiabat), so beschleunigt sich die Zersetzungsreaktion aufgrund des Temperaturanstiegs immer weiter, bis sie schliesslich nicht mehr aufgehalten werden kann. Zur Beschreibung des thermischen Runaways werden normalerweise charakteristische Grössen verwendet, um die verschiedenen Substanzen und Messungen miteinander vergleichen zu können. Ein wichtiges Mass für die Heftigkeit eines Runaways ist der Betrag des adiabaten Temperaturanstiegs ΔT_{ad} , den die Zersetzungsreaktion bewirken kann. Die Wahrscheinlichkeit mit der ein thermischer Runaway auftritt, kann man mit der Zeit beschreiben die unter adiabaten Bedingungen vergeht, bis die Reaktionsgeschwindigkeit maximal wird. Diese wird TMR_{ad} (time to **m**aximum **r**ate under **a**diabatic conditions) genannt [8,74].

Um den Zeitverlauf der Runaway Reaktion zu beschreiben, werden normalerweise thermokinetische Modelle zusammen mit kalorimetrischen Messungen verwendet. Verschiedene Methoden zur Bestimmung thermokinetischer Parameter sind in der Literatur beschrieben [29,75-77]. Eine wichtige Grösse um ein Verfahren auszulegen ist diejenige Temperatur, bei der unter Prozessbedingungen kein Runaway mehr

auftreten kann. Diese Temperatur wird in der Richtlinie TAA-GS-05 [78] des technischen Ausschusses für Anlagensicherheit (TAA) T_{exo} genannt.

Die TAA-Richtlinie TAA-GS-05 schlägt drei Methoden vor, um eine sichere maximale Arbeitstemperatur für reine Substanzen und Reaktionsmischungen zu bestimmen.

Zunächst soll kurz die als 100 Grad Regel geläufige Methode vorgestellt werden. Hier werden von der von der Onset-Temperatur (vgl. S. 36, 39) einer DSC-Messung, die mit einer Heizrate zwischen 1 und 10 °C/min aufgenommen wurde, 100 Grad subtrahiert [27].

$$T_{onset} [^{\circ}\text{C}] - 100 = T_{exo} [^{\circ}\text{C}] \quad (3-1)$$

Darstellungen zur Bestimmung der Onset-Temperatur einer DSC-Messung sind in Kapitel 3.5 in den Abbildungen 3-3 bis 3-5 gezeigt.

Eine weitere Methode ist die Bestimmung einer Temperatur bei der die adiabate Induktionszeit bis zum maximalen Umsatz 24 h beträgt. Subtrahiert man von dieser Temperatur 10 °C, so sollten sichere Verfahrenstemperaturen resultieren.

$$ADT24 [^{\circ}\text{C}] - 10 = T_{exo} [^{\circ}\text{C}] \quad (3-2)$$

Die dritte Möglichkeit, die von der Expertenkommission angegeben wird, ist die Bestimmung einer um 10 Grad reduzierten Temperatur, bei der die Wärmeproduktion 0.1 W/kg erreicht.

$$T_{q=0.1\text{W/kg}} [^{\circ}\text{C}] - 10 = T_{exo} [^{\circ}\text{C}] \quad (3-3)$$

Die erste Regel (Gleichung 3-1) wurde schon in der Literatur in Zweifel gezogen. Hofelich und Thomas [79] fanden bei der Analyse von ARC-Messungen, dass diese Regel nicht auf alle Fälle zutrifft, allerdings ohne eine Lösung für das Problem einer sicheren Abschätzung aufzuzeigen. Trotz allem wird in manchen Laboratorien die weniger strenge, im folgenden als 50 Grad Regel bezeichnete Regel angewendet.

$$T_{onset} [^{\circ}\text{C}] - 50 = T_{exo} [^{\circ}\text{C}] \quad (3-4)$$

Hier werden nur 50 °C von der Onset Temperatur einer DSC Messung abgezogen.

Keller, Stark, Fierz, Heinzle und Hungerbühler [80] präsentierten 1997 eine Screening-Prozedur mit der sichere Prozesse identifiziert werden können.

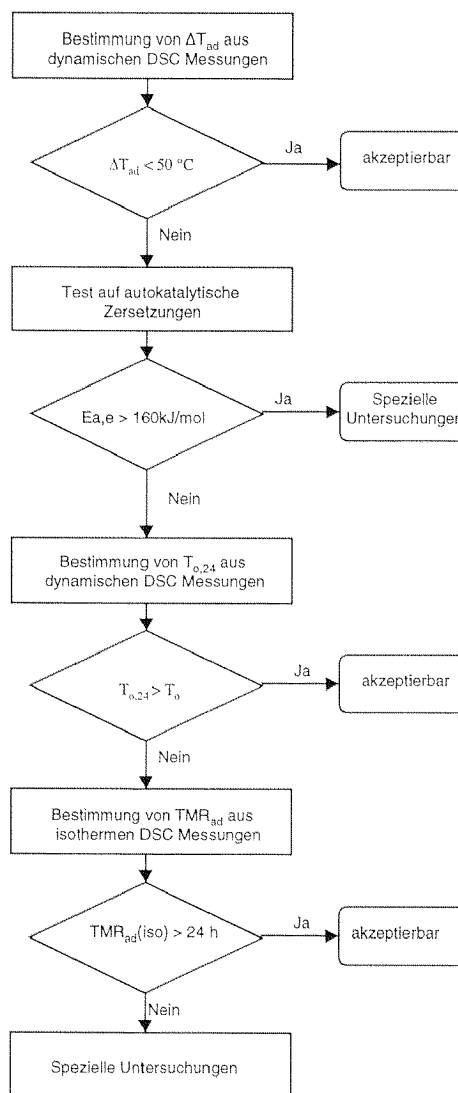


Abb. 3-1: Vorgehensweise um sichere Prozesse zu identifizieren nach Keller et al. [80].

Abbildung 3-1 zeigt das von Keller et al. vorgeschlagene Vorgehen. Wie aus der Abbildung ersichtlich, werden normalerweise in einem ersten Schritt alle unbedenklichen Reaktionen mit einem kleineren adiabatischen Temperaturanstieg als 50° C als harmlos identifiziert und aussortiert. In einem zweiten Schritt werden autokatalytische Zersetzungsreaktionen nach einem Verfahren von Keller et al. [80]

identifiziert, ausgesondert und einer eingehenderen Untersuchung zugeführt. Der nachfolgende Schritt beinhaltet eine Abschätzmethode um eine Temperatur aus DSC Messungen zu gewinnen, bei der ein Runaway erst nach 24 h eintritt. Liegt diese Temperatur $T_{o,24}$ über der Anfangs- oder Lagertemperatur T_0 der Reaktionsmasse, so sind auch diese Verfahren als unbedenklich oder sicher einzustufen. Ist das nicht der Fall, so erfolgt mittels isothermer DSC-Messungen noch einmal eine Berechnung der Zeit bis zur maximalen Reaktionsgeschwindigkeit (TMR_{ad}) aus isothermen DSC-Messungen. Ist diese Zeitspanne kleiner als 24 Stunden so müssen, wie bei den autokatalytischen Reaktionen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Nach einer Formel von Keller et al. (3. Entscheidungskriterium, Abbildung 3-1) kann aus DSC-Messungen eine Temperatur $T_{o,24}$ bestimmt werden, die in 24 Stunden nicht zu einem Runaway führt.

$$T_{o,24} [K] = 0.65 \cdot T_{onset} [K] + 50 \quad (3-5)$$

Die Ergebnisse dieser Gleichung können mit den oben erwähnten Abschätzmethoden für T_{exo} verglichen werden. Die Herleitung dieser Gleichung erfolgt im nächsten Kapitel. Sie geht wie die 100 Grad Regel und die 50 Grad Regel von DSC-Messungen aus. Die Regel von Keller et al. konnte in der Veröffentlichung [80] ebenso wenig validiert werden wie die 100 Grad Regel, da keine adiabaten Vergleichsexperimente verfügbar waren, sondern nur isoperibole Daten.

3.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit werden zum ersten mal mehr als 180 adiabate Dewar Experimente (Druckwärmestauversuche nach Grever [29]) und die dazugehörigen DSC Messungen ausgewertet und gegenübergestellt, um die erwähnten Abschätzmethoden (Gleichungen 3-1 bis Gleichung 3-5) zu vergleichen. Die Daten wurden von Aventis Research and Technologies (frühere Hoechst AG, jetzige Axiva) zur Verfügung gestellt und umfassen Reaktionsmischungen, Kolonnensümpfe, Reaktionsrückstände und Produkte. Weiterhin wurden Daten für Reinstoffe, die

Grewer und Klais 1988 und 1992 vermessen haben, mit in die Auswertung aufgenommen.

Da die Abschätzmethode von Keller et al. direkt eine Temperatur $T_{o,24}$ liefert, welche unter derjenigen liegen soll, die aus einer adiabaten Zersetzung mit einer Induktionszeit von 24 h resultiert, wird als Vergleichsbasis die *ADT24* aus adiabaten Druck-Wärmestauexperimenten verwendet. Die *ADT24* (**a**diabatic **d**ecomposition **t**emperature for an induction time of **24** hours) ist diejenige Temperatur bei welcher der thermische Runaway unter adiabatischen Bedingungen in 24 h eintritt. Diese Vergleichsbasis soll zunächst auch für die 100 und 50 Grad Regel gelten. Ziel dieses Kapitels ist der Vergleich der oben erwähnten Gleichungen und Kriterien mit experimentellen Daten (adiabaten Druckwärmestauversuchen und DSC Messungen).

3.3 Herleitung der Abschätzmethode für *ADT24*

Die meisten Zersetzungsreaktionen können mit einem Arrheniusansatz beschrieben werden. Nimmt man eine Zersetzungsreaktion nullter Ordnung an, so erhält man den folgenden Ausdruck für TMR_{ad} (**T**ime to **m**aximum **r**ate under **a**diabatic **C**onditions) [81,82].

$$TMR_{ad} = \frac{c_p \cdot R \cdot T_0^2}{q_0 \cdot E_a} \quad (3-6)$$

Hierbei ist T_0 [K] die Anfangstemperatur oder Lagertemperatur bei der die adiabate Zersetzung beginnt, q_0 [W kg⁻¹] die zugehörige spezifische Wärmeproduktionsrate, E_a [kJ mol⁻¹] die Aktivierungsenergie, R [J mol⁻¹ K⁻¹] die allgemeine Gaskonstante und c_p [J kg⁻¹ K⁻¹] die spezifische Wärmekapazität der Reaktionsmasse. In diesem Modell wird die Konzentrationsabnahme vernachlässigt, so dass die berechnete TMR_{ad} immer kürzer ist als der reale adiabatische Wert. Das heisst die Abschätzung ist auf der sicheren Seite. Üblicherweise ist der Wert der Aktivierungsenergie unbekannt. Eine Möglichkeit die Aktivierungsenergie zu bestimmen, ist die Wärmeproduktionsrate von einer Reihe isothermer DSC-Messungen bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen. Die Auftragung des Maximums der logarithmischen Wärmeproduktionsrate gegen die inverse Temperatur des Experiments liefert die Aktivierungsenergie als Steigung der resultierenden Ausgleichsgeraden [26]. Anstatt

dieses Vorgehens kann auch ein Wert von 50 kJ/mol für die Aktivierungsenergie angenommen werden. Dies ist ein kleiner d.h. konservativer Wert für eine Zersetzungsreaktion. Um nun auf den Betrag der Wärmeproduktion q_0 bei der Anfangstemperatur oder Lagertemperatur T_0 schliessen zu können, werden zunächst die Werte am Onset der DSC-Kurve, nämlich q_{onset} und T_{onset} bestimmt, um von diesen ausgehend zu extrapolieren. Die Onset-Temperatur T_{onset} ist diejenige Temperatur bei der das kalorimetrische Signal visuell von der Basislinie unterschieden werden kann. Keller et al. [80] schätzte die spezifische Wärmeproduktionsrate am Onset-Punkt mit einem Wert von 20 W/kg ab. Man nimmt an, dass sich die Zersetzungsreaktion nach einem Arrheniusmodell verhält,

$$q = k'_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(c) \cdot (-\Delta h_R) \quad (3-7)$$

wobei Δh_R [J/kg] die spezifische Reaktionsenthalpie, q [W kg⁻¹] die spezifische Wärmeproduktionsgeschwindigkeit und k'_0 einen Proportionalitätsfaktor darstellt, dessen Einheiten von der Ordnung der Geschwindigkeitsgleichung $f(c)$ abhängig sind. Wählt man für q_{onset} den Wert 20 W/kg wobei die Konzentrationsabhängigkeit $f(c)$ vernachlässigt wird, da der Umsatz sehr klein ist, so kann zur spezifischen Wärmeproduktionsrate q_0 [W kg⁻¹] bei einer beliebigen Anfangstemperatur T_0 extrapoliert werden von der an sich der Reaktor adiabat verhält.

$$q_0 = q_{onset} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{onset}} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (3-8)$$

Bei Verwendung des extrapolierten Wertes für q_0 und der konservativ geschätzten Aktivierungsenergie E_a , ist es möglich TMR_{ad} nach Gleichung (3-6) zu berechnen. Das Resultat dieser Rechnung führt zu einer konservativen Abschätzung von TMR_{ad} , weil neben der geringen Aktivierungsenergie auch ein Modell nullter Ordnung angenommen wird, was zu einem zu grossen Wert für q_0 führt [80]. Setzt man Gleichung (3-6) in Gleichung (3-8) ein, kann man eine Temperatur berechnen, bei der TMR_{ad} grösser als 24 Stunden ist. Diese Temperatur, die mit Hilfe der auf einem Modell basierenden Abschätzung aus dem DSC berechnet wird, wird $T_{0,24}$ genannt.

$$T_{o,24} = \left(\frac{1}{T_{onset}} - \frac{R}{E_a} \cdot \ln \left(\frac{T_{o,24}^2 \cdot R \cdot c_p}{E_a \cdot TMR_{ad} \cdot q_{onset}} \right) \right)^{-1} \quad (3-9)$$

Mit Hilfe einer linearen Regression und den Annahmen $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$ und $q_{onset} = 20 \text{ W/kg}$ kann ausgehend von Gleichung (3-9) $T_{o,24}$ als Funktion von T_{onset} definiert werden. Was zur schon bekannten Gleichung (3-5) führt.

Die mit der Abschätzmethode aus einem DSC bestimmte Temperatur $T_{o,24}$ hat eine Entsprechung in der deutschen TAA Richtlinie TAA-GS-05, nämlich die adiabatische Zersetzungstemperatur in 24 Stunden, die *ADT24* (adiabatic decomposition temperature). Die *ADT24* wird normalerweise mit Hilfe von adiabaten Messungen bestimmt und beschreibt die Temperatur bei der unter adiabatischen Bedingungen innerhalb von 24h ein Runaway auftritt.

3.4 Experimenteller Aufbau

Die DSC-Messungen wurden in einem konventionellen DSC-Apparat von Mettler Toledo durchgeführt. Die Heizrate betrug 3 °C/min . Wenn möglich wurde in geschlossenen Glastiegeln gearbeitet, um chemische Reaktionen mit dem Tiegelmaterial zu vermeiden. War dies nicht möglich, wurden Edeltiegeln verwendet. Für die adiabatischen Experimente wurde die verbesserte Dewar Methode mit Temperaturnachführung [26] (Druck-Wärmestautest) von Grever und Klais verwendet. Diese Testmethode ist eine übliche Methode um die thermische Stabilität von Substanzen zu testen. Durch die Temperaturnachführung werden Wärmeverluste aus dem Dewar heraus minimiert, wodurch eine nahezu adiabate Apparatur resultiert. Da der Wärmeverlust eines Dewars in einer ähnlichen Grössenordnung liegt, wie der eines technischen Reaktors, kann der Dewar Test mit Temperaturnachführung das Verhalten einer grossen Reaktionsmasse gut simulieren [27]. Die Ergebnisse können ohne grosse Korrekturen direkt auf die technischen Anlagen übertragen werden [83]. Die Dewar Methode oder genauer die Druck-Wärmestau-Messung ist in Abbildung 3-2 gezeigt.

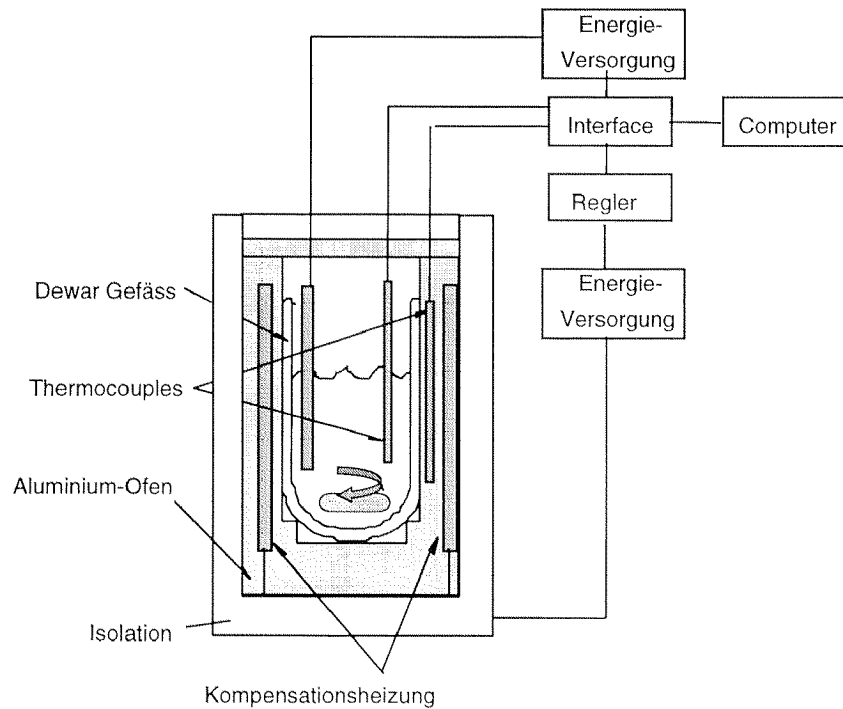


Abb. 3-2: *Experimenteller Aufbau des Druck-Wärmestauversuchs nach Grewer und Klais.*

In einem Autoklaven befindet sich ein Aluminiumblock mit Dewargefäß. Der Aluminiumblock wird mit elektrischen Heizstäben aufgeheizt und gewährleistet einen homogenen adiabatischen Schild um das Dewargefäß, wenn die Temperatur des Ofens der entsprechenden Reaktortemperatur nachgeführt wird. Der Deckel des Gefäßes ist aus Isolationsmaterial (Glasschaum). Mit Hilfe eines Magnetrührers können auch heterogene Proben untersucht werden. Die Lagertemperatur des adiabaten Druckwärmestauversuchs und die einzuwiegende Substanzmenge werden aus einem vorher durchgeführten DSC-Experiment, das die Onset-Temperatur und die Zersetzungsenergie der Substanz liefert, ermittelt. Das freie Gasvolumen im Dewar beträgt 0.5 l. Normalerweise werden bis zu 200 g Testsubstanz für einen Warmlagertest in den Dewar eingewogen. Die Lagertemperatur wird tiefer als die im DSC bestimmte Onset-Temperatur gewählt. Die Proben- und die Ofentemperatur werden gemessen und aufgezeichnet. Zunächst wird die Probe nach dem Verschließen des Autoklaven auf die Lagertemperatur T_0 aufgeheizt. Nach dem Einstellen des thermischen Gleichgewichts, wird die Ofentemperatur der Proben-temperatur nachgeführt, wenn eine Erwärmung der Probe detektiert wird. Die Temperaturnachführung erfolgt so, dass die Proben-temperatur nie mehr als 0.3 K über der Ofentemperatur liegt. Die Apparatur kann eine Selbsterwärmung von 100 mW/kg detektieren.

3.5 Auswertung der dynamischen DSC-Messung

In diesem Kapitel sollen die verschiedenen Abschätzmethoden zur Bestimmung einer sicheren Prozesstemperatur verglichen werden. Zunächst sollen die drei Methoden, die auf einer DSC-Auswertung basieren, miteinander verglichen werden. Dies sind die 100 Grad, die 50 Grad Regel und die modellbasierte Abschätzmethode von Keller et al. zur Bestimmung von $T_{0,24}$. Vergleichsbasis sind die ADT24 Werte, die für die gleiche Probenzusammensetzung aus einem adiabaten Druckwärmestauversuch gewonnen wurden. Alle Regeln, die ein DSC als Basis zur Abschätzung der $T_{0,24}$ oder zur Abschätzung von T_{exo} verwenden, benötigen die Onset-Temperatur des DSC. Zur Abschätzung der Onset-Temperatur dient ein temperaturprogrammierter DSC-Plot, wobei die Onset-Temperatur der ersten Exothermie visuell bestimmt wird. Ein typisches Beispiel, welches auch im folgenden Kapitel 3.6 exemplarisch ausgewertet wird, zeigt Abbildung 3-3.

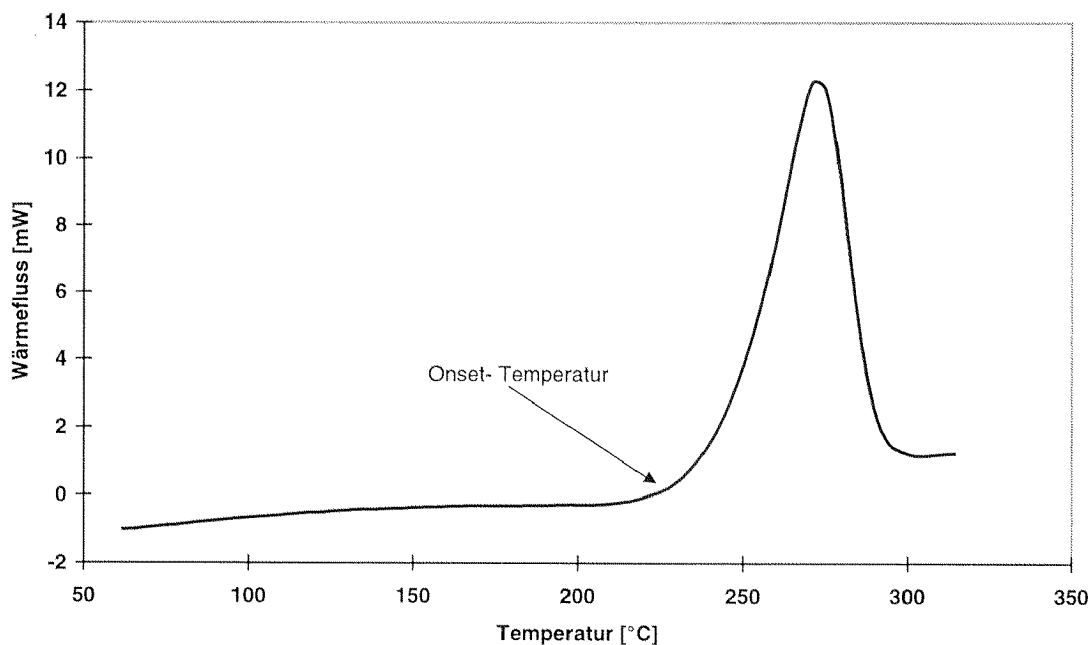


Abb. 3-3: Typische DSC-Messung einer Zersetzungsreaktion mit eingezeichneter Onset-Temperatur von 225 °C. Die Heizrate beträgt 3 °C/min Die Messung wurde bei der Hoechst AG in einem DSC-Gerät von Mettler Toledo durchgeführt. Messungen und Auswertungen der selben Probe sind auch in Abb. 3-6 bis Abb. 3-8 und Tab. 3-1 gezeigt.

Nicht alle DSC-Messungen sind allerdings so einfach zu interpretieren. Wenn verschiedene Möglichkeiten für die Lage der Basislinie bestehen, wird das Ablesen der Onset-Temperatur schwieriger. Ein Beispiel ist in Abbildung 3-4 gezeigt.

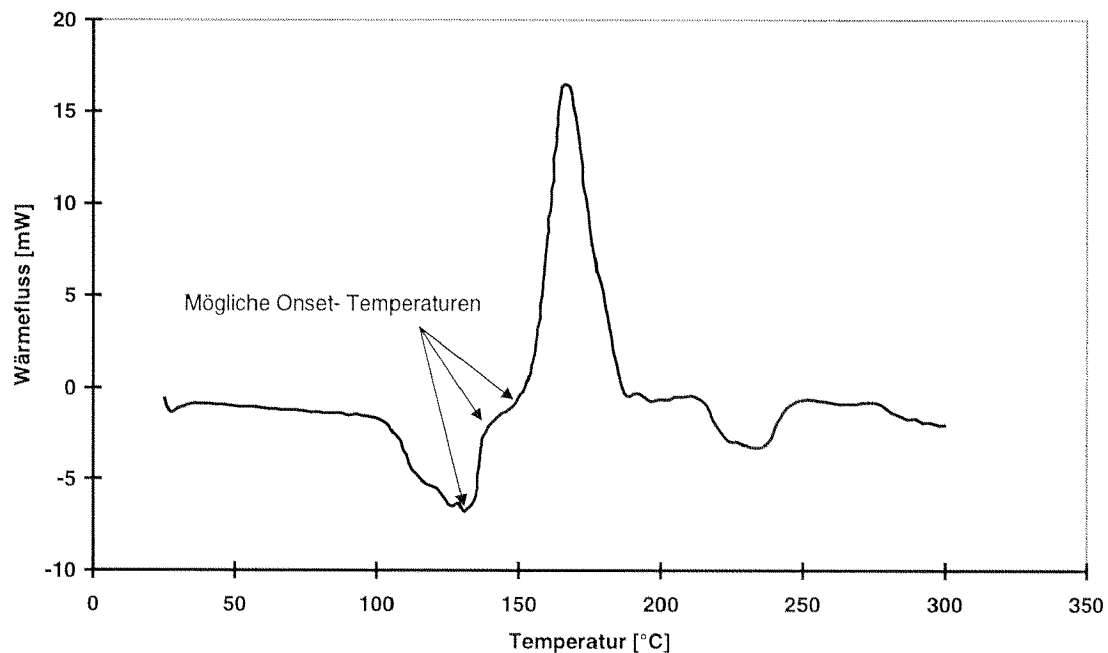


Abb. 3-4: DSC-Messung einer Zersetzungsreaktion mit vorgelagertem Schmelzvorgang. Als Onset-Temperatur wird hier 145 °C gewählt, da das Schmelzen von der Zersetzungsreaktion separiert werden kann. Ist dies nicht möglich so wählt man den frühest möglichen Onset. (Hoechst AG Frankfurt a. M.).

Beim Auftreten von endothermen Prozessen vor dem Beginn der exothermen Zersetzung ist es allgemein schwierig zu entscheiden, wann die exotherme Zersetzung startet. Beim Beispiel in Abbildung 3-4 wird als Onset-Temperatur 145 °C gewählt, weil der endotherme Prozess vom exothermen separiert werden kann. Wenn eine Unterscheidung dieser zwei Prozesse nicht möglich ist, wird immer das Minimum des endothermen Prozesses verwendet, um einen Wert für die Onset-Temperatur zu erhalten. Damit sollte die Auswertung auf der sicheren Seite sein [83]. Ein weiterer Problemfall sind DSC-Messungen wie sie Abbildung 3-5 zeigt.

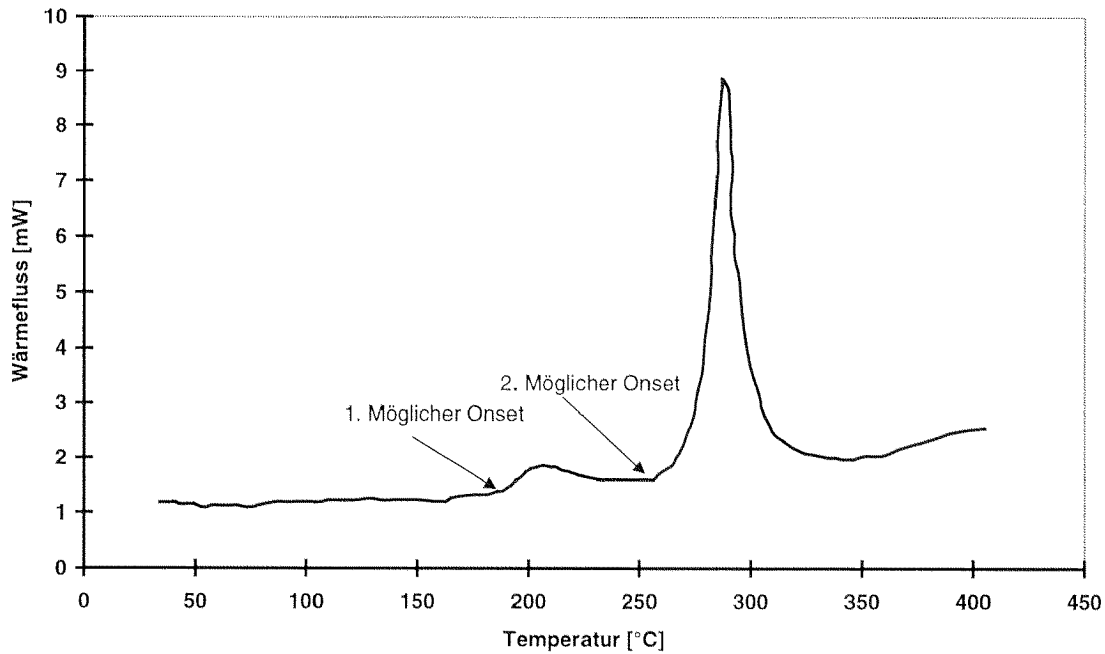


Abb. 3-5: DSC-Messung einer Zersetzungsreaktion mit vorgelagerter Exothermie mit geringer Leistung. (Hoechst AG Frankfurt a. M.).

Sie besitzen eine Exothermie mit geringer Leistung vor der eigentlichen Zersetzungsreaktion. In den Auswertungen des DSC musste oft der Onset der eigentlichen Zersetzungsreaktion gewählt werden, da die Wärmeproduktion der ersten Exothermie zu gering ist, um die Testsubstanz im Druckwärmestauversuch bis zu einer Temperatur aufzuheizen, bei der die Wärmeproduktion der Hauptzersetzungsreaktion die Probe weiter aufheizt. Die Druck-Wärmestauversuche mussten dann bei einer Temperatur zwischen den beiden Onset-Temperaturen durchgeführt werden.

3.6 Auswertung der Druck-Wärmestauung

In diesem Kapitel wird die Methode vorgestellt, wie bei Aventis die *ADT24* Werte bestimmt werden. Nach einer kurzen Zusammenfassung der Auswertemethode erfolgt die ausführlichere Darstellung anhand eines Beispiels.

Der erste Schritt besteht darin eine DSC-Messung durchzuführen, um zu entscheiden welche Substanzmenge und welche Lagertemperatur für das anschließende adiabate

Experiment gewählt werden soll. Die Substanzmenge wird mit Hilfe der Zersetzungsenergie und die Lagertemperatur mit Hilfe der Onset-Temperatur der DSC-Messung festgelegt. Der nächste Schritt besteht darin, die adiabatischen Druckprofile sowie die Temperaturverläufe des Ofens und der Probe zu messen. Nach dem Experiment werden die logarithmierten Temperatur- und Druckerhöhungs-geschwindigkeiten gegen die inverse Temperatur aufgetragen (siehe Seite 43), um Informationen darüber zu erhalten, welche Reaktionsgeschwindigkeit und welche Gasproduktionsrate bei einer gewissen Temperatur zu erwarten sind. Im letzten Schritt wird das Experiment auf eine Temperatur extrapoliert, bei der TMR_{ad} 24 Stunden entspricht. Das ist die schon erwähnte ADT_{24} , bestimmt mit Hilfe einer adiabaten Messung. Auf eine Auswertung des Drucks wird im folgenden Beispiel verzichtet, da sie nicht benötigt wird, um die ADT_{24} zu bestimmen.

Um die eben beschriebene Vorgehensweise zu verdeutlichen, wird ein Beispiel gewählt, welches nun im Detail erläutert wird. Zum besseren Verständnis dienen die Abbildungen 3-3, 3-6 bis 3-9 und Tabelle 3-1. Die DSC-Messung für die Beispielauswertung ist in Abbildung 3-3 gezeigt. Die entsprechende adiabate Messung mit ihren Temperatur- und Druckverläufen wird in Abbildung 3-6 dargestellt.

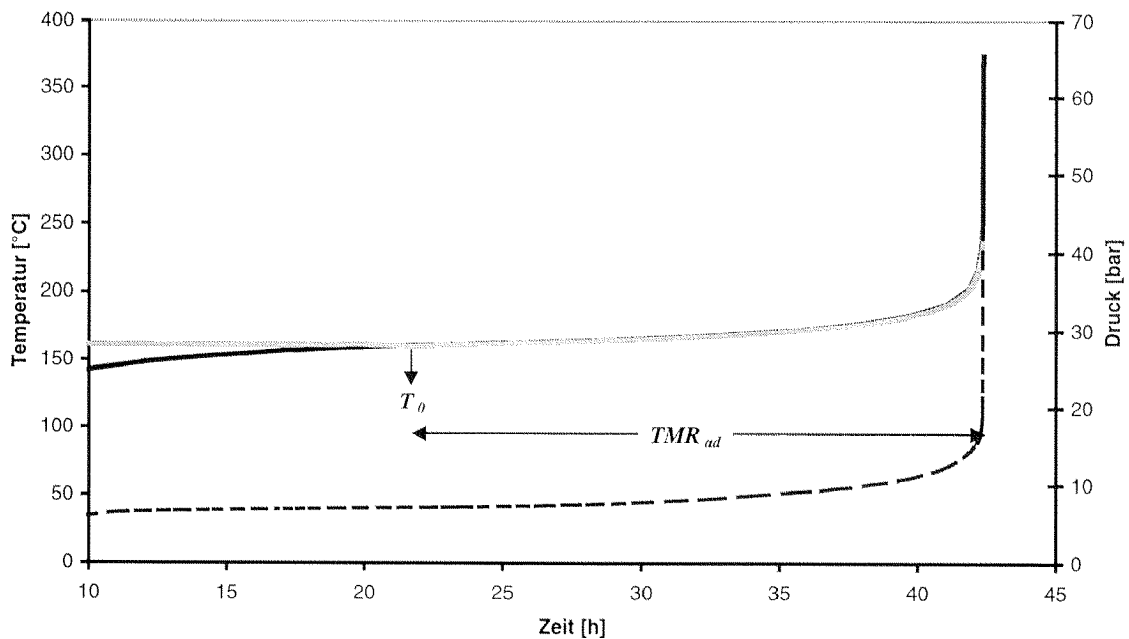


Abb. 3-6: Typisches Druck-Wärmestauexperiment bei einer Lagertemperatur von 161 °C. (Hoechst AG Frankfurt a. M.). Helle Linie: Ofentemperatur; dunkle Linie: Reaktortemperatur; gestrichelte Linie: Druck. Diese Messung gehört zur selben Substanz wie das DSC-Experiment aus Abb. 3-3.

Die Probe erreicht die Ofentemperatur sehr langsam aufgrund der guten Isolation des Dewars. Diese Anfangstemperatur des adiabaten Experimentes wird Lagertemperatur T_o genannt. In diesem Beispiel beträgt sie 161 °C. Die Zeitspanne vom Erreichen der Ofentemperatur bis zum Runaway wird Induktionszeit, oder Time to Maximum Rate TMR_{ad} genannt. Da in der Aufheizphase schon Reaktionen ablaufen können, ist diese TMR_{ad} nur eine Annäherung an die wahren Wert, somit zu kurz und auch auf der sicheren Seite. Die Induktionszeit sollte gross genug sein, um eine adiabate Kinetik verfolgen zu können und zwischen 10 und 40 Stunden betragen. Dies ist notwendig, da die Extrapolation verlässlicher wird, wenn die Regression über eine längere Zeitperiode durchgeführt werden kann. Ist die adiabate Induktionszeit zu lang, besteht die Möglichkeit, dass die Probe von ungewollten Heizpulsen der Regelung sehr langsam aufgeheizt wird [83].

Zur Auswertung der adiabaten Messungen wird, wie Abbildung 3-7 zeigt, die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit dT/dt logarithmisch gegen die inverse Temperatur in einem Arrhenius Diagramm nach Gleichung 3-10 aufgetragen [83].

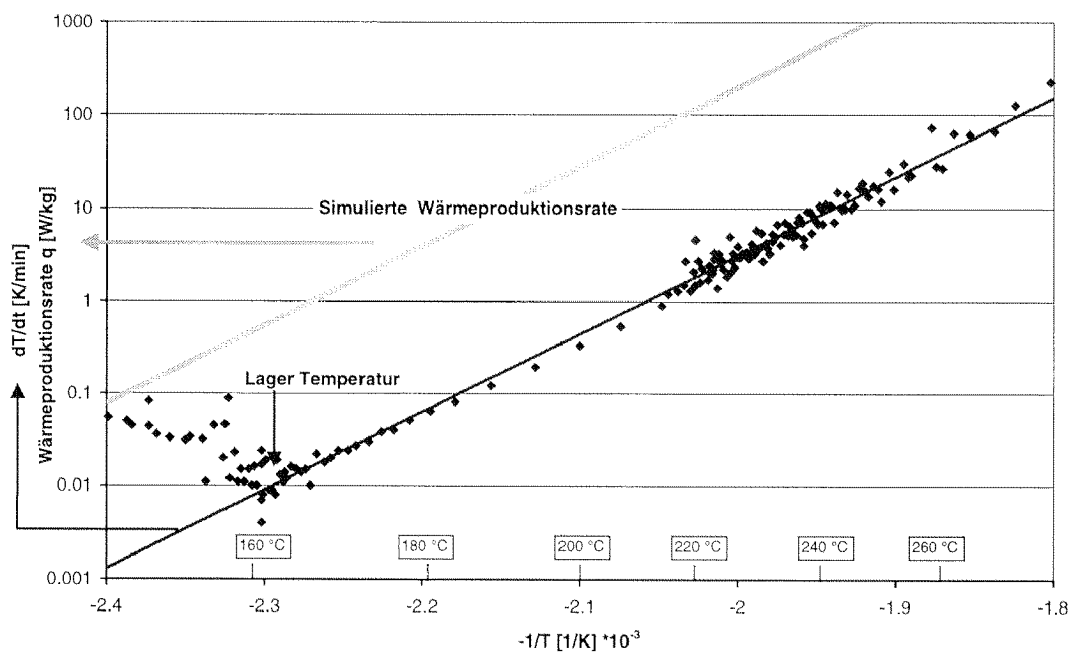


Abb. 3-7: Auswertung des Druckwärmestauversuchs aus Abb. 3-6. Die dunklen Punkte markieren die Messpunkte der logarithmierten Temperaturanstiegsgeschwindigkeit aufgetragen gegen die inverse Temperatur. Die dunkle Linie repräsentiert die lineare Anpassung eines Geschwindigkeitsgesetzes nullter Ordnung an die Messpunkte. Die helle Linie entspricht der simulierten spezifischen Wärmeproduktionsrate nach einem Modell nullter Ordnung.

$$\ln \frac{dT}{dt} = k'_0 - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (3-10)$$

Eine Herleitung der Gleichung 3-10 findet sich im Buch „Thermal Hazards of Chemical Reactions“ von Theodor Grewer [29].

Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 3-7 eine Celsius Scala eingefügt. Die geringste Selbsterwärmungsrate kann bei der Lagertemperatur von 161 °C beobachtet werden, da dort nahezu thermisches Gleichgewicht herrscht. Bis zu dieser Lagertemperatur wird die Probe noch aufgeheizt, wodurch der Wert von dT/dt grösser als bei der Lagertemperatur T_0 ist. Die Messung ist vertrauenswürdig und Extrapolationen sind erlaubt, wenn sich das Verhalten zwischen $\ln dT/dt$ und $1/T$ mit einem Modell nullter (linearer Anstieg der Temperaturanstiegsgeschwindigkeit in Abbildung 3.7) oder erster Ordnung (Abnahme der Geschwindigkeit bei hohen Umsätzen) beschreiben lässt. Im Beispiel in Abbildung 3-7 zeigt die Messung zwischen 161 und 280 °C eine lineare Abhängigkeit der logarithmischen Temperaturanstiegsrate gegen die inverse Temperatur. Ein Modell nullter Ordnung wird deshalb an den linearen Teil dieser Abbildung angepasst. Dieses kinetische Modell ist auf der sicheren Seite, da die Reaktionsgeschwindigkeit sich bei hohen Umsätzen nicht verlangsamt.

Es ist auch möglich ein Modell erster Ordnung an die Daten anzupassen. Dieses ist dann gut geeignet, wenn die Selbsterwärmungsrate bei hohen Umsätzen oder Temperaturen wieder abnimmt (kein lineares Verhalten wie im gezeigten Beispiel).

Aus der Geradensteigung erhält man einen Wert für die Aktivierungsenergie (siehe auch Tabelle 3-1). Mit den bis jetzt aufgetragenen Daten kann eine Simulation der Wärmeproduktion $q(t)$ durchgeführt werden, indem man die Temperaturanstiegsrate aus Abbildung 3-7 mit der korrigierten spezifischen Wärmekapazität multipliziert.

$$\frac{dT}{dt} \cdot c_{p,korr} = q(t) \quad (3-11)$$

Die korrigierte spezifische Wärmekapazität wird berechnet indem man die aus Abkühlungskurven ermittelte Dewar Korrektur $Dewar_{korr}$ [$J K^{-1}$] berücksichtigt.

$$c_{p,korr} = \left(\frac{Dewar_{korr} + c_{p,Probe} \cdot m}{m} \right) \quad (3-12)$$

Der Betrag von $Dewar_{korrr.}$ wurde in vorgehenden Abkühlungskurven bestimmt und ist für jeden der verwendeten Dewars konstant. Die Wärmekapazität $c_{p,Probe}$ der Reaktionsmasse m [kg] wird als $1700 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angenommen [83].

Wichtig ist, dass der Auswertungsschritt gemäss Abbildung 3-7 hauptsächlich dem Verständnis des ablaufenden Zersetzungsprozesses, der Berechnung von Druckanstiegsraten bei bestimmten Temperaturen sowie der Simulation von Wärmeproduktionsraten dient. Die Abschätzung der ADT24 findet nicht mit Hilfe dieser Auftragung statt, sondern diese Auftragung, die Simulation und die erhaltene Aktivierungsenergie dienen hauptsächlich zur Kontrolle des nächsten Auswertungsschrittes.

Nach der oben beschriebenen Prozedur, ist die Konsistenz der Messung gezeigt. Die Daten können zur Extrapolation auf ein TMR_{ad} verwendet werden, da sie sich mit einem Modell nullter oder erster Ordnung beschreiben lassen, wobei sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach Arrhenius verhält. Nun ist es möglich die Induktionszeit bis zum Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit auf andere Anfangstemperaturen T_0 zu extrapolieren. Dies wird in Abbildung 3-8 gezeigt.

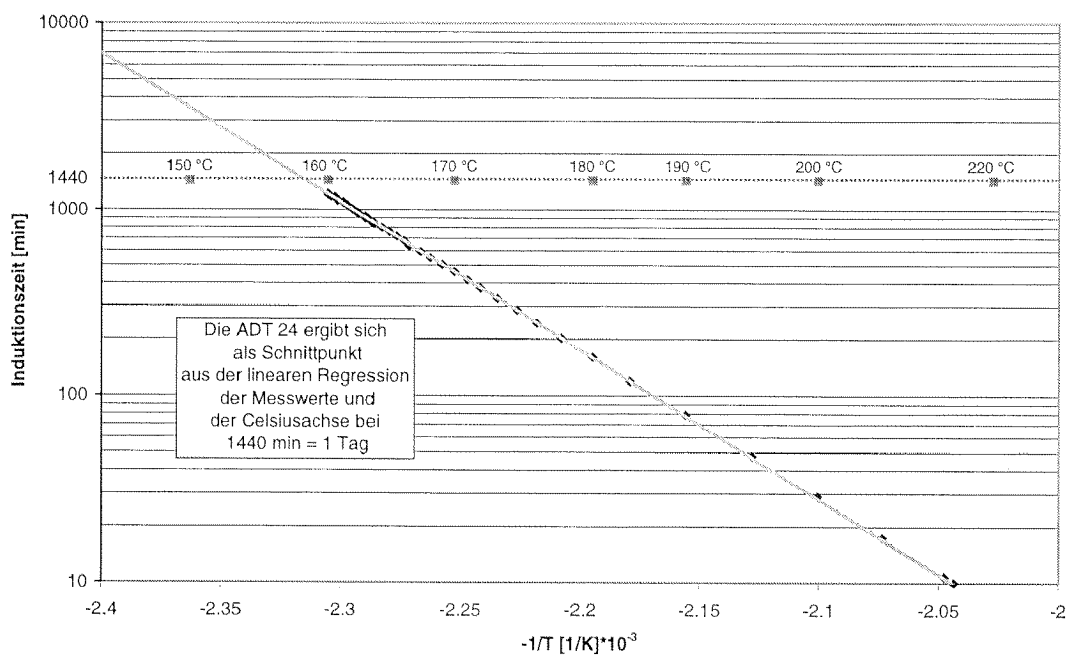


Abb. 3-8: Bestimmung der ADT24 aus den Messdaten des in Abb. 3.6 gezeigten Beispiels.

Die adiabate Zersetzungstemperatur ADT_{24} wird dadurch bestimmt, dass man den Logarithmus der Induktionszeit gegen die inverse Temperatur aufträgt. Die Messpunkte können durch eine Gerade beschrieben werden, da die Induktionszeit eine kinetische Grösse ist und ihre Temperaturabhängigkeit mit dem Ansatz von Arrhenius beschrieben werden kann [29].

$$TMR_{ad} \propto \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3-13)$$

Die resultierende Geradensteigung ist E_a/R . Die Anfangsbedingungen, die zur Auftragung in Abbildung 3-8 verwendet werden, sind diejenige Temperatur und diejenige Zeit bis zum Runaway bei der sich Proben- und Ofentemperatur entsprechen. Danach wird jede höhere Temperatur mit der korrespondierenden kürzeren Zeit bis zum Runaway aufgetragen. Wenn eine lineare Abhängigkeit der Messpunkte vorliegt, kann eine lineare Regression durchgeführt werden. Im Beispiel ist die lineare Abhängigkeit zwischen 160 und 215 °C vorhanden. Der Schnittpunkt zwischen einer Regressionsgeraden durch die Messpunkte und einer Linie die eine Induktionszeit von 24 h = 1440 min repräsentiert, zeigt die ADT_{24} an. Im gezeigten Beispiel in Abbildung 3-8 ist der Schnittpunkt der extrapolierten Messpunkte und der Induktionszeit von 1440 min (24 h) bei einer Temperatur von 158 °C zu finden. Auch bei der Auftragung der logarithmierten Induktionszeit gegen die inverse Temperatur erhält man die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Ausgleichsgeraden.

An dieser Stelle kann noch einmal überprüft werden, ob das gewählte Modell zur Simulation der Wärmeproduktionsrate (nullter oder erster Ordnung) vertrauenswürdig ist: Ist die Modellvorstellung richtig, so liefert auch eine Auftragung der logarithmierten Induktionszeit gegen die inverse Temperatur gemäss Abbildung 3-8 eine Aktivierungsenergie, deren Grössenordnung derjenigen entsprechen sollte, die zuvor aus der Auswertung der Temperaturanstiegsrate gemäss Abbildung 3-7 erhalten wurde.

Alle Ergebnisse des gewählten Beispiels, welche aus der DSC und der adiabaten Auswertung entnommen werden konnten, sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Vergleicht man nun die beiden Aktivierungsenergien, die aus den beiden unterschiedlichen Auftragungen erhalten werden, so stellt man fest, dass sie ähnlich

gross sind. Aus der Temperaturanstiegsgeschwindigkeit wird eine Aktivierungsenergie von 163 kJ/mol erhalten, während die Auswertung der Induktionszeit einen Wert von 153 kJ/mol liefert.

Tab. 3-1: Darstellung der Ergebnisse, die aus dem Beispiel erhalten werden (siehe Abb. 3-3 und Abb. 3-6 bis Abb. 3-8).

Experimentelle Daten		Kinetische Daten (Abbildung 3-7)	
Probenmenge	0.07 kg	Reaktion nullter Ordnung (Bereich für Regression)	170 - 280 °C
Lagertemperatur	161.0 °C	Aktivierungsenergie E_a (0 th)	163 kJ/mol
Induktionszeit	20 h	Präexponentieller Faktor k_0 (0 th)	3E+17 1/min
Max. Temperatur	374 °C	Aus der Simulation der Wärmeprduktionsrate bestimmte Werte (Abbildung 3-7)	
Adiabater Temperatur Anstieg	213 K	0.1 W/kg bei einer Temperatur von:	146 °C
Max. Druck	17 bar	0.5 W/kg bei einer Temperatur von:	161 °C
Gas Produktion	8.7 l bei Raum Temp. 124 l/kg Substanz	Aus der Extrapolation der Induktionszeit bestimmte Werte (Abbildung 3-8)	
Freies Gas Volumen im Autoklaven	0.5 l	Aktivierungsenergie	153 kJ/mol
Angenommene spezifische Wärmekapazität der Probe	1.700 kJ/kg/K	ADT 24	159 °C
Korrigierte spezifische Wärmekapazität	3.843 kJ/kg/K		

An dieser Stelle sollte noch einmal erwähnt werden, dass die Bestimmung einer *ADT24* nur dann erlaubt ist, wenn die vorherigen Untersuchungen durchgeführt werden konnten (Simulation der adiabaten Temperaturanstiegsgeschwindigkeit nach einem kinetischen Modell) und wenn die adiabate Induktionszeit in der Grössenordnung von einem Tag liegt, oder zumindest grösser als 600 min ist, damit

genügend Daten für eine Beobachtung der adiabaten Kinetik und deren Extrapolation zur Verfügung stehen [83].

3.7 Überprüfung der 100 °C Regel und der modellbasierten Abschätzmethode anhand der ermittelten *ADT24* Werte.

Die in den beiden vorherigen Kapiteln 3.5 und 3.6 an einem Beispiel beschriebene Auswertung wurde an 180 Datensätzen vorgenommen. Alle Datensätze bestanden aus Druck-Wärmestaumessungen mit den entsprechenden DSC-Messungen. Um die Ergebnisse zu vergleichen, wurden die *ADT24* Werte, die aus den Druck-Wärmestaumessungen bestimmt wurden, gegen die Onset-Temperaturen aufgetragen, die man visuell aus den DSC-Messungen erhält. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-9 gezeigt. Die üblichen Regeln zur Abschätzung von sicheren Temperaturen sind als Geradengleichungen eingezeichnet. Als Vergleichsbasis dient die *ADT24*. Welche Ergebnisse T_{exo} als Vergleichsbasis liefern würde, wird in der Diskussion im Kapitel 3.8.1 diskutiert.

Die Daten entstammen zwei verschiedenen Datensätzen. Der eine enthält Reinstoffdaten, die von Grever und Klais in den achtziger Jahren vermessen wurden [28] (weisse Rauten). Der andere Datensatz beinhaltet Messungen von Reaktionsmischungen und Kolonnensümpfen der Hoechst AG aus den Jahren 1994 bis 1997 (schwarze Rauten).

In der Abbildung 3-9 sind drei Geraden zu sehen. Diese entsprechen den Geradengleichungen folgender Schätzmethode für sichere Prozesstemperaturen:

1. Die modellbasierte Abschätzmethode nach Keller et al.[80]:

$$T_{o,24} [K] = 0.65 T_{onset} [K] + 50 \quad (3-5)$$

2. 100 Grad Regel, die nun in der folgenden Weise formuliert wird (T_{exo} wird bewusst nicht verwendet, da T_{exo} für eine sicher Prozesstemperatur stehen soll):

$$T_{100} [K] = T_{onset} [K] - 100 \quad (3-14)$$

3. 50 Grad Regel, die wie folgt definiert wird:

$$T_{50} [K] = T_{onset} [K] - 50 \quad (3-15)$$

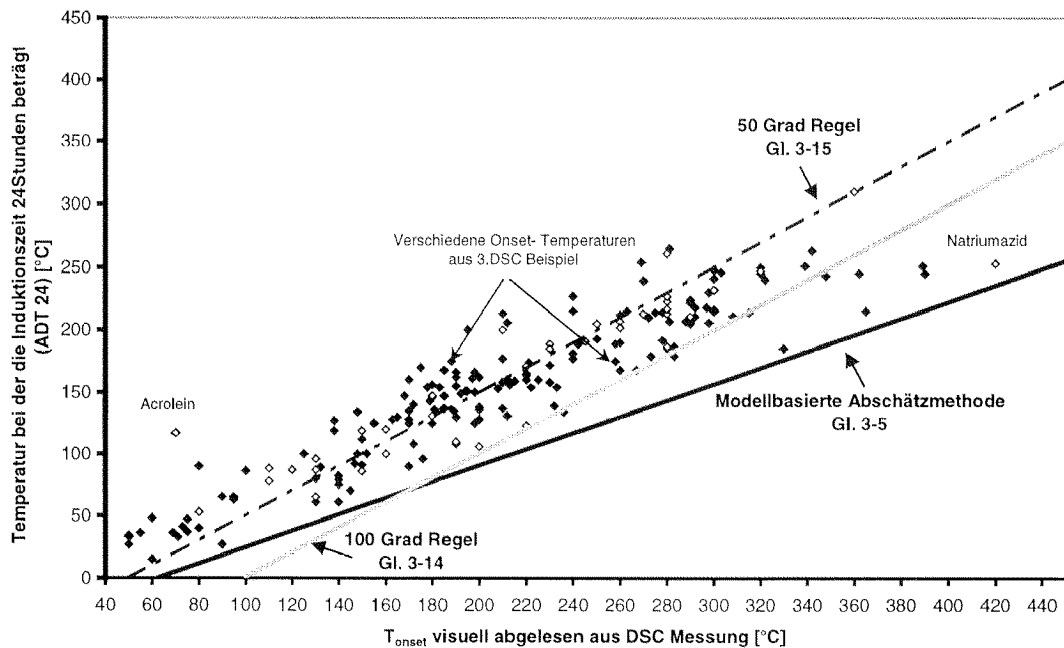


Abbildung 3-9: Gegenüberstellung von ADT24-Temperaturen und DSC-Onset-Temperaturen. Die Schätzmethode, die von DSC-Messungen ausgehend sichere Prozesstemperaturen liefern sollen, sind als Geradengleichungen (Gl. 3-5, Gl. 3-14, Gl. 3-15) eingezeichnet. Die Vorhersage einer adiabaten Zersetzungstemperatur aus der DSC-Onset-Temperatur mit einer bestimmten Regel gilt als sicher, wenn sämtliche Punkte über der entsprechenden Geraden liegen. Die Messungen von Reinstoffen wurden von Grever und Klais in den achtziger Jahren [28] (weisse Rauten) durchgeführt. Messungen von Reaktionsmischungen und Kolonnensümpfen der Hoechst AG stammen aus den Jahren 1994 bis 1997 (schwarze Rauten).

Aus der Abbildung 3.9 lässt sich erkennen wo geschätzte adiabate Zersetzungstemperaturen liegen würden, wenn man zu deren Abschätzung die DSC-Onset-Temperatur und einen der in Gleichungen (3-5), (3-14) und (3-15) definierten funktionellen Zusammenhänge verwendet. Die Gerade, welche die Ergebnisse aus der modellbasierten Abschätzmethode repräsentiert (Gl. 3-5), weist eine geringere Steigung auf als die beiden anderen parallelen Geraden (Gl. 3-14, Gl. 3-15), wodurch sie besonders bei Onset-Temperaturen über 170 °C sicherere Vorhersagen liefert als die 100 °C Regel. Bei niedrigeren Temperaturen ist die 100 Grad Regel sicherer als die modellbasierte Auswertemethode. Um bei einer Abschätzung der $T_{0,24}$ auf der sicheren Seite zu liegen, sollten die gemessenen adiabaten Induktionszeiten (ADT_{24}) immer grösser sein als die abgeschätzten Werte, also über der jeweiligen Geraden liegen. Abbildung 3-14 zeigt aber, dass die 100 Grad Regel nicht in allen Fällen eine konservative Vorhersage der ADT_{24} garantiert. Acht Proben liegen unter der Linie

welche die 100 Grad Regel repräsentiert. Weiterhin befinden viele Punkte sehr nahe an dieser Geraden, speziell bei höheren Temperaturen. Die modelbasierte Abschätzmethode hingegen, liefert ohne Ausnahme konservative Werte ($T_{o,24}$) für die zu erwartenden $ADT24$. Die 50 Grad Regel kann wegen der vielen Unterschreitungen als nicht brauchbar angesehen werden und wird in den folgenden Diskussionen nicht weiter beachtet.

3.8 Diskussion

3.8.1 Sind die Bestimmungsmethoden für T_{exo} vergleichbar?

Die in Abbildung 3-9 dargestellte Gegenüberstellung von Abschätzmethode welche auf DSC-Messungen beruhen zeigt, dass die dort vorgeschlagene 100 Grad Regel bei einigen Proben nicht zur Vorhersage von sicheren Prozesstemperaturen geeignet ist.

Die Auftragung und der direkte Vergleich von $ADT24$ (Wärmestauexperiment) und $T_{o,24}$ (DSC) in Abbildung 3-9 sollten zeigen, wie gross Unterschiede zwischen den beiden Methoden bei der Vorhersage einer Temperatur, bei der der Runaway in 24 h stattfindet, sind. Der grundlegende Unterschied zwischen beiden Methoden ist die Tatsache, dass die eine Temperatur aus adiabaten und die andere aus DSC-Messungen gewonnen wurde. Die $ADT24$ geht aus einer Extrapolation des durchgeführten Wärmestauversuchs hervor, während die $T_{o,24}$ aus einer Abschätzmethode resultiert.

Die in einigen Fällen nicht konservative Temperaturvorhersage wird noch deutlicher, wenn die 100 Grad Regel und die modelbasierte Abschätzmethode von Keller et al. auf Basis der T_{exo} verglichen werden.

Möchte man allerdings die $ADT24$ mit der hundert Grad Regel auf der Basis der T_{exo} vergleichen, so ergibt sich erst nach Abzug von 10 Grad eine Vergleichsbasis (siehe Gleichungen 3-1 und 3-2 in Kapitel 3.1).

$$ADT24 [^{\circ}\text{C}] - 10 = T_{onset} [^{\circ}\text{C}] - 100 \quad (3-16)$$

Dies würde bedeuten, dass die Gerade welche die 100 Grad Regel in Abbildung 3-9 repräsentiert noch einmal um 10 °C nach oben verschoben werden müsste. Dadurch würden noch viel mehr Punkte in einen kritischen unsicheren Bereich wandern. Um

dies zu verdeutlichen wird in Abbildung 3-10 eine Auftragung der 100 Grad Regel gegen die ADT_{24} auf der Basis von T_{exo} gezeigt.

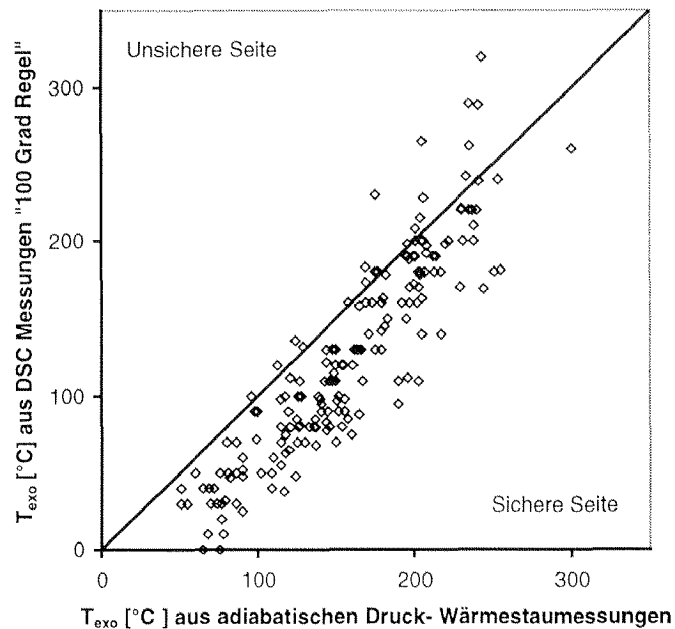


Abb. 3-10: Vergleich von Methoden zur Bestimmung von T_{exo} . Y-Achse: 100 Grad Regel. X-Achse: Adiabatischen Messungen ($ADT_{24} - 10$). (Quelle: Hoechst AG Frankfurt a. M).

Es liegen nun sehr viel mehr Messpunkte auf der unsicheren Seite. Die Abschätzmethode aus DSC-Messungen (100 Grad Regel) schlägt folglich sehr oft zu hohe Temperaturen vor. Daraus ist folgender Schluss zu ziehen:

Die jetzige Einteilung der Kriterien zu einer Bestimmung von T_{exo} muss noch einmal neu überarbeitet werden, da die Bedingungen $ADT_{24} - 10$ und $T_{onset} - 100$ in einigen Fällen nicht übereinstimmen und zu anderen Ergebnissen führen.

Die Lage der Ausgleichsgeraden für die modelbasierten Abschätzmethode aus Abbildung 3-9 wird hingegen nicht verändert, da ADT_{24} und $T_{o,24}$ die selbe Temperatur beschreiben, nämlich eine Temperatur bei der die adiabate Induktionszeit grösser als 24 Stunden sein soll.

In der Abbildung 3-11 werden noch einmal die aus dynamischen DSC-Messungen mit Hilfe der modelbasierten Abschätzmethode erhaltenen Temperaturen ($T_{o,24}$) im Vergleich zu den experimentell bestimmten ADT_{24} Temperaturen gezeigt. Die schwarze durchgezogene Linie zeigt die Bedingung $T_{o,24} = ADT_{24}$ an. Dies entspricht der Auftragung in Abbildung 3-9. Die unterbrochene Linie repräsentiert die

Bedingung $T_{0,24} = ADT24-10$, welche der Definition von T_{exo} aus der TAA entsprechen würde.

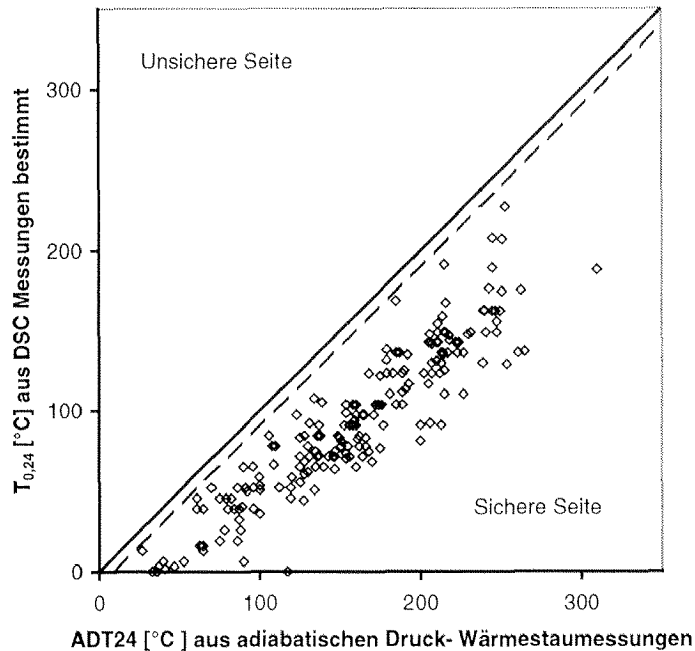


Abb. 3-11: Direkter Vergleich der modellbasierten Abschätzungsmethode nach Keller et al. mit den adiabatisch bestimmten ADT24 Temperaturen (durchgezogene Linie). Die Bedingung $T_{0,24}=ADT24-10$ ist auch eingezeichnet (unterbrochene Linie). Die Messpunkte müssen immer auf der sicheren Seite liegen. (Quelle: Hoechst AG Frankfurt a. M.).

Die von A. Keller vorgeschlagene Methode einer Abschätzung der ADT24 ($T_{0,24}$) liefert in allen untersuchten Fällen eine sichere Abschätzung. Da die experimentellen Werte aus der adiabaten Messung immer kleiner sind als die der Abschätzungsmethode, liegen sie auf der sicheren Seite. Nach einer Mitteilung von O. Klais [84] sind bis Mai 2000 noch keine Ausnahmen für diese Regel aufgetaucht. Aus diesem Grund kann die modellbasierte Abschätzungsmethode bis jetzt als sicher angesehen werden, jedenfalls so lange keine Ausnahmen auftreten.

Wie man dieses Ergebnis in Beziehung zu der T_{exo} bringt, bleibt noch offen. Man könnte sie als gleichwertig zur Bedingung ADT24-10 °C betrachten (unterbrochene Linie in Abbildung 3-11) oder man könnte auch noch von $T_{0,24}$ weitere 10 °C abziehen, um wirklich die gleichen Sicherheitsabstände wie in Abbildung 3-11 und 3-9 zwischen Faustregel und ADT24 zu garantieren. Die Abstände zur durchgezogenen Linie sind dann weiterhin die gleichen. Eine wichtige Überlegung ist sicherlich auch, dass eine Abschätzungsmethode wie die modellbasierte Methode von Keller et al. nicht übermäßig konservative Sicherheitsabstände besitzen sollte, sondern einen

realistischen Sicherheitsabstand zu den mit der 100 Grad Regel nicht richtig erfassten Proben aufweist. Dies ist bei der modellbasierten Abschätzmethode zur Zeit der Fall.

Wichtig bleibt das Kriterium, dass in Zweifelsfällen die frühest mögliche Onset-Temperatur zur Abschätzung verwendet werden sollte.

Bei einer neuen Einteilung der Kriterien für T_{exo} müsste auch die in der TAA 95 erwähnte kritische Wärmeproduktionsrate $T_{q=0.1\text{W/kg}}$ in Gleichung 3-3, ab der es im adiabaten Fall zum Runaway kommen kann, an die eben diskutierten Werte angeglichen werden.

$$T_{q=0.1\text{W/kg}} [\text{°C}] - 10 = T_{exo} [\text{°C}] \quad (3-3)$$

Die Grösse $T_{q=0.1\text{W/kg}}$ beschreibt diejenige Temperatur, bei der die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit in einem adiabaten Kessel 0.1 W/kg beträgt. Zehn Grad unter der $T_{q=0.1\text{W/kg}}$ und der *ADT24* sollte nach der TAA 95 die sichere Arbeitstemperatur T_{exo} liegen. Demnach müsste die *ADT24* der Temperatur $T_{q=0.1\text{W/kg}}$ entsprechen.

Um dies zu prüfen wird die Auswertung aus Kapitel 3.6 herangezogen. Mit der Gleichung 3-11 im Kapitel 3.6 auf Seite 44 ist eine Simulation der spezifischen Wärmeproduktionsleistung möglich (siehe Abbildung 3-7). Mit Hilfe der Auftragung kann zu einer Temperatur extrapoliert werden, bei der die spezifische Wärmeproduktionsleistung 0.1 W/kg betragen würde. Im Beispiel in Abbildung 3-7 werden 0.1 W/kg bei einer Temperatur von 146°C freigesetzt. Die Ergebnisse der Extrapolationen sind als schwarze Rauten in Abbildung 3-12 eingezeichnet.

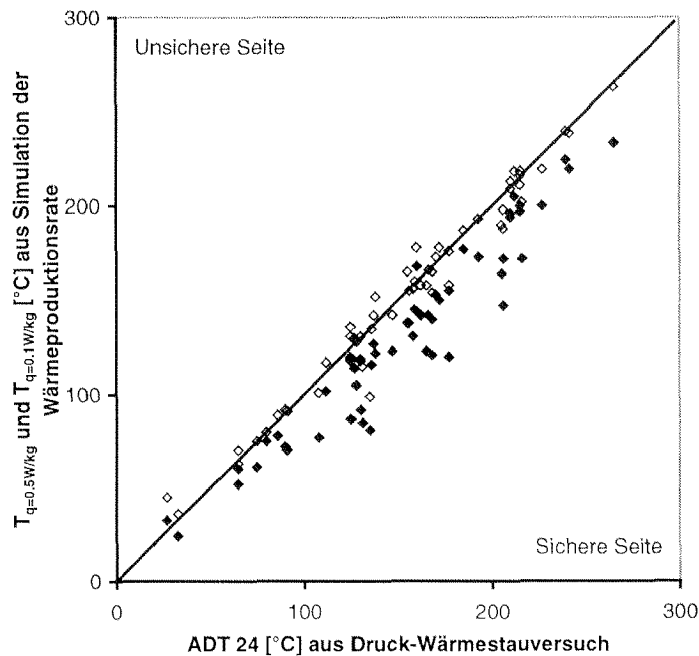


Abb. 3-12: Vergleich der beiden Temperaturen mit den kritischen Wärmeproduktionsleistungen von 0.1 W/kg (schwarze Rauten) und 0.5 W/kg (weisse Rauten). (Quelle: Hoechst AG Frankfurt a. M.).

Das richtige Ergebnis müsste auf der diagonalen Geraden liegen. Die schwarzen Rauten die einer Wärmeproduktionsrate von 0.1 W/kg entsprechen, liegen allerdings im Mittel etwas zu tief. Dies bedeutet, dass diese Wärmeproduktionsrate auf der konservativen Seite ist, denn die ist geringer als diejenige die man bräuchte um in einen Runaway in 24 h hineinzugeraten.

Mit den Simulationen konnte gezeigt werden, dass eine Wärmeproduktionsrate von 0.5 W/kg eine bessere Übereinstimmung der entsprechenden Temperatur mit der im Druck-Wärmestauversuch bestimmten ADT24 liefert. Die Temperaturen die einer Wärmeproduktionsrate von 0.5 W/kg entsprechen sind mit weissen Rauten gekennzeichnet. Danach würde die Temperatur $T_{\dot{q}=0.5\text{W/kg}}$ etwa der ADT24 entsprechen.

Im Beispiel in Abbildung 3-7 werden die 0.5 W/kg bei einer Temperatur von 161 °C freigesetzt, das entspricht ungefähr der ADT24 für diesen Versuch von 159 °C (Siehe Tabelle 3-1).

Die Aussage $T_{exo} = T_{\dot{q}=0.1\text{W/kg}} [\text{°C}] - 10$ ist somit nicht bedenklich wie die 100°C Regel, weil sie zur sicheren Seite hin abweicht. Um eine bessere Übereinstimmung innerhalb der TAA Regeln für T_{exo} zu erhalten, wäre eine genauere Untersuchung dieses

Sachverhaltes nötig. Für die experimentelle Untersuchung mit dem Druck-Wärmestauversuch könnte die Entsprechung zur *ADT24* durch $T_{\dot{q}=0.5\text{W/kg}}$ gegeben sein.

Zusammenfassend kann man sagen, dass obwohl in der TAA schon angesprochen wird, dass die Bestimmung von T_{exo} mit verschiedenen Methoden zu verschiedenen Ergebnissen führen kann, die Ergebnisunterschiede auf keinen Fall zu einer zu hohen erlaubten Prozesstemperatur T_{exo} führen dürfen, bei der ein Runaway schneller eintritt als erwartet. Diese Gefahr ist aber bei der 100 Grad Regel gegeben, weshalb sie in Frage gestellt werden muss. Die modellbasierte Abschätzmethode nach Keller et al. [80] scheint dagegen bis jetzt keine Ausnahmen zu besitzen.

3.8.2 Spezielle Messungen und Korrelationen

In Abbildung 3-9 müssen einige bemerkenswerte Messpunkte diskutiert werden. Einer ist Acrolein, welches von Grewer und Klais vermessen wurde. In diesem speziellen Fall liegt die Onset-Temperatur bei 70°C, während die Probe 24 h bei 110°C gelagert werden kann, ohne dass es zu einem Runaway kommt.

Ein weiterer interessanter Punkt ist Natrium-Azid, mit einer Onset-Temperatur von 420°C. Es ist bemerkenswert, dass für diese Substanz, mit der höchsten Onset-Temperatur von allen untersuchten Proben, die weit entfernt von dem durch die 100 Grad Regel als sicher beurteilten Bereich erscheint, noch eine sichere Vorhersage der *ADT24* mit Hilfe der modellbasierte Abschätzungsmethode möglich ist.

Die anderen Punkte, die nicht die 100 Grad Regel erfüllen sind grösstenteils Reaktionsrückstände oder Destillationssümpfe von Chlor-Anilinen. Dies deutet auf eine Beziehung zwischen Onset-Temperatur und Molekülstruktur hin. Es wurde deshalb versucht eine Korrelation zwischen Struktur und *ADT24* aufzuzeigen. Dies gelang aber nicht. Die Onset-Temperatur, bzw. die *ADT24* Werte liessen sich nicht mit besonderen Strukturmerkmalen von Molekülen oder funktionellen Gruppen in Zusammenhang bringen.

Um zu zeigen welche Auswirkung eine falsche Wahl der Onset-Temperatur auf die Lage einer Substanz in Bezug auf die Schätzmethode hat, wird als Beispiel noch einmal das DSC-Experiment in Abbildung 3-5 herangezogen, welches eine kleine

Exothermie vor der Hauptzersetzungsreaktion aufweist. Die Lage der möglichen Onset-Temperaturen ist in Abbildung 3-9 gezeigt. Bei der Verwendung des ersten möglichen Onsets erscheint der Messpunkt weiter entfernt von denjenigen Geraden, welche die Abschätzmethoden repräsentieren, wodurch die Abschätzung sicherer wird.

3.8.3 Ist die Identifizierung von sicheren Verfahren nach Keller et al. möglich?

In der in Kapitel 3.1 erwähnten Veröffentlichungen von A. Keller et al. [5,80] wurde eine Screening-Methode erwähnt, womit die besonders gefährlichen Reaktionen zu einem frühen Zeitpunkt identifiziert und ausgesondert werden können. Zunächst wird in der Veröffentlichung gezeigt, wie autokatalytische Zersetzungsreaktionen in vorgeschalteten Untersuchungen identifiziert werden können, um sie gesonderten Untersuchungen zuzuführen. Danach werden Reaktionen mit Hilfe von DSC-Messungen identifiziert bei denen ein Runaway in 24 Stunden eintritt. Diese Bestimmung der $T_{o,24}$ basierte auf 3 Annahmen:

Die Aktivierungsenergie sei 50 kJ/mol, die Onset-Wärmeproduktionsrate betrage 20 W/kg und die Reaktion verlaufe nach einem Modell nullter Ordnung.

Dass diese Annahmen wirklich zu sicheren Abschätzungen führen, konnte in der Veröffentlichung nicht bewiesen werden, da keine adiabaten Messungen zur Verfügung standen, sondern nur isotherme. Diese Lücke wurde mit dieser Arbeit geschlossen.

Obwohl in dieser Arbeit im Voraus keine Identifizierung der autokatalytischen Reaktionen erfolgte, fällt keine Abschätzung der ADT_{24} höher aus als die durch eine adiabaten Messung bestimmte ADT_{24} . Dies zeigt, wie sicher die modellbasierte Abschätzmethode ist.

Man kann deshalb sagen, dass der Entscheidungsbaum, wie er von A. Keller et al. in [80] und in Kapitel 3 vorgestellt wird zu einer zuverlässigen Identifizierung der sicheren Bedingungen führt.

3.8.4 Welche zusätzlichen Ergebnisse liefert der adiabate Versuch?

Die oben erwähnte Screening-Methode legt den Schluss nahe, dass man den adiabaten Druck-Wärmestauversuch nicht mehr benötigt, um sichere Verfahrensbedingungen zu identifizieren.

Wenn sich die Screening-Methode auf der Basis der modellbasierten Abschätzung bewährt, was zur Zeit anzunehmen ist [84], könnte sie bei der ersten Abschätzung ob ein Verfahren bei einer bestimmten Prozesstemperatur sicher ist, den adiabaten Versuch ersetzen.

Der adiabate Druck-Wärmestauversuch liefert allerdings wesentlich mehr Informationen als die oben erwähnte Klassifizierungsmethode auf der Basis von DSC-Messungen. Der gerührte Reaktor wird vom Druck-Wärmestauversuch wesentlich besser repräsentiert als von einem DSC-Gerät. Heterogene Systeme können zum Beispiel im DSC-Tiegel nur bedingt realisiert werden, da keine Rührung möglich ist. Die zusätzlich gemessenen Druckanstiegsgeschwindigkeiten und Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten können direkt zur Auslegung von Kesseln, Kühlungen und Druckentlastungsventilen verwendet werden.

Die experimentelle Bestimmung einer exakten Zersetzungskinetik hingegen, oder einer exakten Zeit bis zum thermischen Runaway scheint nicht so wichtig, wenn diese Information nur dazu verwendet wird die Reaktionen zu klassifizieren und sichere Arbeitstemperaturen festzulegen; hier eignet sich nach eingehender Untersuchung die modellbasierte Abschätzmethode.

4 Erwünschte Reaktion: Bestimmung reaktionstechnischer Parameter

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird ein Kalorimeter mit integrierter IR-Messung vorgestellt, mit dem in frühen Phasen der Verfahrensentwicklung reaktionstechnische Parameter wie Reaktionsenthalpien und Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden sollen. Zunächst wird der Aufbau und die Kalibration der Apparatur erklärt. Mit einer Modellreaktion, die im Kapitel 4.2 vorgestellt wird, soll die Funktionstüchtigkeit des Kalorimeters und der Auswertemethoden gezeigt werden.

In Kapitel 4.3 werden folgende Punkte nacheinander erklärt: Der Aufbau des Kalorimeters, die Kalibration, die Kalibrationsauswertung und die Reaktionsdurchführung mit anschließender Bestimmung der reaktionstechnischen Parameter. Darauf folgen die Beschreibung des FTIR Aufbaus, die Durchführung der Messung und die Auswertung der FTIR-Daten.

Im Kapitel 4.4 werden die Ergebnisse aus der kalorimetrischen und spektroskopischen Auswertung gezeigt.

Zum Schluss in Kapitel 4.5 folgt eine Diskussion des Reaktormodells, der Kalibration sowie der Ergebnisse der Auswertemethoden. In einem Fallbeispiel werden die reaktionstechnischen Parameter verwendet, um die Auswirkungen zu verdeutlichen, welche die verschiedenen Ergebnisse bei einer Batchproduktion hätten.

4.2 Modellreaktion

Als Modellreaktion wurde die Reaktion von Phenylisocyanat mit 2-Butanol in Toluol zum Phenyl-Carbaminsäure *sec*-Butylester (Carbamat, Urethan) aus folgenden Gründen gewählt:

Die Literaturdaten für diese Reaktion sind umfassend und wurden unter anderem auch thermokinetisch ausgewertet [12,85]. Die Reaktion ist homogen, eindeutig und besitzt eine ausreichend hohe Reaktionsenthalpie.

Die Kinetik der Umsetzung von Phenylisocyanat mit verschiedenen Alkoholen wurde erstmals von Davis und Farnum beschrieben [86]. In späteren Untersuchungen von Baker et al. [87], [88], [89] wurde zwischen von Aminen katalysierten und unkatalysierten Reaktionen unterschieden, wobei von Baker auch ein katalytischer Effekt des Alkohols diskutiert wurde [90]. Eine ähnliche Interpretation bei hohen Alkoholkonzentrationen machten auch Dyer et al. [91] sowie Chang und Chen [92]. Diese Interpretationen wurden von Sivakamasundari und Ganesan [93] widerlegt, wobei sie die Alkoholyse des Phenylisocyanats mit einem Modell 2. Ordnung beschrieben. Die Bildung des Übergangskomplexes wurde dabei als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Die Erklärung von Sivakamasundari und Ganesan für eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten durch eine Vergrößerung der Alkoholkonzentration ist die damit einhergehende Zunahme der Lösungsmittelpolarität, wodurch der Übergangskomplex stabilisiert wird. Die Auffassung, dass es sich bei der Reaktion um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt, wurde auch von Oberth et al. [94], Belgacem et al. [95] und Bacaloglu et al. [96] vertreten, die von folgendem Mechanismus ausgingen (vgl. Abbildung 4-1):

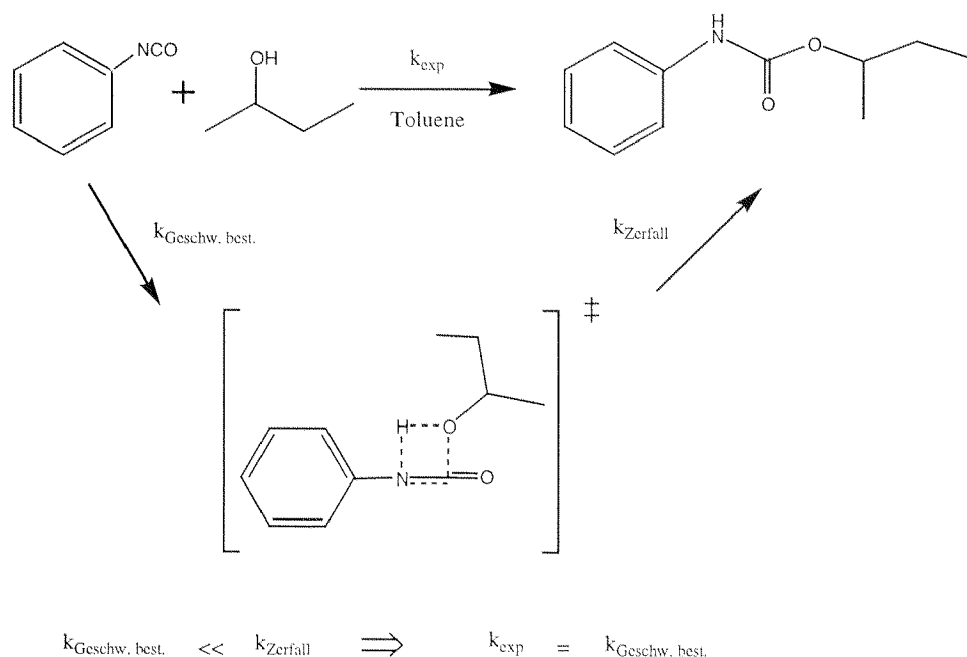


Abb. 4-1: Mechanismus der Reaktion von 2-Butanol mit Phenylisocyanat wie in der Literatur [95] postuliert.

Die Bildung des Übergangskomplexes ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{Geschw. best.}$. Da die Geschwindigkeit des Zerfalls des Übergangskomplexes sehr viel schneller als seine Bildung ist, kann experimentell nur eine Geschwindigkeitskonstante k_{exp} gemessen werden, die derjenigen des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes entspricht.

In dieser Arbeit wird wie bei den Autoren Oberth et al. [94], Belgacem et al. [95], Bacaloglu et al. [96] und Leonhardt [12,85] von einem Modell ausgegangen in dem die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen beider Komponenten abhängt. Für jede Komponente wird wie in der Literatur vorgeschlagen eine Ordnung von eins angenommen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird deshalb mit folgendem Ausdruck beschrieben:

$$\frac{dc_{Urethan}}{dt} = k(T) \cdot c_{2-Butanol} \cdot c_{Isocyanat} \quad (4-1)$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ wird an die Messdaten angepasst. Ein wichtiges Ergebnis wird deshalb sein, ob die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zu ähnlichen reaktionstechnischen Parametern führen, wie sie in der Literatur veröffentlicht wurden. Dies würde die Funktionstüchtigkeit des Kalorimeters mit integrierter FTIR-Messung zeigen.

4.3 Methoden

4.3.1 Zielsetzung

Mit der neuen Apparatur und der vorgestellten Auswertemethode sollen die folgenden drei Ziele erreicht werden, um die Apparatur im Rahmen einer integrierten Prozessentwicklung einsetzen zu können:

Zunächst soll eine **Verkleinerung** der bestehenden etablierten Reaktionskalorimetrie realisiert werden, wodurch der Chemikalienverbrauch sinkt. Die Kalibrierung der Apparatur soll zu reproduzierbaren Ergebnissen, die Auswertung der Modellreaktion zu den Literaturwerten führen, wodurch die Funktionstüchtigkeit der Apparatur nachgewiesen wäre.

Weiter soll eine **andere Auswertemethode** als die übliche Methode des thermischen Umsatzes verwendet werden, die nahezu 100 % Umsatz benötigt, wodurch es zu einer Verkürzung der Versuchszeit und somit zur **Einsparung von Entwicklungszeit** käme.

Schlussendlich soll mit der Apparatur gezeigt werden, dass es möglich ist, während des isothermen kalorimetrischen Experimentes im kleinen Massstab **online-FTIR-Messungen** durchzuführen. Dadurch würde die Informationsdichte eines einzelnen Experimentes steigen. Auch aus den spektroskopischen Daten sollten die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden.

4.3.2 Kalorimetrie

4.3.2.1 Versuchsaufbau

Bei dem in dieser Arbeit entwickelten Reaktionskalorimeter mit FTIR-Kopplung handelt es sich um einen Kalorimeter auf der Basis der Leistungskompensations-Kalorimetrie [31,32]. Im Anhang A-2 sind Fotos der Anlage abgebildet. Abbildung 4-2 zeigt das Prinzip des Kalorimeters mit den entsprechenden Einbauten. Das Reaktionsgefäß aus Glas ist von einem Kühlmantel umgeben.

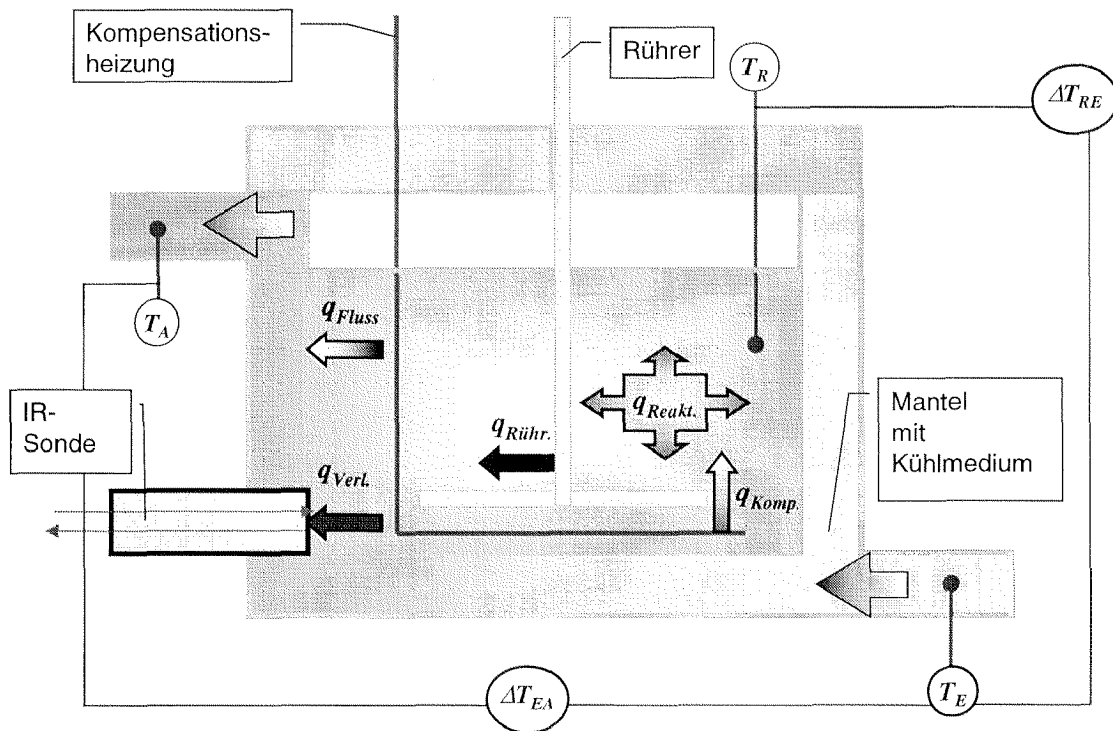


Abb. 4-2: Aufbau des Leistungskompensations-Kalorimeters. Die Wärmeflüsse mit denen das Reaktormodel beschrieben wurde sowie die Position des IR-Dippers sind eingezeichnet.

Der Reaktor ist nicht druckfest ausgelegt. Der Deckel kann abgenommen werden. Der Rührer mit dem Motor sowie die Kompensationsheizung, die Thermocouples zur Temperaturmessung und die Strombrecher sind am Deckel befestigt (siehe Abbildung A-2). Der FTIR Dipper mit dem ATR Kristall wird seitlich mit Hilfe eines Normschliffs in den Reaktor eingebracht. Als Kühlmittel fließt Silikonöl „Sil 180“ von der Firma Haake[®] durch den Kühlmantel. Das Kalorimeter kann zwischen -15 °C und $+130\text{ °C}$ betrieben werden. In der nachfolgenden Tabelle 4-1 werden die Abmessungen des Reaktors aufgelistet.

Tab. 4-1: Darstellung der Kalorimeter-Abmessungen und der charakteristischen Grössen.

Arbeitsvolumen des Reaktors	V_R	40 bis 50 ml
Arbeitstemperatur des Kalorimeters	$T_{min} - T_{max}$	-15 bis +130 °C
Aussendurchmesser	d_A	70 mm
Innendurchmesser des Reaktors	d_B	42 mm
Höhe des Reaktors aussen	h_A	65 mm
Höhe des Reaktors innen	h_I	50 mm
Füllstandshöhe	h_F	30-40 mm
Glasdicke	d_G	2 mm
Rührerabstand vom Boden	h_R	13 mm
Rührerdurchmesser	d_R	27 mm
Zahl der Propellerblätter	Z	1
Höhe des Rührerblattes	h	3 mm
Charakteristische Länge für die Reynoldszahl	L_C	42 mm
Anstellwinkel der Rührerblätter	γ	30°
Rührerdrehzahl	N	750 U/min

Die Solltemperatur des Öls am Kühlmiteleinlass T_E wird mit Hilfe von Labview, einem Programm von National Instruments zur Laborautomatisierung, an den Thermostaten C25 der Firma Haake® übergeben und von diesem konstant gehalten. Die Temperaturen und Temperaturdifferenzen werden mit Thermocouples (Kupfer/Konstantan) gemessen. Die Temperaturen und Temperaturdifferenzen können mit den verwendeten Thermocouples auf 0.01 Grad genau abgetastet werden, wobei das Signal um 0.03 Grad rauscht. Im folgenden wird die logarithmisch gemittelte Temperatur zwischen Kühlmiteleinlass und -auslass als Manteltemperatur T_M bezeichnet, sie entspricht nahezu der Kühlmiteleinlasstemperatur T_E , da die Temperaturdifferenz zwischen Kühlmiteleinlass und Kühlmittelauslass ΔT_{EA} nur etwa 0.05 °C beträgt.

Die Leistung der Kompensationsheizung $q_{Komp.}$ wird über einen PID-Regler so geregelt, dass die Differenz zwischen Reaktorinnentemperatur und Kühlmiteleinlasstemperatur ΔT_{RE} immer 4 °C beträgt. Das Rauschen der Temperaturmessung wird allerdings vom PID-Regler weiter verstärkt, so dass die Leistung der Kompensationsheizung um 0.5 W rauscht (Siehe Abbildung 4-5; Rohsignal des Kalorimeters).

Die Reaktorinnentemperatur T_R wird nicht direkt gemessen sondern aus T_E und ΔT_{RE} berechnet.

Die Kühlmiteleinlasstemperatur T_E , die Temperaturdifferenzen ΔT_{RE} und ΔT_{EA} und die Leistung der Kompensationsheizung $q_{Komp.}$ werden alle 600 Millisekunden mit einem Labview Programm gespeichert. Das ganze Kalorimeter befindet sich in einer isolierten Kiste deren Temperatur der Kühlmiteleinlasstemperatur T_E entspricht. Auf diese Weise werden Verluste über den Deckel minimiert. Um grössere Wärmeverluste des Reaktorinhalts durch den FTIR-Dipper zu vermeiden, wird dieser mit einer Manschettenheizung auf 40 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wird nicht an die jeweilige Kühlmiteleinlasstemperatur T_E angepasst. Sie liegt in der Mitte des mit der Modellreaktion untersuchten Temperaturbereichs von -5 bis +70 °C und wird in den Rechnungen als die konstante Umgebungstemperatur des Dippers T_{Dipper} bezeichnet.

4.3.2.2 Durchführung der Kalibration

Um mit dem Kalorimeter arbeiten zu können, muss es kalibriert werden. Bei jeder Reaktortemperatur müssen Wärme Flüsse, die von den Betriebsbedingungen der Apparatur abhängig sind, von Wärme flüssen unterschieden werden können, die aus der Reaktionsmasse stammen. Um das Kalorimeter zu kalibrieren kann man verschiedene Parameter wie die Reaktorinnentemperatur T_R , die Rührerdrehzahl N , die Temperaturdifferenz zwischen Manteleinlass und Reaktor ΔT_{RE} , die Kalibrationsflüssigkeit oder die Kühlmiteleinlasstemperatur T_E variieren, um dann über die physikalischen Zusammenhänge (Wärmebilanz und Wärmetransportgleichung) der variierten Parameter die unbekannt Grössen wie Wärmeübergangskoeffizienten oder Wärme flüsse in Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur zu bestimmen. Nach den von Zogg [97] durchgeführten Überlegungen ist es beim vorliegenden Reaktor am einfachsten für verschiedene Manteltemperaturen T_M des Reaktors verschiedene Temperaturdifferenzen ΔT_{RE} zum Reaktorinnenraum vorzugeben und die dazu benötigte Leistung der Kompensationsheizung $q_{Komp.}$ zu messen.

Hierzu benötigt man eine Kalibrationsflüssigkeit von der alle notwendigen physikalischen Konstanten bekannt sind, um z.B. Wärmeübergangskoeffizienten auf der Reaktorinnenseite berechnen zu können. Alle notwendigen Konstanten wie

Viskositäten, Dichten, Wärmeleitfähigkeiten und Wärmekapazitäten werden vom Kalibrationsprogramm welches in MATLAB[®] geschrieben wurde, für die jeweiligen Bedingungen aus Virialgleichungen berechnet (Aufbau des Kalibrationsprogramms im Anhang Abb. A-14). Gleichzeitig werden die unbekannt Parameter der physikalischen Zusammenhänge in der Wärmebilanz so angepasst, dass zwischen der simulierten Kalibrationsfläche und der gemessenen die Abweichungen minimal werden (siehe Kapitel 4.3.2.3). Die Kalibrationsmessungen wurden für Toluol und für Wasser durchgeführt, um zu zeigen, dass die Kalibrationsparameter unabhängig von der Kalibrationsflüssigkeit sind.

Das experimentelle Vorgehen bestand zunächst aus dem Füllen des Reaktors mit 40 ml Kalibrationsflüssigkeit. Die Kühlmanteleingangstemperatur T_E wird über ein Labviewprogramm vorgegeben, das dann auch während der Messung die Temperaturen T_E , ΔT_{EA} , ΔT_{RE} und die Leistung der Heizung q_{Komp} aufzeichnet. Anschliessend wird die Isolationsbox auf die Kühlmiteleinlasstemperatur T_E aufgeheizt, um Verluste des Kalorimeters nach aussen zu minimieren, und die Rührerdrehzahl N auf 12.5 s^{-1} eingestellt. Die Umdrehungszahl N wurde während der Kalibration und den anschliessenden Reaktionsmessungen immer konstant gehalten. Für jede Kühlmiteleinlasstemperatur T_E , die in Schritten von 10 Grad zwischen -10 bis $+70 \text{ °C}$ variiert wurde, wurden dem Regler verschiedene Werte für die Temperaturdifferenz ΔT_{RE} zwischen Kühlmantel und Reaktorinnenraum vorgegeben. ΔT_{RE} wurde von 2 °C bis 5 °C im Abstand von 0.5 Grad variiert.

Abbildung 4-3 zeigt die resultierende Kalibrationsfläche bestehend aus 105 Werten, welche die Abhängigkeit der Kompensationsleistung q_{Komp} von der Reaktormanteltemperatur T_M und der vorgegebenen Temperaturdifferenz ΔT_{RE} für Toluol als Kalibrationsflüssigkeit beschreibt.

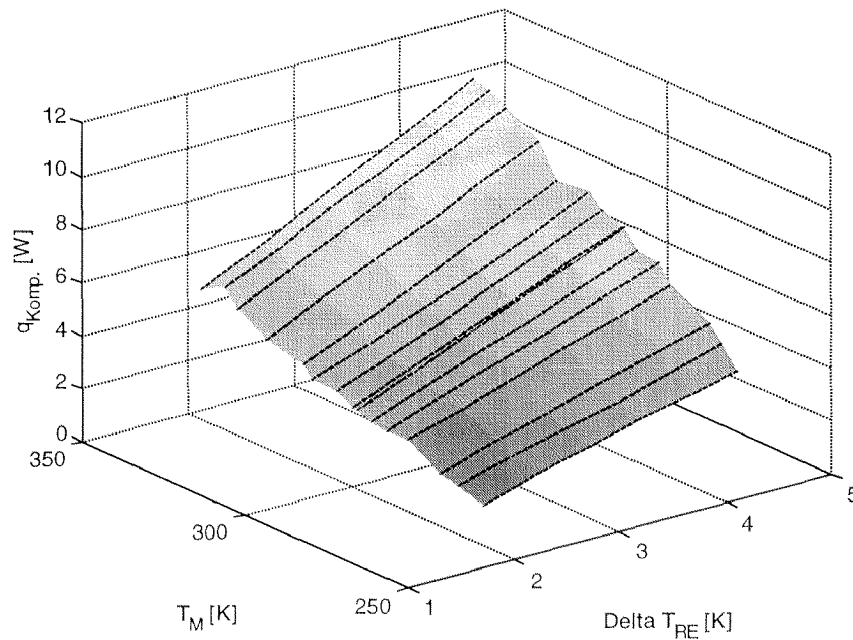


Abb. 4-3: Kalibration des Kalorimeters mit Toluol. Die Kalibrationsfläche beschreibt welche Kompensationsleistung $q_{\text{Komp.}}$ aufgebracht werden muss, um bei einer gegebenen Manteltemperatur T_M eine bestimmte Temperaturdifferenz ΔT_{RE} zwischen Reaktor und Kühlmiteleinlass aufrecht zu erhalten.

4.3.2.3 Auswertung der Kalibrationsdaten

Um mit dem Kalorimeter arbeiten zu können, muss bekannt sein, wie gross alle apparatespezifischen Wärmeflüsse bei den verschiedenen Betriebsbedingungen (Rührerdrehzahl, Manteltemperatur, gewählte Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Reaktor) sind, so dass alle anderen Wärmeflüsse auf die chemischen und physikalischen Änderungen des Reaktorinhalts zurückgeführt werden können.

Zunächst wird ein Reaktormodell auf der Basis einer Wärmebilanz erstellt, die keine Reaktion beinhaltet. Am Anfang werden alle möglichen Wärmeflüsse in der Wärmebilanz berücksichtigt. Nachfolgend werden die einzelnen Terme der Wärmebilanz vorgestellt, und es wird erklärt, warum bestimmte Wärmeflüsse aus verschiedensten Gründen vernachlässigt werden können. Für alle verbleibenden Wärmeflüsse muss der Wert in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen (Füllstand,

Rührerdrehzahl, Reaktortemperatur, Temperaturdifferenz über Reaktorwand) bestimmt werden, um bei einer ablaufenden Reaktion zu wissen, welche Wärmeproduktion der Reaktion zuzuschreiben ist. Die verbleibenden Wärmeflüsse werden mit Hilfe von Gleichungen beschrieben und unbekannte Parameter an die Kalibrationsmessungen angepasst.

In Abbildung 4-4 sind alle möglichen Wärmeflüsse eingezeichnet, die in einem Reaktor auftreten können. Das Bilanzgebiet ist dunkel umrandet.

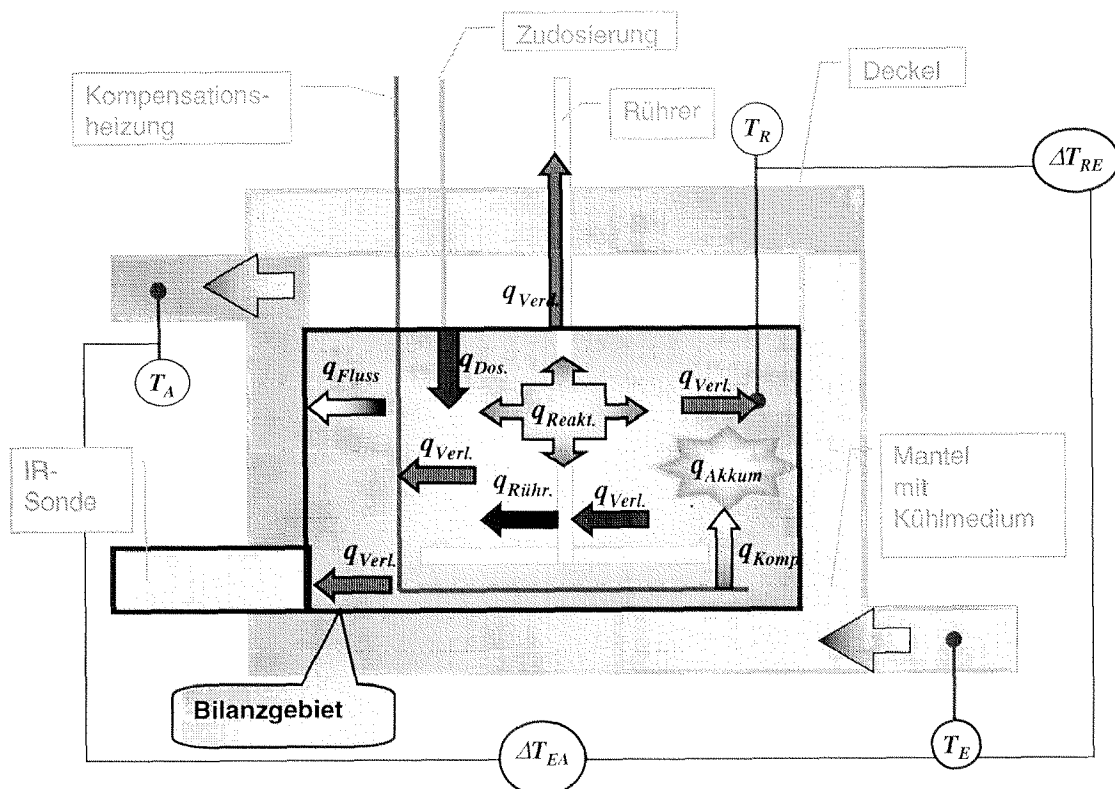


Abb. 4-4: Bilanzgebiet des Kalorimeters mit allen auftretenden Wärmeflüssen.

Die Wärmebilanz für einen Semibatch-Reaktor wie in Abbildung 4-4 gezeigt, wäre die folgende:

$$q_{\text{Akkum.}} = +q_{\text{Reakt.}} + q_{\text{Komp.}} + q_{\text{Rühr.}} + q_{\text{Dos.}} - q_{\text{Fluss}} - q_{\text{Verl.}} - q_{\text{Verd.}} \quad (4-2)$$

Da es sich um einen isothermes Reaktionskalorimeter handelt, ist der **Akkumulationsterm** $q_{\text{Akkum.}}$ gleich null.

Während der Kalibrationsmessungen findet keine Reaktion statt, weshalb die **Wärmeproduktionsrate** der Reaktion $q_{Reakt.}$ ebenfalls gleich null ist.

Der Wärmeeintrag über die **Kompensationsheizung** $q_{Komp.}$ wird benötigt um den Reaktorinhalt auf ein höheres Temperaturniveau als den Reaktormantel zu bringen und dieses zu halten indem er die Verlustwärmern ausgleicht.

Der Term $q_{Rühr.}$ beschreibt den **Wärmeeintrag** durch die **Rührung**. Dieser wurde in der Arbeit von A. Zogg [97] als vernachlässigbar identifiziert, da es sich bei dem gewählten Kalibrationsflüssigkeiten und der Reaktionsmischung um Flüssigkeiten mit geringer Viskosität und Dichte handelt.

Der nächste Term $q_{Dos.}$, der den Wärmefluss durch die **Zudosierung** beschreibt, kann bei der Kalibration weggelassen werden, da nicht zudosiert wird. Bei den späteren Reaktionsmessungen wird das Prinzip des Semibatch verwendet, wobei allerdings die Dosierungsphase nicht ausgewertet wird, so dass dieser Term auch dort nicht berücksichtigt werden muss.

Der Term q_{Fluss} beschreibt den **Wärmefluss** in die **Glaswand**.

Von den **Wärmeverlusten** durch in die Reaktionsmasse **eintauchende Einbauten** $q_{Verl.}$ spielt derjenige in den FTIR Dipper die grösste Rolle. Dagegen können die Wärmeflüsse in das Rührgestänge, die Zudosierungsleitung und die Thermoelemente vernachlässigt werden. Diese Vernachlässigung rechtfertigt sich zum einen aufgrund des geringen Durchmessers (Thermoelement 1mm), zum anderen aufgrund der Materialauswahl (Zulauf und Thermoelementummantelung aus Kunststoff) oder aufgrund der Tatsache, dass eine Kunststoffmanschette am Rührgestänge das innere vom äusseren Bilanzgebiet abkoppelt.

Wärmeverluste durch **Verdampfung** $q_{verd.}$ können vernachlässigt werden. In der Diplomarbeit von Zogg [97] wurde gezeigt, dass es sich hierbei um einen Fehler der Grössenordnung von 0,01 bis zu 0,04 W handelt. Bei einer Reaktionsleistung von bis zu 7 W ist dieser Fehler vernachlässigbar, zumal die Verdampfungsrate während der

späteren Reaktionsmessung als konstant betrachtet werden kann und somit keinen Einfluss auf die Messung der Geschwindigkeitskonstanten hat.

Die Wärmebilanz für ein Kalorimeter, das im Leistungskompensationsmodus arbeitet sieht nach den vollzogenen Vereinfachungen wie folgt aus:

$$0 = q_{Komp.} - q_{Fluss} - q_{Verl.} \quad (4-3)$$

Bei der Kalibration, wie auch bei der Reaktion, ist $q_{Komp.}$ die Messgröße. Die Temperaturabhängigkeit der anderen beiden Terme der Wärmebilanz muss nun bestimmt werden. Hierfür werden folgende Ansätze gewählt:

Für den Wärmefluss durch die Reaktorwand q_{Fluss} wird die Grundgleichung für den Wärmeübergang durch eine Wand ohne Phasenübergang verwendet.

$$q_{Fluss} = U_R \cdot A_R \cdot (T_R - T_M) \quad (2-1)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient U_R berechnet sich wie folgt:

$$\frac{1}{U_R} = \frac{1}{\alpha_{Reaktor}} + \frac{d_G}{\lambda_G} + \frac{1}{\alpha_{Mantel}} \quad (4-4)$$

Hierbei sind $\alpha_{Reaktor} [W m^{-2} K^{-1}]$ der Wärmeübergangskoeffizient auf der Reaktorinnenseite, $d_G [m]$ die Stärke der Glaswand, $\lambda_G [W m^{-1} K^{-1}]$ die Wärmeleitfähigkeit der Glaswand, $\alpha_{Mantel} [W m^{-2} K^{-1}]$ der Wärmeübergangskoeffizient im Kühlmantel. Der auf der Aussenseite liegende Widerstand kann mit demjenigen der Glaswand zusammengefasst werden, um einen apparatespezifischen Widerstand $P_J [m^2 K W^{-1}]$ zu definieren, der bestimmt werden muss.

$$P_J = \frac{d_G}{\lambda_G} + \frac{1}{\alpha_{Mantel}} \quad (4-5)$$

Diese Anpassung erfolgt zunächst in der Art, dass für verschiedene Manteltemperaturen ein P_J angepasst wird. Bei der Auftragung von P_J gegen die

Manteltemperatur, fällt der in Kapitel 4.4 in Abbildung 4-14 auf Seite 91 dargestellte funktionelle Zusammenhang auf. Dies weist darauf hin, dass die Temperaturabhängigkeit von P_J mit einer Funktion beschrieben werden muss, da es einen Zusammenhang von P_J mit der Manteltemperatur gibt. Aufgrund der Resultate der unabhängigen Anpassung (Abbildung 4-14) wird eine Exponentialfunktion folgenden Typs zur Beschreibung des Zusammenhangs verwendet:

$$P_J(T_M) = e^{(P_{J1} \cdot T_M)} \cdot P_{J2} + P_{J3} \quad (4-6)$$

Es werden somit 3 Parameter benötigt um das Verhalten von P_J in Abhängigkeit von der Manteltemperatur zu beschreiben, nämlich $P_{J1} [K^{-1}]$, $P_{J2} [m^2 K W^{-1}]$ und $P_{J3} [m^2 K W^{-1}]$. Bei den anschliessenden Anpassungen werden keine unabhängigen Werte für P_J erlaubt, sondern nur noch Werte die der Funktion aus Gleichung (4-6) entsprechen.

Die letzte unbekannt Grösse in Gleichung 4-4 ist der Wärmeübergangskoeffizient auf der Reaktorseite $\alpha_{Reaktor}$. Im VDI Wärmeatlas [98] findet man eine Formel um $\alpha_{Reaktor}$ für einen Rührkessel mit den geometrischen Verhältnissen des vorliegenden Kalorimeters zu berechnen:

$$\alpha_{Reaktor} = \lambda \cdot Lc^{-1} \cdot 1.4 \cdot Re^{\frac{2}{3}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\eta_{Innen}}{\eta_{Wand}} \right)^{0.14} \cdot \left(\frac{d_R}{d_B} \right)^{-0.3} \cdot \left(\frac{h}{d_B} \right)^{0.45} \cdot \left(\frac{h_R}{h_F} \right)^{0.2} \cdot \left(\frac{h_F}{d_B} \right)^{-0.6} \cdot \sin(\gamma)^{0.5} \cdot Z^{0.2} \quad (4-7)$$

Die charakteristischen Grössenverhältnisse können der Tabelle 4-1 auf Seite 64 entnommen werden. Alle anderen Symbole sind im Abkürzungsverzeichnis im Anhang A1 auf Seite 117 erklärt.

Mit den Ausdrücken für die Reynoldszahl Re und die Prandtlzahl Pr

$$Re = \frac{N \cdot Lc^2 \cdot \rho}{\eta} \quad (4-8)$$

$$Pr = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \quad (4-9)$$

kann nun der Wärmeübergangskoeffizient auf der Reaktorseite für die gewählten Kalibrationsflüssigkeiten berechnet werden. Wobei $N [s^{-1}]$ die Umdrehungszahl des Rührers, $Lc [m]$ die charakteristische Länge zur Berechnung der Reynoldszahl,

ρ [kg m^{-3}] die Dichte, η [N s m^{-2}] die dynamische Viskosität, λ [$\text{W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] die Wärmeleitfähigkeit und c_p [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$] die spezifische Wärmekapazität der Kalibrationsflüssigkeit Toluol beschreibt.

Der endgültige Ausdruck für den Wärmefluss durch die Reaktorwand q_{Fluss} lautet:

$$q_{\text{Fluss}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{Reaktor}}} + P_J(T_M)} \cdot A_R \cdot (T_R - T_M) \quad (4-10)$$

Die Wärmeverlustrate durch den Dipper $q_{\text{Verl.}}$ wird im folgenden beschrieben. Eine genauere Zeichnung wie der Dipper in des Kalorimeter integriert wurde, findet sich in Kapitel 4.3.3.1, Abbildung 4-8, Seite 83.

Für die Dipperoberfläche wird der gleiche Wärmeübergangskoeffizient wie an der Reaktorinnenseite der Glaswand angenommen. Der Wärmefluss in den Dipper wird wie folgt beschrieben:

$$q_{\text{Verl.}} = \alpha_{\text{Reaktor}} \cdot A_{\text{Dipper}} \cdot (T_R - T_{\text{Metall}}) \quad (4-11)$$

Hierbei ist A_{Dipper} [m^2] die Querschnittsfläche des Dippers und T_{Metall} [K] die Temperatur des Metallstabes im Reaktor. Da der Metallstab die Wärme wieder an eine Wärmesenke abgibt, im vorliegenden Fall an die Manschettenheizung mit der Temperatur T_{Dipper} , kann dieser Wärmefluss wie folgt beschrieben werden.

$$q_{\text{Verl.}} = \frac{\lambda_M}{d_M} \cdot A_{\text{Metall}} \cdot (T_{\text{Metall}} - T_{\text{Dipper}}) \quad (4-12)$$

In dieser Formel beschreibt λ_M [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$] die Wärmeleitfähigkeit des Dipperstabes, A_{Metall} [m^2] die Kontaktfläche zwischen Dipperstab und Heizung und d_M [m] den Durchmesser des Dipperstabes. Aus den beiden Gleichungen (4-10) und (4-11) kann die Temperatur des Metallstabs T_{Metall} eliminiert werden.

Man kann dann den Wärmefluss in den Dipperstab wie folgt beschreiben:

$$q_{Verl.} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{Reaktor} \cdot A_{Dipper}} + \frac{d_M}{\lambda_M \cdot A_{Metall}}} \cdot (T_R - T_{Dipper}) \quad (4-13)$$

Alle unbekannt Grössen können zu einem Parameter \mathbf{P}_I zusammengefasst werden.

$$\mathbf{P}_I = \frac{d_M}{\lambda_M \cdot A_{Metall}} \quad (4-14)$$

Der Parameter \mathbf{P}_I [$K W^{-1}$] setzt sich nur aus konstanten Grössen zusammen und besitzt keine Temperaturabhängigkeit wie der Parameter P_J . Die Kontaktfläche des Dipperstabes mit der Reaktionslösung entspricht der Querschnittsfläche des Dippers (A_{Dipper}) (Siehe Abbildung 4-8). Somit wird der Wärmefluss in den Dipperstab wie folgt ausgedrückt.

$$q_{Verl.} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{Reaktor} \cdot A_{Dipper}} + \mathbf{P}_I} \cdot (T_R - T_{Dipper}) \quad (4-15)$$

Um nun die Geräteparameter \mathbf{P}_{J_1} , \mathbf{P}_{J_2} , \mathbf{P}_{J_3} und \mathbf{P}_I zu bestimmen, müssen diese mit Hilfe der Wärmebilanz (4-3) und der Gleichungen (4-6), (4-10) und (4-15) an die Kalibrationsfläche angepasst werden,

$$q_{Fluss} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{Reaktor}} + P_J(T_M)} \cdot A_R \cdot (T_R - T_M) \quad (4-10)$$

$$P_J(T_M) = e^{(\mathbf{P}_{J_1} \cdot T_M)} \cdot \mathbf{P}_{J_2} + \mathbf{P}_{J_3} \quad (4-6)$$

$$0 = q_{Komp.} - q_{Fluss} - q_{Verl.} \quad (4-3)$$

so dass die Summe aller Fehlerquadrate minimal wird (least square). Die Optimierung wird mit einem MATLAB[®] Programm, das die Optimize Toolbox verwendet, durchgeführt. Dieses Programm liefert die Werte für die Funktion für $P_J(T_M)$ indem es

zunächst die Werte für P_j für jede Temperatur getrennt berechnet, an diese die Funktionswerte anpasst, um dann mit diesen Werten die modellierte Fläche an die experimentell bestimmte anzupassen, wobei die Geräteparameter $P_{j,1}$, $P_{j,2}$, $P_{j,3}$ und P_j identifiziert werden. Im Anhang befindet sich die Tabelle A-4 mit den durchgeführten Kalibrationsmessungen und die Abbildung A-14 mit dem prinzipiellen Aufbau des Matlabprogramms.

4.3.2.4 Durchführung der Reaktionsmessung

Die Untersuchung der Modellreaktion aus Abschnitt 4.2 erfolgte folgendermassen:

Die Manteltemperatur des Kalorimeters wird festgelegt, indem man in Labview die Kühlmanteleingangstemperatur T_E einträgt und das Labview Programm startet. Dieses speichert von diesem Moment an alle 0.6 Sekunden die Temperatur im Kühlmanteleinlass T_E , die Temperaturdifferenzen zwischen Reaktor und Kühlmiteleinlass ΔT_{RE} sowie zwischen Ein- und Ausgang ΔT_{EA} aus dem Kühlmantel. Auch die Leistung der Heizung $q_{Komp.}$ wird dauernd gespeichert und angezeigt.

Das Kalorimeter wird mit einem Edukt (Alkohol) und dem Lösemittel (Toluol) gefüllt. Der Reaktor wird mit dem Deckel verschlossen und verschraubt. Anschliessend wird der Rührer (12.5 s^{-1}) gestartet. Der zweite Reaktionspartner (Isocyanat) wird in eine Spritze gefüllt und diese an der Spritzenpumpe fixiert.

Die Variationen der Konzentration und der Reaktortemperatur sind in der Tabelle 4-2 dargestellt.

Tab. 4-2: Übersicht über die durchgeführten Experimente. Die Versuche wurden in zwei zeitlich getrennten Serien durchgeführt, innerhalb einer Versuchserie sind die Versuche nach steigender Temperatur geordnet. Das Reaktionsvolumen nach der Zudosierung betrug immer 50 ml. Das Isocyanat wurde in allen Versuchen mit einer Dosierrate von 1 ml/min zudosiert. Als Lösungsmittel wurde immer Toluol verwendet. Messungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit sind fett gedruckt.

1. Serie	Reaktorinnen- temperatur [°C]	Konz. 2-Butanol [M]	Konz. Isocyanat [M]
1	10.0	3.50	1.65
2	14.6	4.59	1.84
3	14.6	3.50	1.39
4	14.9	4.59	1.84
5	24.6	4.59	1.84
6	24.5	4.59	1.84
7	29.5	4.15	1.65
8	34.5	3.50	1.39
9	34.4	2.99	1.19
10	39.5	4.04	1.32
11	44.4	3.28	1.28
12	44.4	4.59	1.84
13	54.0	2.99	1.19
14	54.0	2.99	1.19
15	54.0	2.99	1.19
2. Serie			
1	0.4	5.46	2.75
2	5.1	4.59	1.84
3	5.0	5.46	2.75
4	10.1	2.84	3.12
5	14.8	4.59	1.84
6	14.7	2.19	3.85
7	19.8	2.29	2.94
8	19.8	2.84	3.12
9	29.5	4.15	1.65
10	34.4	4.59	1.84
11	49.0	2.19	2.39
12	54.0	2.99	1.19
13	54.1	1.42	2.51
14	54.0	2.99	1.19
15	58.9	2.40	1.28
16	63.4	3.28	0.92
17	63.8	1.60	1.84
18	68.8	1.53	1.84

Die Dosierrate β (0.6 l s^{-1}) und das zu dosierende Volumen werden der Spritzenpumpe vorgegeben. Die Spritze wird mit einem Teflonschlauch mit dem Reaktor verbunden. Das ganze Kalorimeter mit Ausnahme der Spritzenpumpe wird nun isoliert und der innere Luftraum auf die Reaktoreinlasstemperatur geregelt.

Der FTIR-Dipper wird beim Übergang in die Isolationsbox mit einer Manschettenheizung auf 40 °C aufgeheizt. Das FTIR wird eingeschaltet und es

werden in regelmässigen Abständen jeweils 40 Spektren gesammelt und addiert (Siehe hierzu Kapitel 4.3.3.2).

Die gewünschte Temperaturdifferenz ΔT_{RE} wird vorgegeben (4°C). Anschliessend wird gewartet, bis der Regler die Innentemperatur des Kalorimeters um diesen Wert angehoben hat. Nach 30 Minuten ist das Kalorimeter im thermischen Gleichgewicht. Es sind dann keine Änderungen der Reaktortemperatur T_R , der Manteltemperatur T_M , der Kompensationsleistung $q_{Komp.}$ oder der Temperatur in der Isolationsbox feststellbar. Zu diesem Zeitpunkt wird die Dosierung gestartet und die gewünschte Menge Isocyanat in den Reaktor gepumpt. Die Leistung der Kompensationsheizung nimmt entsprechend der durch die Reaktion produzierten Wärmemenge ab, um bei höheren Umsätzen wieder anzusteigen. Das ungefilterte Signal ist in Abbildung 4-5 oben gezeigt. Nach einiger Zeit, kehrt das Leistungssignal auf das Niveau des Ausgangswertes zurück. Aufgrund von sich ändernden Stoffwerten ist dies allerdings selten der gleiche Wert, wie vor der Dosierung.

Der Versuch kann abgebrochen werden, sobald sich die Heizleistung nur noch sehr langsam ändert, was auf einen nahezu vollständigen Umsatz hindeutet. Die Messwerte während der Zudosierung (ca. 7 min) werden nicht zur Auswertung herangezogen, weil in dieser Zeitspanne zu viele Grössen unbekannt sind (Temperatur der zudosierten Komponente, Mischungswärmen, etc.). Die Regelung der Heizleistung darf in diesem Zeitraum nicht anschlagen, da sich dann die Reaktorinnentemperatur ändern würde und die isotherme Reaktionsführung nicht mehr gewährleistet wäre. Gleichzeitig wäre das Leistungssignal nicht mehr auswertbar.

4.3.2.5 Auswertung der Reaktionsmessung

Zur Auswertung des Reaktionssignals müssen zunächst die Rohdaten gefiltert und reduziert werden. Anschliessend wird mit Hilfe eines in ACSL[®] programmierten Programms die Reaktionsparameterbestimmung mit der Least Square Methode durchgeführt. Die Reaktionsleistung q_{Reakt} der Modellreaktion kann mit diesen Programmen bei der betreffenden Reaktortemperatur einfach bestimmt werden, da dem Reaktormodell nach der Kalibration die Geräteparameter (Kapitel 4.3.3.2) zur Verfügung stehen.

Das Filtern der Rohdaten erfolgt mit einem Tiefpassfilter. Hier können keine zeitlichen Mittelwerte verwendet werden, wie bei den stationären Kalibrationsmessungen, sondern nur die wie folgt manipulierten Messwerte:

Aus Abbildung 4-5 ist ersichtlich, dass die Rohsignale sehr verrauscht sind und es zu viele Messpunkte gibt. Die Least Square Optimierungsroutine wäre bei der Anpassung überfordert. Aus diesem Grunde muss das Signal entrauscht und die Datenmenge von 20000 Punkten reduziert werden. Die Messungen werden zuerst in der MATLAB[®] Toolbox „Signal Processing“ gefiltert (Butterworth IIR Filter, order = 7, F3db = 0.005, unter Verwendung des „Zero phase IIR“ Algorithmus). Danach werden in gleichen zeitlichen Abständen 150 Datenpunkte extrahiert, wobei die Zudosierungsphase herausgeschnitten wird. Das Resultat sind 30 Werte vor der Dosierungsphase und 120 Werte, die das Wiederansteigen der Kompensationsleistungskurve nach abgeschlossener Dosierung beschreiben. Diese Punkte werden später für die Parameteridentifikation verwendet. Die beschriebene Prozedur ist in der Abbildung 4-5 gezeigt.

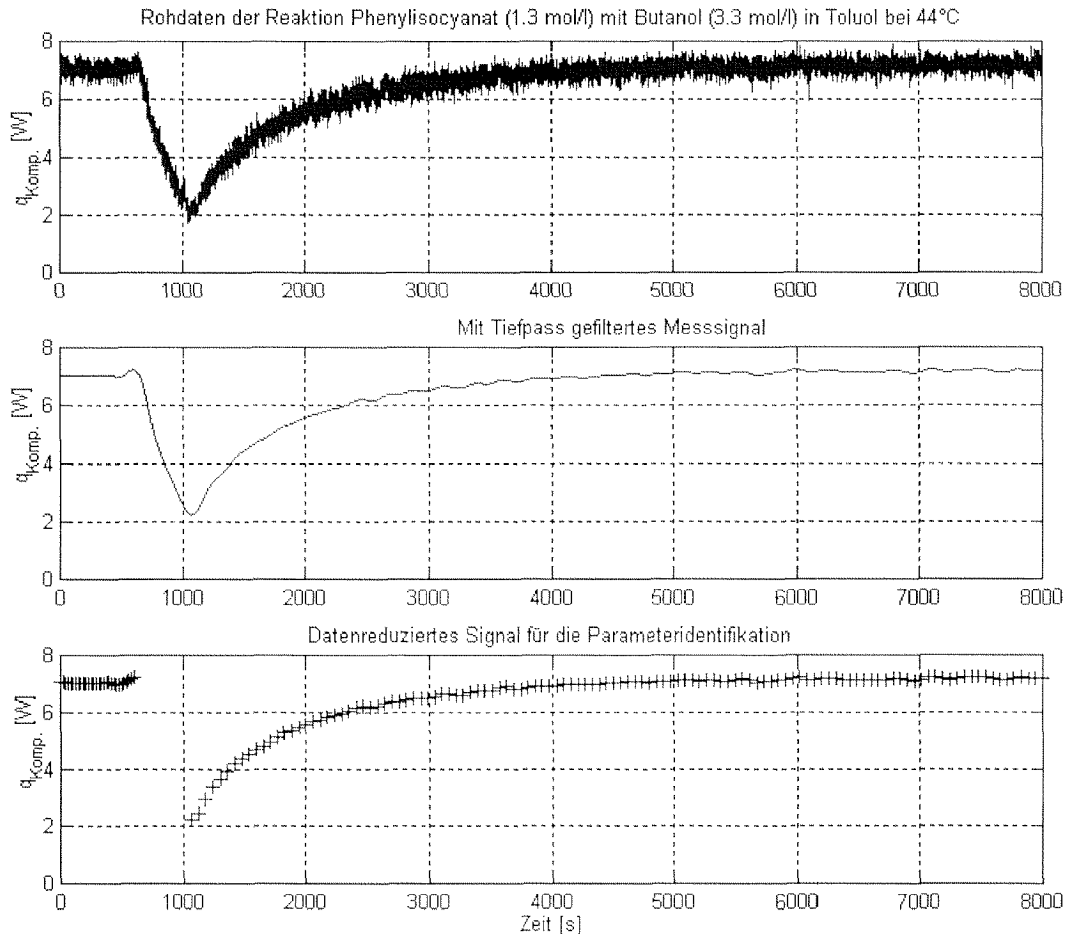


Abb. 4-5: Vorbehandlung der Kalorimeterdaten einer Messung bei 44°C und 1.3 mol/l Phenylisocyanat und 3.3 mol/l 2-Butanol in Toluol (Experiment 12, 1. Serie, Tabelle 4-2). Oben: Rohsignal der Kompensationsleistung. Mitte: Tiefpass gefiltertes Signal. Unten: Datenreduziertes Signal für die Anpassung der Simulation bei der Parameteridentifikation.

Zur Bestimmung der Reaktionsparameter wird wie bei der Bestimmung der Kalibrationsparameter die Methode der Parameteridentifikation gewählt. Im Anhang in Abbildung A-15 auf Seite 138 ist der prinzipielle Aufbau des Matlabprogramms gezeigt. Die ACSL Optimize Toolbox wird zur Parameteridentifikation in der Umgebung „ACSL Math“ verwendet [99]. Im Unterschied zur Parameteridentifikation bei stationären Prozessen müssen zur Bestimmung der Reaktionsparameter Differentialgleichungen numerisch gelöst werden. Hierzu übersetzt das Programm ACSL die ACSL-Sprache in Fortran, wo es zusammen mit dem entsprechenden Integrationsalgorithmus (Runge-Kutta, fixed-step, 4th) kompiliert wird. Das kompilierte Model wird in eine MATLAB[®] analoge Umgebung geladen (ACSL Math). Die Optimierung erfolgt dann mit der ACSL-Optimize-Toolbox, bei

der ein „quasi Newton Algorithmus“ der partielle Ableitungen mit in die Optimierung einbezieht, verwendet wird, um das Optimum zu finden.

Das ACSL Modell besteht aus der Wärmebilanz des Reaktors (Gleichung 4-3) in die noch die Wärmeproduktionsrate durch die chemische Reaktion eingefügt wird.

$$0 = q_{Komp.} - q_{Fluss} - q_{Verl.} + q_{Reakt.} \quad (4-16)$$

Da bei den entsprechenden Bedingungen alle Wärmeflüsse bis auf $q_{Reakt.}$ mit Hilfe der Kalibrationsparameter bestimmt werden können, müssen nun nur die unbekannt Reaktionsparameter angepasst werden, um das Gleichungssystem 4-17 zu lösen.

Eine Gleichung für die Wärmeproduktionsleistung der Reaktion $q_{Reakt.}$ wird mit dem Modell für die Reaktion (Gleichung 4-1) formuliert.

$$q_{Reakt.} = V_r \cdot (-\Delta H_R) \cdot k(T) \cdot c_{2-Butanol} \cdot c_{Isocyanat} \quad (4-17)$$

Hierbei ist $V_r [l]$ das Volumen der Reaktionsmasse. Bei der Simulation von $q_{Reakt.}$ wird das aktuelle Volumen während der Dosierung mit Gleichung (4-18) aus dem Anfangsvolumen $V_{r_vor_Dos.} [l]$ und der Dosierrate $\beta [l s^{-1}]$ berechnet.

$$V_r = V_{r_vor_Dos.} + \beta \cdot t \quad (4-18)$$

Um die aktuellen Konzentrationen der Komponenten $c [mol l^{-1}]$ während dieser Zeit zu berechnen, werden die Gleichungen (4-19) und (4-20) verwendet.

$$c_{2-Butanol} = \frac{n_{2-Butanol}}{V_r} \quad (4-19)$$

$$c_{Isocyanat} = \frac{n_{Isocyanat}}{V_r} \quad (4-20)$$

Hierbei sind $n_{Isocyanat} [mol]$ und $n_{2-Butanol} [mol]$ die aktuelle Anzahl an Molen der jeweiligen Komponente. Die Reaktionsenthalpie $\Delta H_R [J mol^{-1}]$ und die Geschwindigkeitskonstante $k(T_R)$ sollen so angepasst werden, dass die Abweichungen zwischen

den gemessenen Punkten und der simulierten Kompensationsleistung minimal werden.

Beim Optimieren (least square) werden die Daten der Dosierphase nicht berücksichtigt. Da keine Informationen über das Mischungsverhalten vorliegen und die Temperatur des zuströmenden Reaktanden (Isocyanat) unbekannt ist, ist die Wärmebilanz während der Zudosierung nicht lösbar.

Es müssen nicht nur die reaktionstechnischen Parameter aus Gleichung 4-17 bestimmt werden, sondern auch der reaktorseitige Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{Reaktor}$ aus Gleichung 4-10 und 4-15. Dieser ist für die Reaktionsmischung unbekannt und kann nicht aus Gleichung 4-7 berechnet werden, da die benötigten Stoffeigenschaften der Reaktionsmischung unbekannt sind und sich mit dem Reaktionsfortschritt ändern.

Um dieses Problem zu umgehen wurde folgender Ansatz gewählt:

Für die Zeit vor dem Dosieren wird ein konstanter Wärmeübergangskoeffizient angenommen, welcher durch die Parameteridentifikation angepasst wird.

$$\alpha_{Reaktor} = \alpha_r^a \quad (4-21)$$

Während des Dosierens besteht die Annahme, dass der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{Reaktor}$ einen Sprung nach unten zu kleineren Werten macht, da das zudosierte Isocyanat eine höhere Viskosität aufweist als die Mischung aus Alkohol und Toluol. Dieser Sprung wird mit dem Parameter α_r^b beschrieben. Weiterhin wurde ein dritter Parameter α_r^c eingeführt, der die Umsatzabhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten beschreibt. Während der Reaktion wird der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{Reaktor}$ wie folgt beschrieben:

$$\alpha_{Reaktor} = \alpha_r^a + \alpha_r^b + X \cdot \alpha_r^c \quad (4-22)$$

Als Lösungen sind bei der Anpassung für α_r^b und α_r^c nur negative Werte erlaubt, so dass folgender Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten vorgegeben ist (Abbildung 4-6).

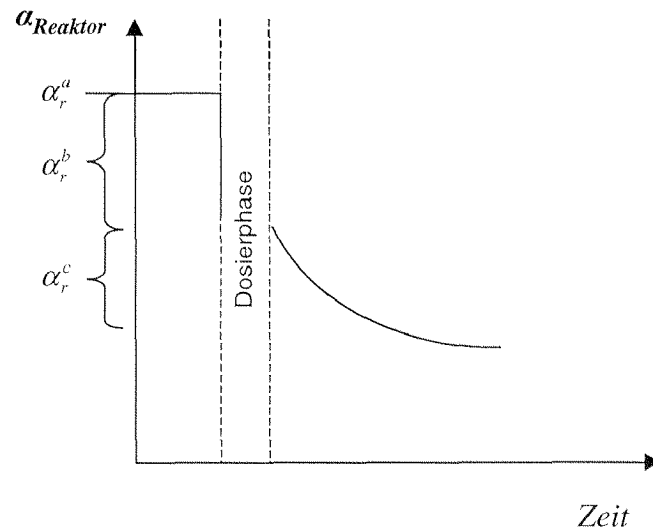


Abb. 4-6: Vorgegebener, schematischer Verlauf von α_{Reaktor} gegen die Zeit, vor und nach der Dosierung. Die verschiedenen Bereiche in denen die 3 Parameter zum Kurvenverlauf beitragen sind an der Y-Achse markiert. Die Parameter α_r^b und α_r^c tragen erst nach der Dosierung zum Kurvenverlauf bei.

Die Vorgabe des Kurvenverlaufs von α_{Reaktor} ist gerechtfertigt, weil die Viskosität der Reaktionsmischung durch das Zudosieren des Isocyanats und während der Reaktion zunimmt.

Mit der erwähnten Optimize Toolbox in ACSL erfolgt die Identifizierung der 5 Parameter ΔH_R , $k(T)$, α_r^a , α_r^b und α_r^c .

Abbildung 4-7 zeigt das Resultat einer Parameteranpassung an 150 Messpunkten die bei 54 °C (Versuch 12, 2. Serie, Tabelle 4-2) aufgenommen wurden. Die simulierte Wärmeproduktionskurve wird von der durchgezogenen Linie repräsentiert. Die Dosierungsphase, bei der keine Messpunkte in der Auswertung berücksichtigt werden, ist eingezeichnet. Die ersten 30 Messpunkte repräsentieren den Steady-State-Zustand vor der Dosierung. Weitere 120 Messpunkte in gleichen Abständen stellen die Wärmeproduktionskurve während der Reaktion dar.

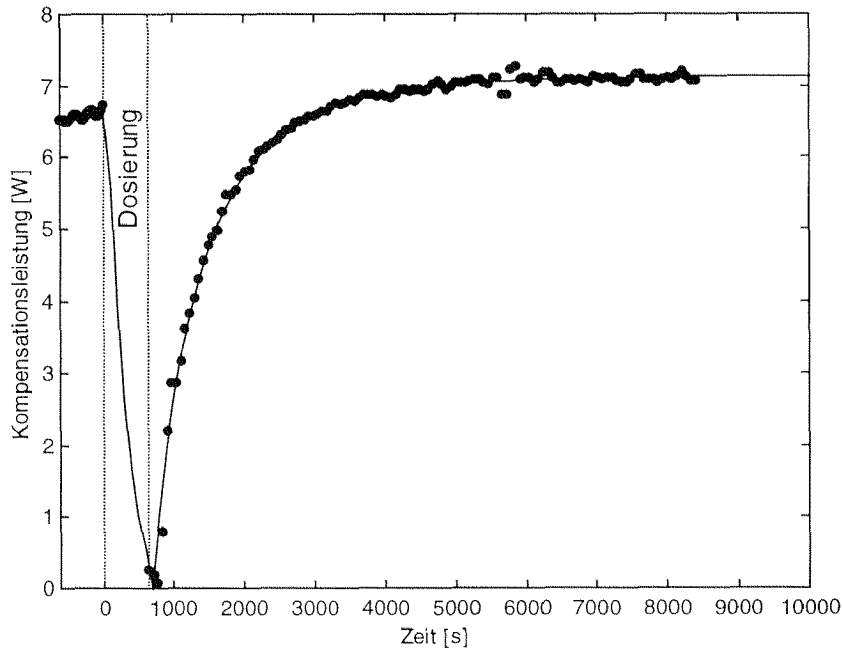


Abb. 4-7: Anpassung der simulierten Kompensationsleistung (durchgezogene Linie) an Messpunkte der Kompensationsleistung (schwarze Punkte) einer Reaktion (54°C; 3 mol/l 2-Butanol; 1.2 mol/l Phenylisocyanat; Versuch 12; 2. Serie; Tabelle 4-2). Der Bereich der Dosierung wird nicht ausgewertet, da weder die Dosiertemperatur noch die Mischungsenthalpie bekannt sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 33 Experimente durchgeführt (vgl. Tabelle 4-2). Für jedes der 33 Experimente wurde die beschriebene Identifizierung der fünf Parameter ΔH_R , $k(T)$, α_r^a , α_r^b und α_r^c betrieben. Dies wurde mit 7 verschiedenen Sätzen von Startwerten für die fünf Parameter wiederholt.

Alle 231 Ergebnisse für $k(T)$ bei verschiedenen Temperaturen wurden im Arrheniusplot (siehe Abbildung 4-16) eingetragen. Eine lineare Regression lieferte die Aktivierungsenergie E_a und den präexponentiellen Faktor k_0 .

Danach wurde der Mittelwert für die reaktionstechnischen Parameter ΔH_R und $k(T)$ über die Startwertsätze für jedes einzelne Experiment getrennt gebildet.

Ein weiterer Mittelwert für ΔH_R konnte über die gesamten 33 Experimente bei einem einzigen Startwertsatz gebildet werden, da ΔH_R unabhängig von den Reaktionsbedingungen sein sollte. Für beide Mittelungen wurde die Standardabweichung bestimmt.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde anhand von fünf Experimenten überprüft (vgl. Tabelle 4-2), die bei den selben Bedingungen durchgeführt wurden. Hier wurde ebenfalls über die Startwertsätze und über die Experimente gemittelt.

Diese Messungen bei 54 °C ermöglichten die Bestimmung eines Mittelwerts und einer Standardabweichung für die Geschwindigkeitskonstante $k(54^{\circ}\text{C})$ über verschiedene Experimente.

4.3.3 FTIR

4.3.3.1 Geräteaufbau

Die FTIR Messungen werden vom selben Reaktionsgemisch in der gleichen Apparatur und zur selben Zeit aufgenommen wie das kalorimetrische Signal. Der Aufbau der gesamten Apparatur ist auch in Kapitel 4.3.2.1 beschrieben und in den Abbildungen 4-2, 4-8 und A-1 bis A-7 dargestellt. Die Integration des ATR Dipper-Kopfes in das Kalorimeter erfolgt wie in Abbildung 4-8 gezeigt mit Hilfe eines Normschliffs, der durch den Kühlmantel ragt.

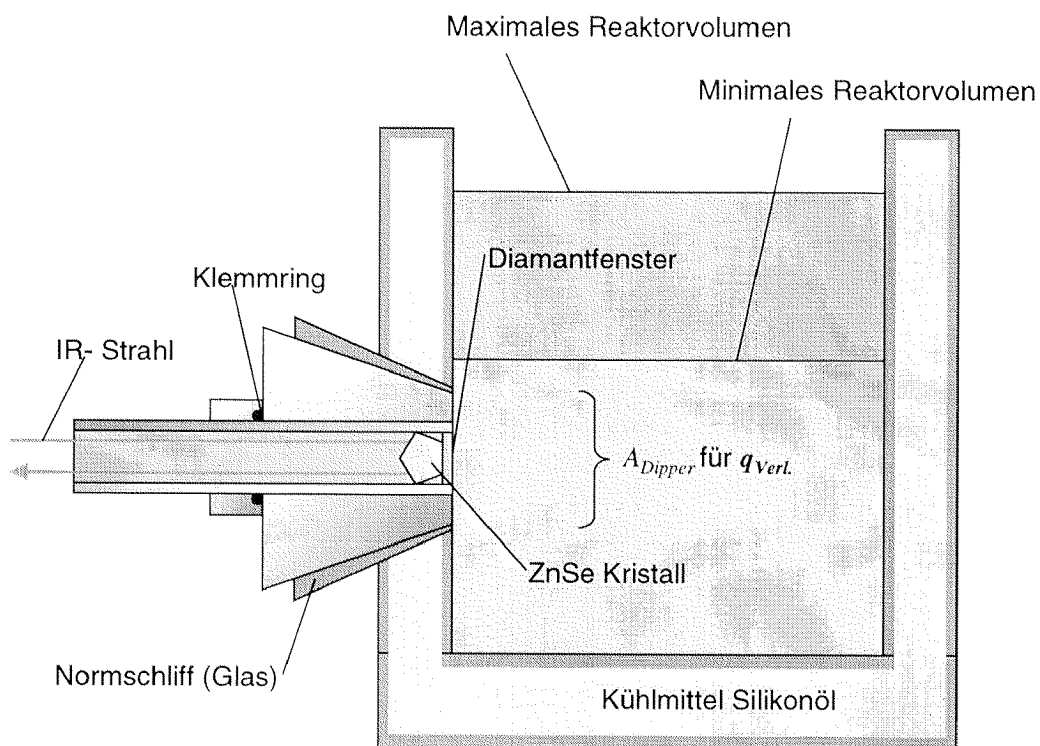


Abb. 4-8: Integration des ATR Dipper-Systems in das Kalorimeter. Die Abdichtung erfolgt mit einem Klemmring. Der Strahlengang des eintreffenden und des reflektierten IR-Strahls sind skizziert. Der Füllstand des Kalorimeters kann nur in den gezeigten Grenzen variiert werden. Die Fläche die zu Wärmeverlusten durch den Dipper führt, ist entsprechend gekennzeichnet.

Die Arbeitsweise und die damit verbundenen Probleme der ATR Technik werden im Anhang auf Seite 129 angesprochen.

Aufgrund der geringen Intensität des IR-Strahls muss nach der abgeschwächten Totalreflexion ein hochempfindlicher MCT Detektor (Mercury Cadmium Tellur) verwendet werden. Beim Spektrometer handelt es sich um das handelsübliche Equinox55[®] von Bruker[®], das mit einem Dipper System von Axiom[®] ausgestattet wurde. Die nötigen Anpassungen wurden von Bruker übernommen. Zur Aufnahme von zeitaufgelösten FTIR-Spektren wurde das Opus Chrom[®] Softwarepaket verwendet.

4.3.3.2 Durchführung der Reaktionsmessung

Die Vorgehensweise beim Befüllen des Kalorimeters wurde schon in Kap 4.3.2.4 beschrieben.

Alle Messungen und Kalibrationen werden mit einer Wellenzahl-Auflösung von 2 cm^{-1} durchgeführt. Das Interferrogramm wird doppelseitig aufgenommen. Es werden immer 40 Interferrogramme aufgenommen, die in Spektren umgewandelt und dann addiert werden müssen, dies dauert 50 Sekunden.

Die IR-Messung wird vor dem Befüllen des Reaktors gestartet, so dass eine Hintergrundmessung in Luft aufgenommen werden kann. Alle weiteren Messungen zeigen dann die jeweilige Zusammensetzung des Reaktorinhalts, am Anfang das reine Lösungsmittel, danach das Summenspektrum aus Toluol und 2-Butanol, am Ende die Reaktionsmischung. Die Auswertung erfolgt erst nach der Einstellung des thermischen Gleichgewichts mit dem Start der Zudosierung. Das zudosierte Isocyanat nimmt zunächst zu, da es sich um ein Semibatch-Verfahren handelt, um dann nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung abzunehmen. Abbildung 4-9 zeigt einen zeitlich aufgelösten Spektrenausschnitt. Auf der linken Seite bei 2200 Wellenzahlen ist eine Bande zu sehen, die dem Isocyanat zugeordnet werden kann. Man erkennt deutlich die Zunahme während der Dosierung und die spätere Abreaktion.

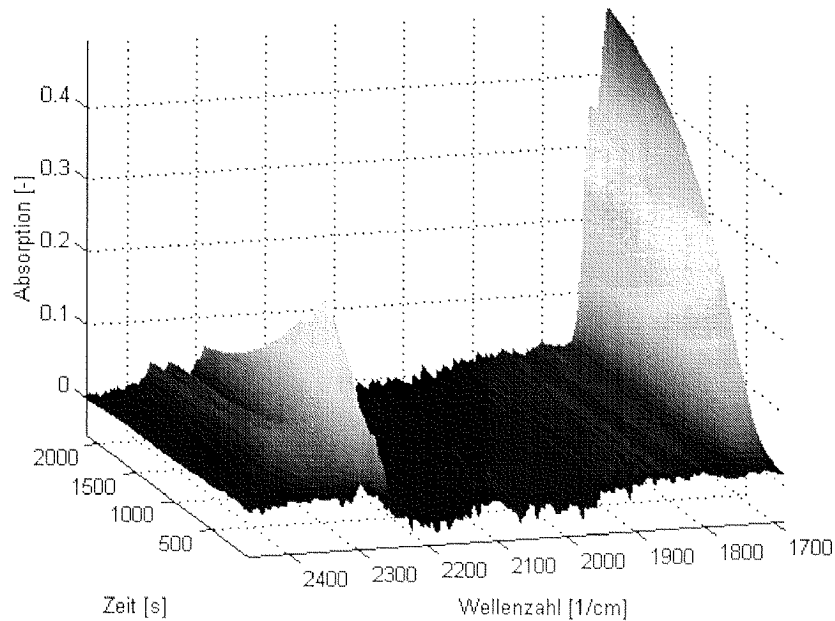


Abb. 4-9: Zeitaufgelöste Infrarot Spektren im Wellenzahlbereich 2400 bis 1700 cm^{-1} . Die Zu- und Abnahme des zudosierten Phenylisocyanats bei 2250 cm^{-1} ist gut zu erkennen. Die Zunahme des Urethans wird von der Bande bei 1750 cm^{-1} angezeigt.

Die Bande bei 1750 cm^{-1} ist auf eine Absorption des Produktes zurückzuführen. Auf dieser Abbildung ist eine weitere charakteristische Eigenheit der ATR Spektroskopie zu sehen. Diamant, mit dem in dieser Arbeit ATR-Spektroskopie betrieben wird, besitzt Eigenabsorptionen von 2800 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} . In diesem Bereich kann kein auswertbares FTIR-Spektrum aufgenommen werden. Der Bereich ist in der Abbildung 4-9 am Rauschen zu erkennen. Die Isocyanat-Bande bei 2200 cm^{-1} ist nur sichtbar, da das IR bei dieser Frequenz durch den Diamanten nicht vollständig absorbiert wird. Es gibt auch ATR-Kristalle aus ZnSe oder Germanium, welche in diesem Wellenzahlenbereich keine Absorption besitzen. Diese Materialien sind allerdings chemisch und mechanisch nicht so unempfindlich wie Diamant.

4.3.3.3 Auswertung von IR-Daten ohne Kalibration

In diesem Kapitel wird die Auswertung von IR-Daten ohne eine vorherige Kalibration beschrieben. Diese Art der Auswertung ist nur bei der Identifizierung von Banden möglich, die eindeutig einer Verbindung zugeordnet werden können. Hierbei kann es sich auch um kompliziertere formalkinetische Modelle handeln, als die hier vorgestellte Modellreaktion. Wichtig ist, dass für jede Geschwindigkeits- oder

Gleichgewichtskonstante eine Bande einer Komponente identifiziert werden kann, die im zugehörigen Geschwindigkeitsgesetz auftaucht. Ist dies nicht der Fall, so muss kalibriert werden, oder andere chemometrische Methoden kommen zur Anwendung [53-67].

Nach einem Experiment müssen die gemessenen Spektren von der Spektrometersoftware als Einzelspektren zu verschiedenen Zeiten wie sie Abbildung 4-10 zeigt in MATLAB[®] importiert werden.

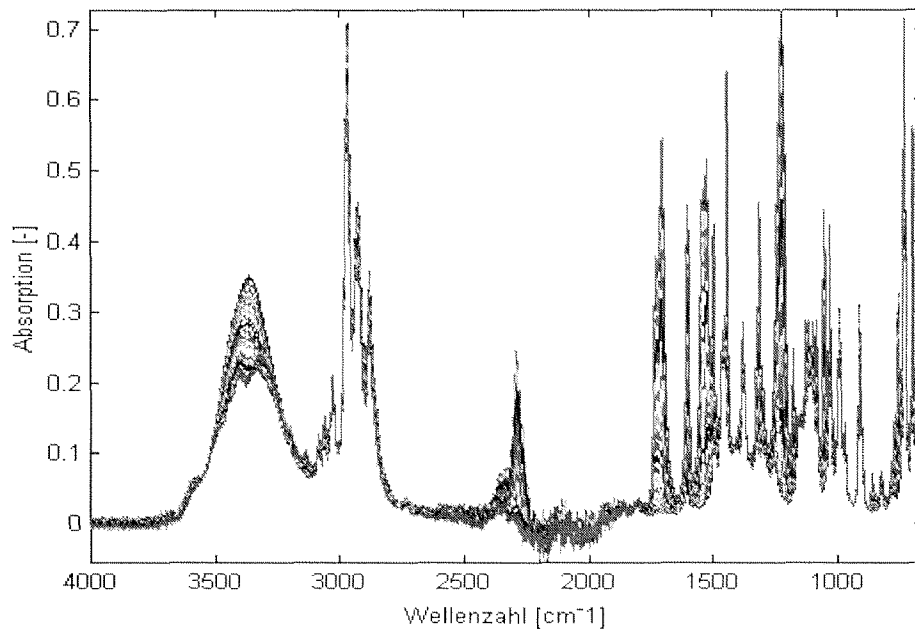


Abb. 4-10: *Gesamter gemessener spektroskopischer Bereich bei ablaufender Modellreaktion zu verschiedenen Zeiten. Die Region zwischen 2700 und 1700 cm^{-1} ist aufgrund der Eigenabsorption des Diamanten stark verrauscht. Unterhalb 1700 cm^{-1} ist die kinetische Auswertung möglich.*

Der Zeitvektor wird getrennt in MATLAB[®] eingelesen. Danach werden alle Operationen und Rechnungen in MATLAB[®] ausgeführt. In Abbildung 4-9 sind im Spektrum Bereiche zu erkennen, die sich während der Reaktion verändern. Das Spektrum oberhalb 3000cm^{-1} besitzt so breite Absorptionsbanden, dass es unwahrscheinlich ist, dort Banden zu identifizieren, die einzelnen Produkten oder Edukten zugeordnet werden können. Zwischen 2800 und 1800cm^{-1} ist wegen der Eigenabsorption des Diamanten keine kinetische Auswertung möglich. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit nur der Bereich zwischen 1700 und 650cm^{-1} zur Auswertung herangezogen. Abbildung 4-11 zeigt diesen in MATLAB[®] bearbeiteten Bereich.

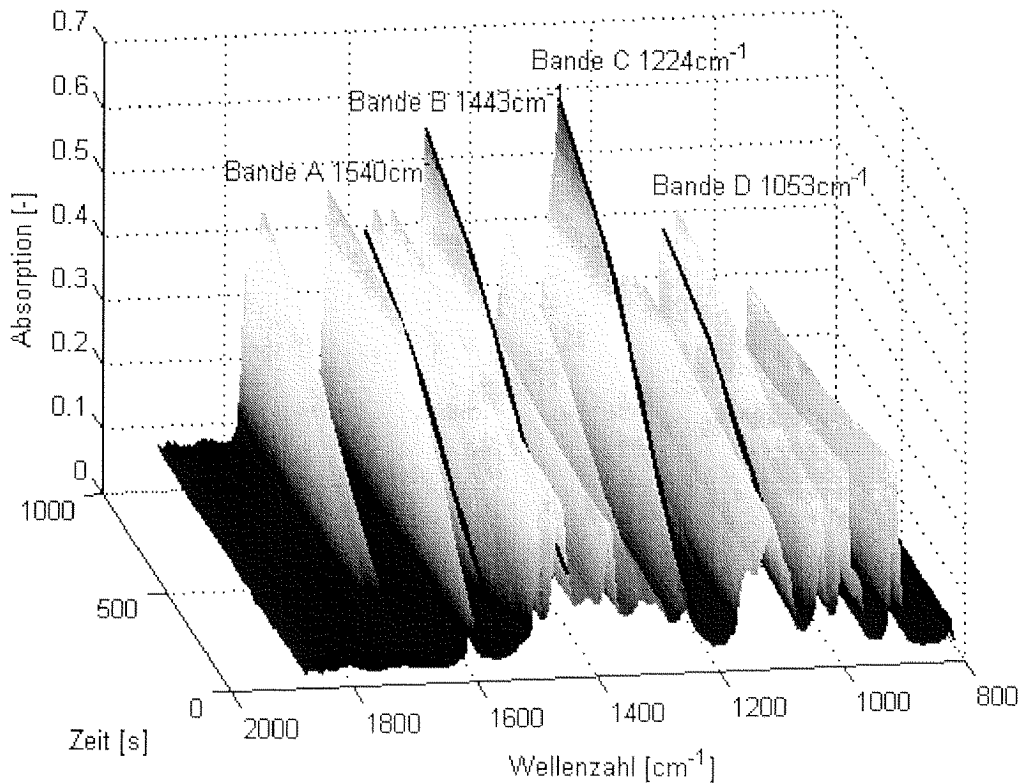


Abb. 4-11: Zeitaufgelöste Spektren der Reaktion von 1.3 mol/l Phenylisocyanat mit 3.3 mol/l 2-Butanol in Toluol bei 44 °C (Experiment 12, 1. Serie, Tabelle 4-2). Zur Auswertung verwendete Frequenzen sind markiert.

Deutlich sind Banden sichtbar, die in einer Weise wachsen, wie man es von einem Produkt, das in einem Semibatch-Reaktor nach einem Gesetz zweiter Ordnung gebildet wird, erwartet. Es werden vier dieser Banden ausgewählt. Mit einem Matlab-Programm in dem die zu untersuchenden Frequenzbereiche eingegeben werden müssen, werden die vier Bandenmaxima bestimmt und gegen die Zeit ausgelesen. Diese Daten entsprechen einem direkt zur Konzentration proportionalen Signal. Das Lambert Beer'sche Gesetz gilt eigentlich nur für verdünnte Systeme bei konstanter Temperatur wird hier allerdings angewendet und sieht im Fall der ATR-Spektroskopie wie folgt aus:

$$A = \varepsilon(\nu) \cdot l(\nu) \cdot c_{\text{Urethan}} \quad (4-23)$$

Bei der ATR Spektroskopie sind sowohl der Extinktionskoeffizient $\varepsilon [l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ als auch die Weglänge $l [cm]$ des IR-Lichts in der organischen Phase Funktionen der Frequenz $\nu [cm^{-1}]$.

Die Extraktion der Bandenhöhe gegen die Zeit für die vier Maxima ist im oberen Teil der Abbildung 4-12 gezeigt.

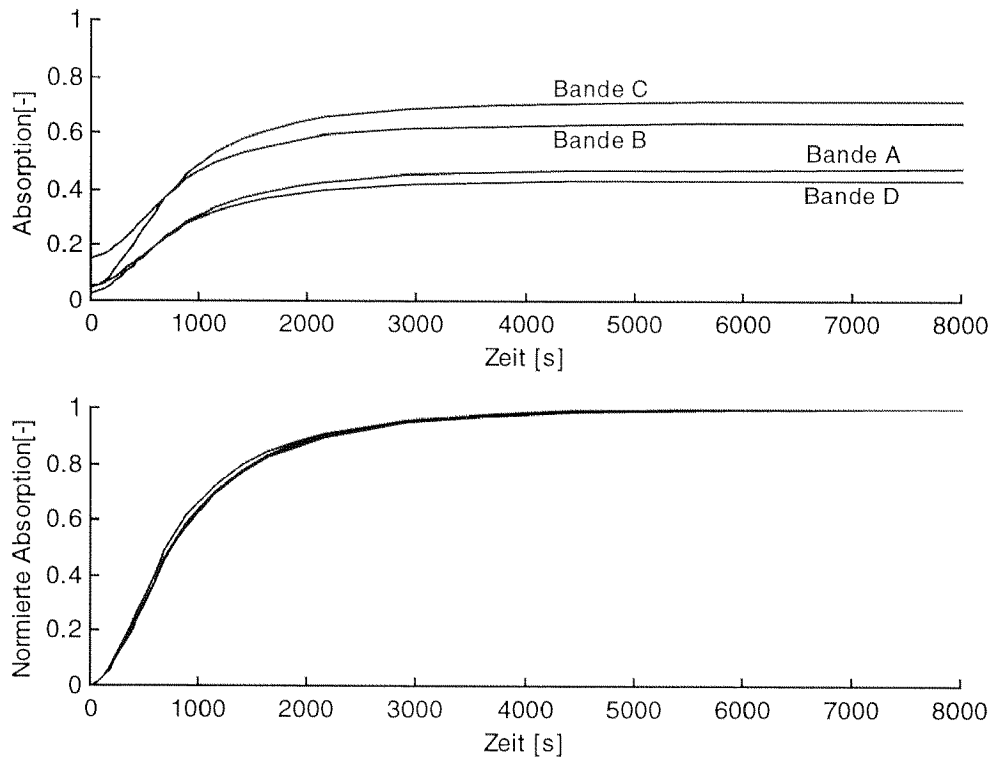


Abb. 4-12: *Oben: Plot der Absorptionshöhe von verschiedenen Banden gegen die Zeit
Unten: Resultat der Normierung der Absorptionshöhe gemäss Gleichung 4-24.*

Der obere Teil der Abbildung 4-12 zeigt wie ähnlich der Verlauf der Absorptionsbandenhöhe mit der Zeit bei den 4 verschiedenen Wellenzahlen ist. Aber der Absolutwert ist aufgrund der Proportionalitätsfaktoren wie des Extinktionskoeffizienten ϵ und der Weglänge l aus Gleichung (4-23) verschieden. Aus diesem Grunde werden die vier Absorptionsverläufe auf Werte zwischen 0 und 1 normiert. Die Normierung der Absorption erfolgt wie folgt:

$$A^* = \frac{A - A_{\text{Anfang}}}{A_{\text{Max}} - A_{\text{Anfang}}} \quad (4-24)$$

Hier sind A die Absorption, A^* die normierte Absorption zwischen 0 und 1, A_{Anfang} die Anfangsabsorption beim Beginn der Dosierung und A_{Max} die Absorption beim Abbruch der Messung.

Dadurch ergeben sich, wie der untere Teil der Abbildung 4-12 zeigt, vier nahezu identische Absorptionsverläufe.

Bei der folgenden Simulation der entsprechenden Urethankonzentrationen aus den Einsatzverhältnissen der Reaktanden muss die Dosierungsphase bei der IR-Auswertung nicht ignoriert werden, da die Massenbilanz im Reaktor jederzeit bestimmt ist. Bei der Kalorimetrie fehlen dagegen Daten die eine Energiebilanz zu jedem Zeitpunkt ermöglichen.

Mit Hilfe der Gleichungen (4-1), (4-18), (4-19) und (4-20) kann nun die Konzentration des Urethans zu jedem Zeitpunkt des Versuchs für verschiedene $k(T)$ ausgehend von den Anfangskonzentrationen der Edukte, der Dosierrate $\beta [ml\ min^{-1}]$ und der Dosierdauer $t_{dos} [s]$ simuliert werden. Der Aufbau des Matlabprogramms zur IR-Auswertung ist im Anhang in Abbildung A-16 dargestellt.

Zur Kurvenanpassung werden auch die simulierten Konzentrationen normiert, indem durch die Konzentration des Urethans beim Versuchsabbruch dividiert wird.

$$c^* = \frac{C_{Urethan}}{C_{Urethan_Ende}} \quad (4-25)$$

Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate können die simulierten und normierten Konzentrationsverläufe an die normierten gemessenen Absorptionsverläufe durch eine Variation von $k(T)$ in Gleichung 4-1 angepasst werden. Als Resultat der Parameteranpassung wird $k(T)$ erhalten.

Abbildung 4-13 zeigt ein gefittetes Signal einer wachsenden Absorptionsbande einer Messung bei 44°C (Experiment 12, 1. Serie, Tabelle 4-2; vgl. Abbildung 4-11) und bei einer Wellenzahl von 1540 cm^{-1} . Die Punkte entsprechen den gemessenen Absorptionen, die durchgezogene Linie entspricht der Simulation der Konzentration.

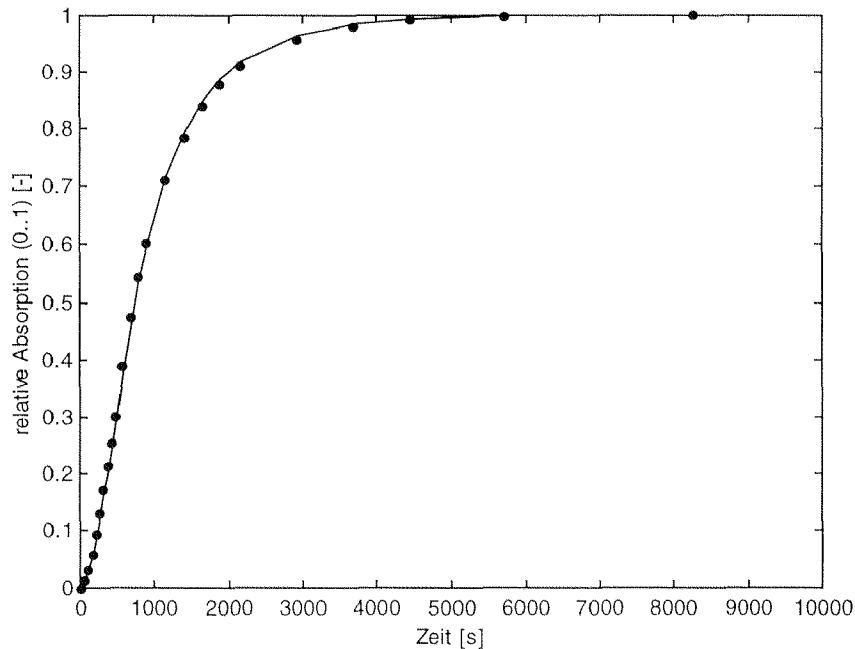


Abb. 4-13: Anpassung der simulierten und normierten Konzentration des Urethans (durchgezogene Linie) an die gemessenen normierten Absorptionen (Messpunkte) um die Geschwindigkeitskonstante zu bestimmen. Die Messwerte während der Dosierung werden bei der Auswertung berücksichtigt.

Diese Anpassung wurde für alle 33 Versuche, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wiederholt.

Aus den vier gefitteten Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ für jedes der 33 Experimente konnten mit Hilfe einer Arrhenius Auftragung die Aktivierungsparameter bestimmt werden.

Die Parameteridentifikation lieferte unabhängig vom Startwert immer wieder die gleichen Resultate für eine Geschwindigkeitskonstante bei einem bestimmten Versuch und einer bestimmten Wellenlänge. Aus diesem Grund konnten bei der IR-Auswertung die Mittelwerte und die Standardabweichungen nicht aus verschiedenen Startwertsätzen wie bei der kalorimetrischen Auswertung bestimmt werden.

Mittelwerte und Standardabweichungen wurden aus den vier Ergebnissen für die Geschwindigkeitskonstante gebildet, welche die vier Banden für jeden Versuch lieferten.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Kalorimetrie

4.4.1.1 Bestimmung des Kalibrationsparametersatzes

Wie in Kapitel 4.3.2.3 schon erwähnt, werden die Kalibrationsparameter P_{L1} , P_{L2} , P_{L3} und P_I so angepasst, dass die Simulation mit den gemessenen Datenpunkten die geringste Abweichung aufweist (least square).

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Parameters $P_J [m^2 K W^{-1}]$ von der Manteltemperatur wurde zunächst keine Funktion für P_J vorgegeben, sondern P_J wurde unabhängig für jede Manteltemperatur getrennt angepasst. Abbildung 4-14 zeigt den Verlauf von P_J in Abhängigkeit der Manteltemperatur.

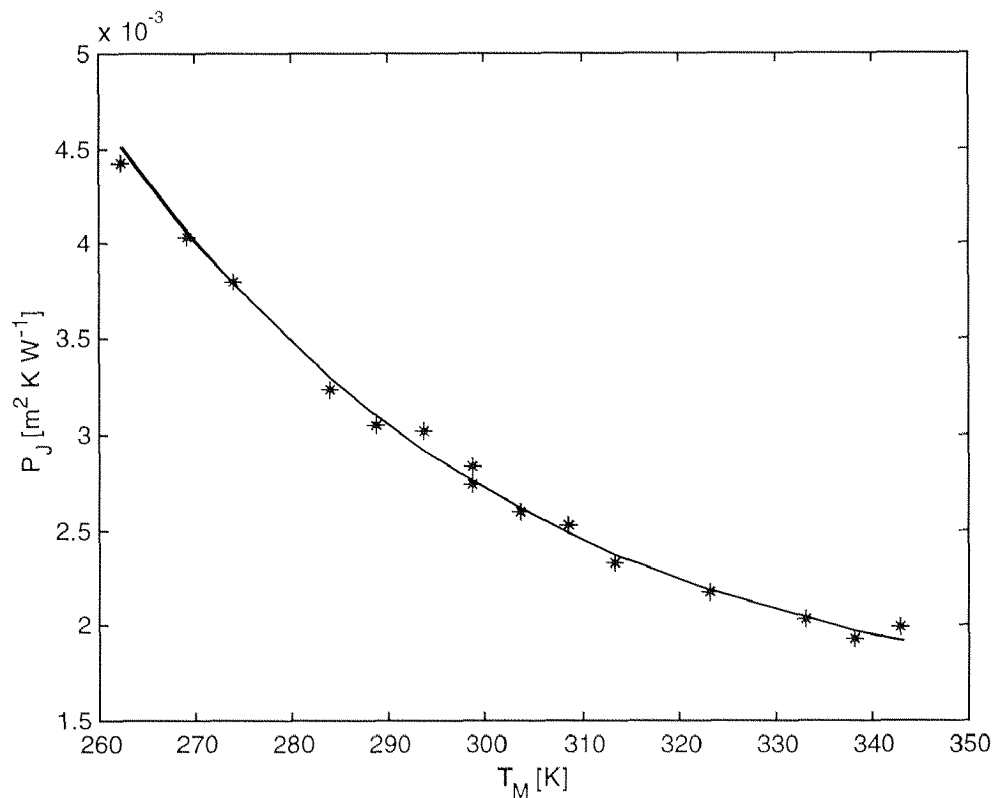


Abb. 4-14: Darstellung der Abhängigkeit des Parameters P_J von der Manteltemperatur T_M . Die schwarze Linie entspricht der angepassten Funktion (Gleichung 4-6), welche die Temperaturabhängigkeit beschreibt.

Die Werte für P_j nehmen mit steigender Manteltemperatur ab. Aus diesem Grund werden in der anschliessenden Fittprozedur nicht mehr unabhängige Werte für P_j erlaubt, sondern nur noch Werte die der Funktion aus Gleichung 4-6 in Kapitel 4.3.2.2 entsprechen. Dabei werden drei Parameter angepasst ($P_{j,1}$, $P_{j,2}$ und $P_{j,3}$), welche für alle Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen übereinstimmen müssen. Die gefittete Funktion ist in Abbildung 4-14 gezeigt. Unter Verwendung dieser Funktion wird eine simulierte Kalibrationsfläche erhalten, welche grosse Ähnlichkeit mit der in Abbildung 4-3 gezeigten hat.

Abbildung 4-15 zeigt die Güte der Parameteranpassung, indem die Differenzen als absolute Fehler zwischen Modellvorhersage (simulierte Kalibrationsfläche) und Messpunkten (gemessene Kalibrationsfläche) gezeigt werden. Der relative Fehler beträgt höchstens 4 Prozent.

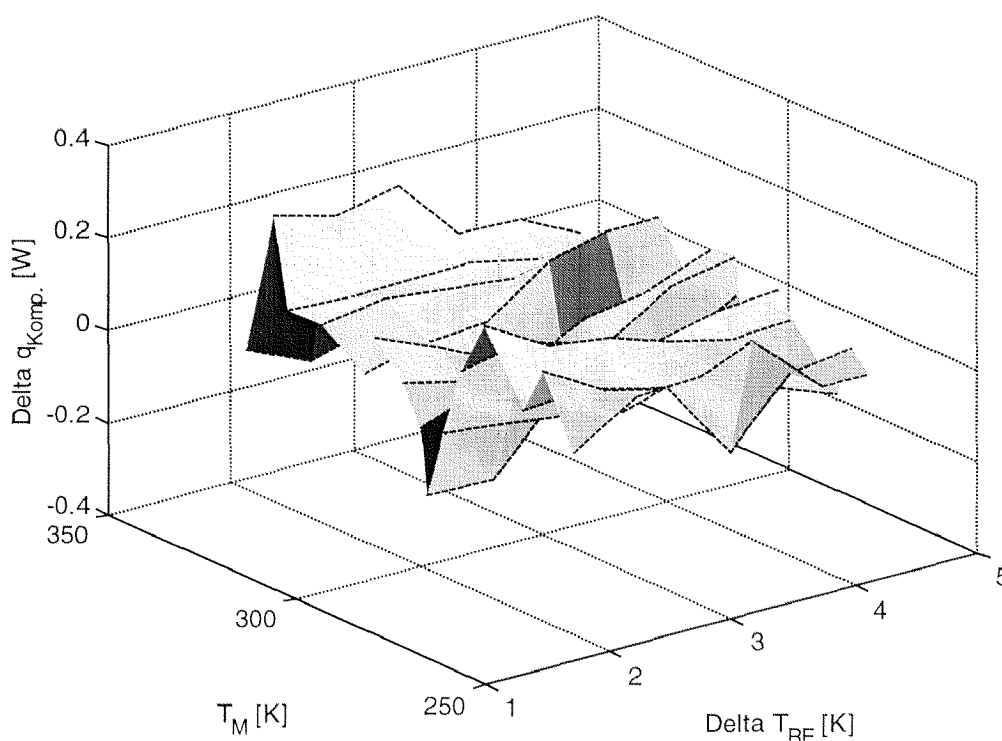


Abb. 4-15: Darstellung des absoluten Fehlers der Kompensationsleistung bei verschiedenen Bedingungen.

In der Tabelle 4-3 sind die Kalibrations- oder Geräteparameter aufgelistet, die aus der Kalibration mit anschliessender Parameteridentifikation gewonnen wurden.

Tab. 4-3: Übersicht über die identifizierten Geräteparameter: Für Toluol und Wasser liegen alle Parameter in der gleichen Grössenordnung.

Geräteparameter	Toluol	Wasser
$P_{j,1} [K^{-1}]$	-0.0237	-0.0272
$P_{j,2} [m^2 K W^{-1}]$	1.534506	2.699879
$P_{j,3} [m^2 K W^{-1}]$	0.001474	0.002099
$P_i [K W^{-1}]$	27.5845	18.050245

Die Kalibration wurde auch mit Wasser durchgeführt, was zum Parametersatz in der zweiten Spalte der Tabelle 4-3 führte. Die Kalibrationsfläche für Wasser wird im Anhang A-V in Abbildung A-13 gezeigt. Die Kalibrationsmessungen sind im Anhang A-V in Tabelle A-4 aufgelistet. Die Kalibrationsfläche für Wasser unterscheidet sich stark von derjenigen für Toluol (vgl. Abbildung 4-3, Seite 67 und Abbildung A-13 im Anhang auf Seite 135). Trotzdem gelang es beide Flächen mit den selben Gleichungen zu beschreiben. Die Geräteparameter liegen in der gleichen Grössenordnung. Die Unterschiede in den Kalibrationsflächen beruhen somit nur auf den verschiedenen Stoffwerten von Toluol und Wasser.

Ein wichtiges Resultat im Zusammenhang mit der Kalibration ist die Tatsache, dass die Geräteparametersätze, welche mit Wasser als Kalibrationssubstanz erhalten wurden, zu den gleichen reaktionstechnischen Parametern führten, wie die Geräteparametersätze die mit Toluol bestimmt wurden. Dies ist der Beweis dafür, dass es gelungen ist die Geräteparameter von den Parametern der Reaktionsmischung zu trennen. Die Kalibration ist somit absolut unabhängig von der späteren Reaktion und könnte auch mit anderen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Dies gilt für Flüssigkeiten die Viskositäten wie Wasser oder Toluol aufweisen, inwieweit dies noch für sehr viskose Flüssigkeiten gilt wurde nicht weiter untersucht.

4.4.1.2 Bestimmung der reaktionstechnischen Parameter der Modellreaktion

Der Arrheniusplot in Abbildung 4-16 zeigt die Ergebnisse der Parameteridentifikation für den reaktionstechnischen Parameter $k(T)$. In Kapitel 4.3.2. in Tabelle 4-2 auf Seite 75 sind die Bedingungen bei denen die 33 Messungen durchgeführt wurden dargestellt. Zur Anpassung der Parameter wurden 7 verschiedene Startwertsätze für jedes der 33 Experimente verwendet und anschliessend alle 231 Resultate in der

Arrheniusauftragung in Abbildung 4-16 eingezeichnet. Die lineare Regression lieferte die Aktivierungsenergie E_a und den präexponentiellen Faktor k_0 .

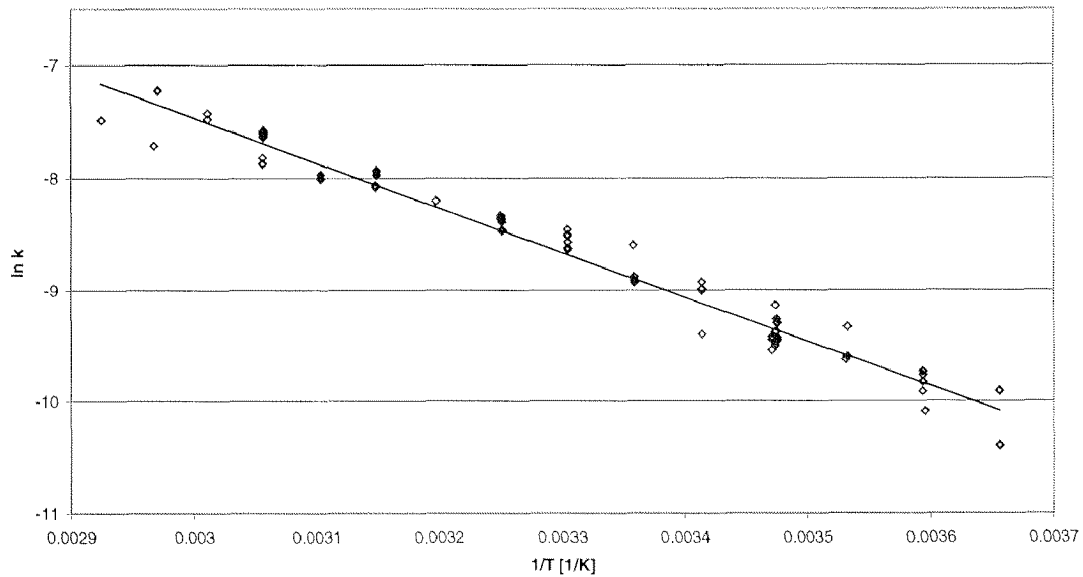


Abb. 4-16: Darstellung der 23 angepassten Geschwindigkeitskonstanten in Form einer Arrheniusauftragung.

In Tabelle 4-4 sind die Ergebnisse der Parameteridentifikation zusammengefasst. In der ersten Spalte werden die Mittelwerte und die Fehler, die aus der Verwendung der 7 Startwertsätze resultierten, angegeben. In der zweiten Spalte werden die Resultate aufgelistet, die sich aus einer Mittelung über die Experimente ergaben. Der Fehler und der Mittelwert der Reaktionsenthalpie ΔH_R kann aus 33 Messungen bestimmt werden, derjenige für die Geschwindigkeitskonstanten bei 54°C $k(T_{54^\circ\text{C}})$ aus den 5 Reproduzierbarkeitsmessungen.

Tab. 4-4: *Ergebnisse der Parameteridentifikation aus den kalorimetrischen Daten. Mittelwerte mit Standardabweichungen. Die Standardabweichung von $k(T_{54^{\circ}\text{C}})$ wurde aus den fünf Reproduzierbarkeitsmessungen bestimmt. Die Fehler für die Aktivierungsparameter wurden aus der linearen Regression aller Ergebnisse über alle Startwerte erhalten.*

Reaktionstechnische parameter	Gemittelt über 7 Startwertsätze	Gemittelt über Experimente
ΔH_R [kJ mol ⁻¹]	-93.1 ± 5.2	-93.1 ± 18.7 (33 Experimente)
$k(T_{54^{\circ}\text{C}})$ [l mol ⁻¹ s ⁻¹] 10 ⁻⁴	5 ± 0.039	5 ± 0.1 (5 Experimente)
Ergebnis aus allen 231 Anpassungen		
E_a [kJ mol ⁻¹]	33.3 ± 0.5	
k_0 [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	96.2 ± 17.3	

Die Ergebnisse für die Aktivierungsparameter wurden aus der linearen Regression aller 231 Anpassungen erhalten.

4.4.2 FTIR

Die Arrheniusauftragung in Abbildung 4-17 zeigt die Ergebnisse der Anpassung von $k(T)$ an die FTIR-Messungen. Die Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least square), bei der die Abweichungen zwischen normierten Urethankonzentrationen und den gemessenen und normierten Absorptionen minimiert werden. Alle 4 ausgewerteten Banden müssten ähnliche Ergebnisse für die kinetischen Parameter ergeben.

Aus Abbildung 4-17 ist zu erkennen, dass bei der getrennten Auswertung der 4 Banden sehr ähnliche Geschwindigkeitskonstanten im gesamten Temperaturbereich erhalten werden. Auch die Aktivierungsparameter sind ähnlich. Bei der getrennten Bestimmung der Aktivierungsparameter aus den vier Banden erhielt man nach anschließender Mittelwertbildung folgende Ergebnisse für die Aktivierungsparameter.

$$k_0 \text{ [l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}] = 1300 \pm 30\%$$

$$E_a \text{ [kJ mol}^{-1}] = 40 \pm 2\%$$

Die Standardabweichungen zeigen welche Fehler aus der Wahl von unterschiedlichen Banden resultieren können. Die Reaktionsenthalpie kann aus IR-Daten grundsätzlich nicht ermittelt werden.

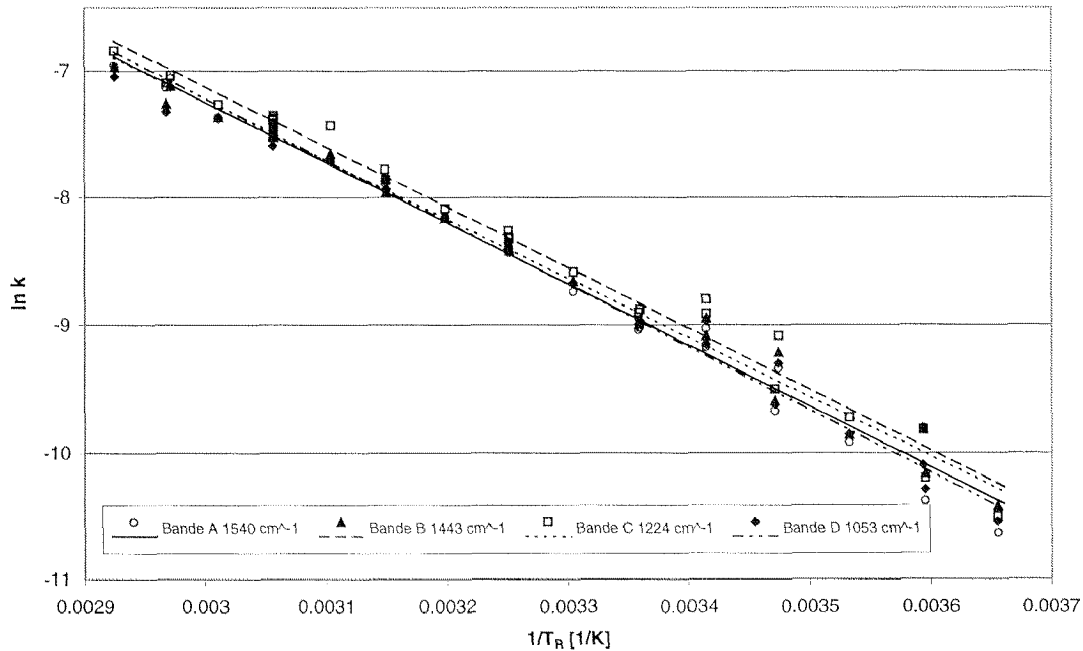


Abb. 4-17: Arrheniusplot der Geschwindigkeitskonstanten aus den FTIR-Messungen. Die Resultate für die verschiedene Banden sind unterschiedlich markiert. Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter in Tabelle 4-5 werden allerdings alle Resultate für alle Banden in der linearen Regression verwendet.

Die Endergebnisse, die sich aus einer Anpassung für alle Banden ergaben, sind in Tabelle 4-5 dargestellt. Zu deren Bestimmung wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen nicht über eine Variation der Startwerte bestimmt, da die Parameteridentifikation von $k(T)$ für verschiedene Startwerte nur zu einem Ergebnis führt, sondern aus den Resultaten für die verschiedenen Banden. Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurden alle 132 angepassten Geschwindigkeitskonstanten (4 Banden, 33 Messungen) der Arrheniusauftragung zur linearen Regression verwendet.

Tab. 4-5: Ergebnisse der Parameteridentifikation aus den spektroskopischen Daten: Mittelwerte mit Standardabweichungen. Die Standardabweichung von $k(T_{54^\circ\text{C}})$ wurde aus den fünf Reproduzierbarkeitsmessungen bestimmt. Die Fehler für die Aktivierungsparameter wurden aus der linearen Regression aller Ergebnisse über alle vier Banden erhalten.

Reaktionstechnische parameter	Gemittelt über 4 Banden	Gemittelt über 5 Experimente
$k(T_{54^\circ\text{C}})$ [$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$] 10^{-4}	5.8 ± 0.3	5.8 ± 0.2
Ergebnis aus allen 4*33 Ergebnissen für k(T)		
E_a [kJ mol^{-1}]	39.6 ± 0.5	
k_0 [$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]	1200 ± 200	

4.5 Diskussion

4.5.1 Ist das Kalorimetermodell sinnvoll?

Die in Kapitel 4 in Tabelle 4-3 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Kalibrationsparametersätze, die mit den sehr verschiedenen Kalibrationsflüssigkeiten Wasser und Toluol bestimmt wurden, ähnliche Werte aufweisen, obwohl die eigentlich gemessenen Kalibrationsflächen vollkommen verschieden aussehen. Dies zeigt, dass es gelungen ist, den Wärmeübergang in zwei Teile zu trennen, einen Teil, der die Innenseite des Reaktors beschreibt und nur vom Reaktorinhalt abhängt, und in einen gerätespezifischen Teil, der die Wärmeleitung in der Glaswand und den Wärmeübergang in das Silikonöl zusammenfasst.

Verwendet man die beiden Kalibrationsparametersätze zur Reaktionsauswertung, so werden für alle reaktionstechnischen Parameter die gleichen Ergebnisse erhalten. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass es gelungen ist die reaktorspezifischen Teile unabhängig von Reaktorinhalt zu beschreiben.

Es ist plausibel, dass der Parameter P_J des gerätespezifischen Teils von der Silikonöltemperatur abhängig ist. Die in Formel 4-4 und 4-5 gezeigten Wärmewiderstände enthalten den Wärmeübergangskoeffizienten α_{Mantel} , der wiederum über die Reynoldszahl mit der Strömungsgeschwindigkeit des Silikonöls verknüpft ist. Da die Leistung der Pumpe in allen Experimenten als konstant betrachtet werden kann, verringert sich aufgrund der steigenden Viskosität des Silikonöls bei einer Temperaturabnahme die Strömungsgeschwindigkeit des Silikonöls. Der Wärmeübergangskoeffizient α_{Mantel} steigt bei steigender Temperatur bis zu einem Grenzwert, wodurch der Parameter P_J fällt. Genau dieses Verhalten zeigt P_J (vgl. Abbildung 4-14) nach der Anpassung der Funktionsparameter.

Ein weiteres Argument für eine ausreichende Modellierung des Reaktors ist die Tatsache, dass die gemessenen Punkte der Kalibrationsfläche hinreichend genau beschrieben wurden. Die Fehlerfläche in Abbildung 4-15 zeigt, dass diejenigen Wärmeflüsse, die nicht auf der chemischen Reaktion beruhen höchstens $\pm 4\%$ falsch berechnet werden. Bei der Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Reaktorinnenraum, bei der standardmässig gearbeitet wurde ($4\text{ }^\circ\text{C}$) verringert sich dieser Fehler sogar noch auf $\pm 2\%$.

Bei der Parameteridentifikation wird für beide Kalibrationsflüssigkeiten jeweils nur eine Lösung bei einer Variation der Startwertsätze erhalten. Dies zeigt die Stabilität des Reaktormodells.

Bei der Annahme, dass bei den Stoffwerten [105] λ , ρ und η der Kalibrationsflüssigkeiten keine Fehler enthalten sind, und dass der Reaktor und der Dipper genau vermessen wurden (Reaktordurchmesser, Glasdicke, Dipperdurchmesser usw.), stellen falsche Dosierung der Kalibrationsflüssigkeit, die damit verbundene falsche Bestimmung der benetzten Glasfläche und die sich ändernde Umgebungstemperatur die grössten Unsicherheiten dar. Änderungen der Umgebungstemperatur wurden mit Hilfe der Isolationsbox und der Manschettenheizung minimiert. Der Fehler des falschen Dosierens aber bleibt und würde bei einer falschen Berechnung der benetzten Fläche um 10% auch zu einem um ca. 10 % falschen Wert für die Kompensationsheizung führen. Dieser Wert würde allerdings während der Reaktion konstant bleiben, was bedeutet, dass die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ kaum davon betroffen wäre.

Dies gilt auch für die Bestimmung aller konstanten Wärmeflüsse. Etwaige Wärmeverluste durch Verdampfung von Lösungsmittel würden zu einer zu gross gemessenen Kompensationsleistung führen. Da dieser Fehler konstant bleibt, wenn sich der Dampfdruck mit dem Reaktionsfortschritt nicht verändert, hat er keinen Einfluss auf die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.

Die besprochenen Einflüsse wirken sich aber bei der Bestimmung der Reaktionsenthalpie anders aus. Dies fällt auf, wenn man den Fehler für die Reaktionsenthalpie in Tabelle 4-4 betrachtet. Der Fehler bei der Bestimmung der Reaktionsenthalpie ist grösser als bei den Geschwindigkeitskonstanten.

Um die einzelnen Einflüsse von Grössen auf die Resultate zu verstehen, die das Reaktormodell vorhersagt, wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind tabellarisch im Anhang A-IV dargestellt. Die Ergebnisse dieser Sensitivitätsanalyse zeigen, dass das verwendete Reaktormodell sehr sensibel auf die Parameter k und ΔH_R reagiert, allerdings auch auf den Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{Reaktor}$ auf der Reaktorinnenseite.

Bei den Ergebnissen von Tabelle 4-4 und 4-5 ist sowohl eine Standardabweichung über die Versuche (Fehler durch Temperatureinfluss, falsche Dosierung, Variationen in der Versuchsdurchführung) als auch eine Standardabweichung für verschiedene Startwerte (Fehler der mathematischen Methode) angegeben.

Betrachtet man die Resultate der Anpassungen der reaktionstechnischen Parameter für die erste und zweite Spalte in Tabelle 4-4, so fällt auf, dass die Standardabweichung über die Versuche ungefähr 2 bis 3 mal grösser ist als diejenige über die Startwerte. Daraus kann man schliessen, dass die Fehler aus dem mathematischen Algorithmus (Reaktormodell und Reaktionsmodell) kleiner sind als diejenigen die aufgrund der falschen Dosierung oder sonstiger Fehler bei der experimentellen Durchführung entstehen.

4.5.2 Gegenüberstellung der Ergebnisse der Modellreaktion

In diesem Kapitel werden zunächst die gemessenen kinetischen Konstanten verglichen und diskutiert. Im zweiten Teil des Kapitels werden die Ergebnisse der Reaktionsenthalpie behandelt. Anschliessend werden mögliche Ursachen für die Abweichungen angesprochen.

In der Tabelle 4-6 sind noch einmal alle Ergebnisse, die mit Hilfe der Apparatur von der Modellreaktion erhalten wurden dargestellt. Die Spalten enthalten die Ergebnisse für die Modellreaktion aus der Kalorimeterauswertung, der IR-Auswertung und der Literatur.

Tab. 4-6: Übersicht über die Ergebnisse aus den beiden Parameter-Anpassungen (Kalorimeter und FTIR). Zum Vergleich sind in der letzten Spalte die Literaturwerte aufgelistet.

	Leistungs- kompensations- Kalorimeter	FTIR	Literatur [12]
Aktivierungsenergie E_a [kJ mol ⁻¹]	33 ± 3%	40 ± 2%	41 ± 7%
Präexp. Faktor k_0 [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	96 ± 35%	1200 ± 30%	1800
$k(T_{54}^{\circ\text{C}})$ [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	5 * 10 ⁻⁴ ± 2%	5.8 * 10 ⁻⁴ ± 5%	5.2 * 10 ⁻⁴ ± 23%
Reaktionsenthalpie ΔH_R [kJ mol ⁻¹]	-93 ± 20%	---	-85 ± 6%

Vergleicht man die Ergebnisse der FTIR-Messungen mit denen aus der Kalorimetrie und der Literatur, so zeigt sich, dass im vorliegenden Fall die IR-Auswertung ohne Kalibration Aktivierungsparameter liefern kann, die nahe an den Literaturwerten liegen.

Die Unterschiede der Aktivierungsparameter kann man mit einem Arrheniusplot in Abbildung 4-18 verdeutlichen.

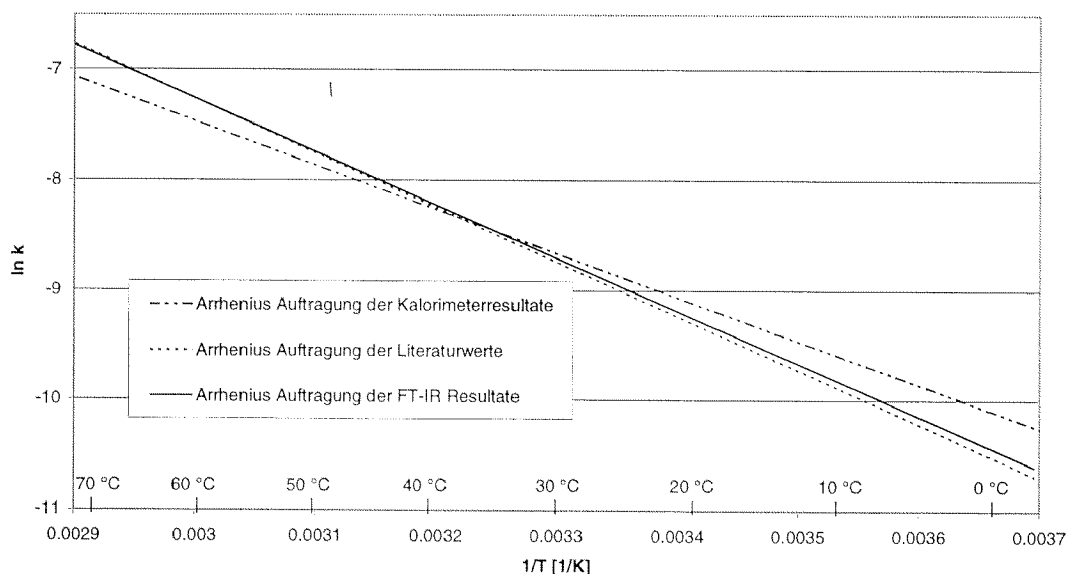


Abb. 4-18: Vergleich der Aktivierungsparameter E_a und k_0 aus Tabelle 4-6 anhand eines Arrheniusplottes.

Die Geraden repräsentieren den Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten über den untersuchten Temperaturbereich. Bei einer Temperatur von 30°C sind die Geschwindigkeitskonstanten gleich, entfernt man sich von dieser Temperatur, werden die Ergebnisse aus der kalorimetrischen Auswertung verschieden von denjenigen aus der Literatur und der IR-Auswertung.

Bei einem Vergleich der Fehler, welche bei 54°C bei der Auswertung mit dem Kalorimeter oder dem IR auftreten, fällt folgendes auf:

Die Abweichungen liegen bei etwa 2 %, wenn man die Standardabweichung über die Experimente beim Kalorimeter betrachtet (Siehe Tabelle 4-5).

Im Falle des IR beträgt der Fehler ungefähr 5 %. Diese beiden Fehler (5 und 2 %) sind wesentlich kleiner als der signifikante Unterschied von bis zu 15% (Abbildung 4-5) zwischen einer Geschwindigkeitskonstanten aus der Kalorimeterauswertung und einer aus der IR-Auswertung im Arrhenius Plot (Abbildung 4-18).

Es ist somit keine Abweichung, die aus den einzelnen Fehlern der beiden Messmethoden resultiert. Während der Reaktion besteht somit eine Temperaturabhängigkeit des Kalorimeters, die nicht berücksichtigt wurde. Die Ursachen können hier nur erahnt werden.

Sicherlich ist der Wärmeübergangskoeffizient auf der Reaktorinnenseite eine grosse Fehlerquelle, da er durch drei verschiedene Parameter beschrieben werden muss. Da diese Parameter stoffwertabhängig (Viskosität, Dichte) sind, könnte der systematische Gang der k -Werte mit der Temperatur durch eine unzureichende Beschreibung der Stoffwertänderung während der Reaktion erklärt werden. Die in dieser Arbeit verwendete umsatzabhängige Stoffwertänderung ist zwar eine übliche, aber nicht unbedingt richtige Beschreibung des Phänomens.

Bei der IR-Auswertung besteht nicht das Problem, dass während der Dosierphase keine Messwerte zur Auswertung herangezogen werden können. Die Stoffbilanz, die für die IR-Auswertung wichtig ist, ist zu jedem Zeitpunkt definiert. Wichtig für die Simulation ist lediglich, dass der Reaktor während der Zudosierung isotherm bleibt und gut durchmischt ist. Deshalb kann bei Anwendung der FTIR-Spektroskopie das vollständige Experiment ausgewertet werden.

Die Abweichungen zwischen Literatur und IR-Ergebnissen liegen sicherlich im Rahmen der statistischen Fehler. Die Literaturwerte können somit bestätigt werden.

Ein Kritikpunkt der vorgestellten IR-Auswertung könnte die potentielle Überlagerungen von Banden sein, die zu einer falschen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten führen könnte. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, wurden von den beteiligten Komponenten Reinspektren aufgenommen. Die Intensitäten der Absorptionsbanden sind in der Reaktionsmischung verschieden von den hier dargestellten Reinstoffspektren, doch anhand von Abbildung 4-6 ist zu erkennen, dass die vier ausgewählten Produktbanden sich nicht nennenswert mit anderen Banden überlagern.

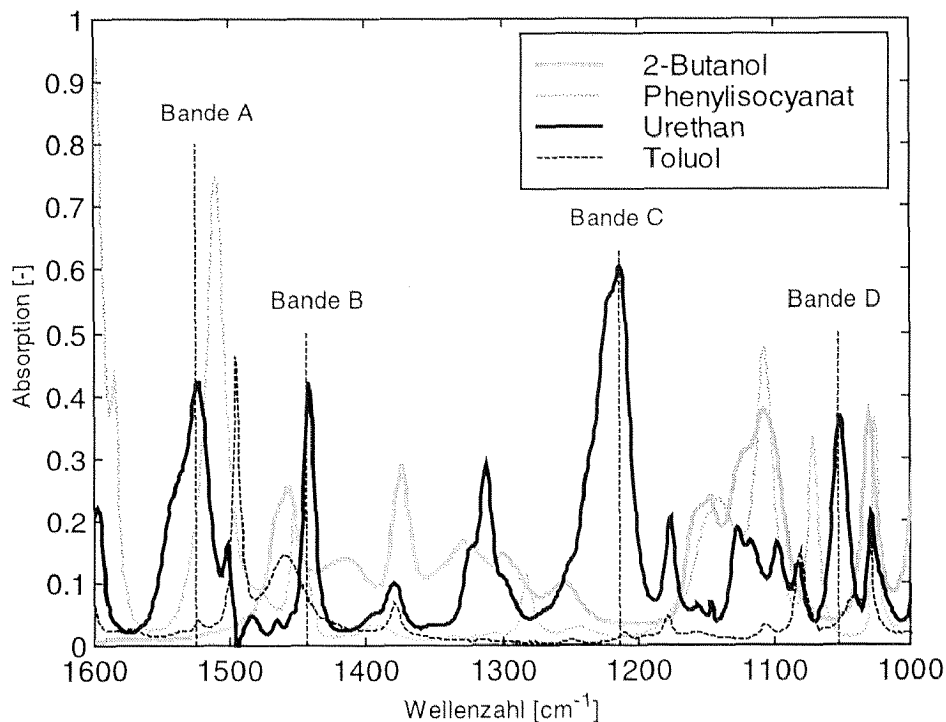


Abb. 4-19: IR-Spektren der reinen Komponenten. Die für die Auswertung verwendeten Banden sind gekennzeichnet.

Dies bedeutet, dass die in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten nicht verfälscht werden. Ist es nicht möglich Reinspektren aufzunehmen, kann die Verschiedenheit der identifizierten Geschwindigkeitskonstanten von verschiedenen Banden ein Hinweis auf mögliche Überlagerungen sein.

Betrachtet man nicht nur die Geschwindigkeitskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit, sondern auch die Reaktionsenthalpie so sieht die Abweichung zur Literatur zunächst sehr gross aus (vergleiche Tabelle 4-6).

Bei einem Vergleich der Reaktionsenthalpie mit Werten von anderen Autoren in Tabelle 4-7 ergibt sich allerdings folgendes Bild:

Tab. 4-7: Übersicht über die Ergebnisse, die andere Autoren mit ähnlichen Reaktionssystemen erhalten haben.

Autor	Alkohol/ Lösungs- mittel	Kalorimetr. Methode	Verhältnis Konz _{iso} /Konz Alk	$k(T_{300K}) 10^{-4}$ [mol l ⁻¹ s ⁻¹]	E_a [kJ mol ⁻¹]	ΔH_R [kJ]
Deyer et al. [91]	2-Butanol/ Xylol	---	0.5	1.52	41.4	---
Sivakamas- undari und Ganesan [93]	1-Butanol/ Benzol	Isotherm Titration	0.7 ... 0.2	2.72	36.8	(94.6)*
Loving und Laidler [100]	2-Butanol/ ---	DSC- Messungen	<< 1	1.64	52.3	97.9
Litz [101]	1-Butanol/ ---	Leistungs- kompensations- Kalorimetrie	>> 1	---	---	87.4
Wagner [102]	2-Butanol ---	DSC- Messungen	0.5 ... 1	0.84	47.4	80.3
Leonhardt und Hugo [12,85,103,10 4]	2-Butanol/ Toluol	Mittelwert aus DSC-, isothermer und adiabater Kalorimetrie	0.3 ... 1	1.33	40.8	85.5
Jörg Pastré (diese Arbeit)	2-Butanol/ Toluol	Leistungs- kompensations- Kalorimetrie	0.3 ... 1.8	1.5	33 aus Kal. 38 aus IR	93.7

(* = Freie Aktivierungsenthalpie, Leonhardt gibt Wert als Reaktionsenthalpie an)

Die Tabelle zeigt die Ergebnisse, die andere Autoren mit ähnlichen Reaktionssystemen veröffentlicht haben. Vergleichbar sind hier nur die Werte für die Reaktionsenthalpie. Da die Alkohole und Lösungsmittel verschieden waren, können die Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten nicht direkt verglichen werden. Die Variation der Reaktionsbedingungen sollte allerdings kaum einen Einfluss auf die Reaktionsenthalpie haben. Auch der Unterschied zwischen 1- und 2-Butanol sollte nicht sehr gross sein. Bedenkt man dies, so liegt der in dieser

Arbeit bestimmte Wert der Reaktionsenthalpie innerhalb der von der Literatur beschriebenen Bandbreite.

Bei den kinetischen Parametern (k und E_a) sind eigentlich nur die Werte von Leonhardt mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten vergleichbar, da nur er das gleiche Reaktionssystem untersuchte. Alle anderen Autoren verwendeten andere Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Alkohole), so dass andere Werte für $k(T_{300K})$ oder für die Aktivierungsenergie erhalten werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die in dieser Arbeit bestimmte Reaktionsenthalpie in einem Bereich liegt, den auch andere Autoren angegeben haben. Auch die Geschwindigkeitskonstanten bei 300 K entsprechen denjenigen, die Autoren bei ähnlichen experimentellen Bedingungen gefunden haben.

Die kalorimetrische Bestimmung der Reaktionsenthalpie weist grössere Unsicherheiten auf. Die Ursache ist die Abhängigkeit vom Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{Reaktor}$, der durch drei Parameter beschrieben werden muss.

Das Problem des unbekanntes Wärmeübergangskoeffizienten oder anders ausgedrückt, das Problem mit der Basislinie gilt ebenso für alle anderen Kalorimeter, die auf dem Prinzip der Wärmefluss-Kalorimetrie beruhen. Eine Änderung der Stoffeigenschaften wirkt sich zwangsläufig auf die Wärmedurchgangskoeffizienten der inneren Reaktorwand aus.

Beide Auswertungsmethoden, die weit verbreitete nach thermischem Umsatz und die hier vorgestellte Parameteridentifikation setzen bei der Auswertung voraus, dass sich der Wärmeübergangskoeffizient proportional zum Umsatz verändert.

Beide Methoden begehen somit einen Fehler. Nur eine Wärmebilanzkalorimetrie wäre unabhängig vom jeweiligen Wärmeübergangskoeffizienten.

4.5.3 Funktionstüchtigkeit der Apparatur und mögliche Verbesserungen

Die Funktionstüchtigkeit des entwickelten Kalorimeters ist eigentlich durch die Ergebnisse der Kalibration mit verschiedenen Lösungsmitteln sowie durch die kinetische und thermische Analyse der Modellreaktion bestätigt. Es ist möglich mit Hilfe dieses kleineren Kalorimeters die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse zu wiederholen. Es war zwar nicht möglich die Aktivierungsparameter (E_a und k_0) mit dem Kalorimeter exakt zu bestätigen, doch kann man anhand von Abbildung 5-4 zeigen, dass die Geschwindigkeitskonstanten im untersuchten Temperaturbereich mit ausreichender Genauigkeit ($\pm 15\%$) für frühe Phasen der Prozessentwicklung bestimmt werden konnten. Die Reaktionsenthalpie liegt in der gleichen Größenordnung wie die Werte, die von anderen Autoren veröffentlicht wurden. Die Reproduzierbarkeit einer einzelnen Geschwindigkeitskonstanten war zufriedenstellend, siehe Tabelle 4-6.

Möchte man die Apparatur beurteilen, so muss man die Apparatur auch mit anderen käuflichen Kalorimetern vergleichen. Tabelle 4-8 zeigt das Leistungskompensations-Kalorimeter im Vergleich zu einem üblichen Reaktionskalorimeter und im Vergleich zu einem DSC-Gerät.

Tab. 4-8: Vergleich des entwickelten Leistungskompensations-Kalorimeters mit den käuflichen und üblicherweise zur Verfahrensentwicklung verwendeten Kalorimetern.

	DSC Käuflich	Leistungs- kompensations- Kalorimeter	Reaktionskalorimeter käuflich
Volumen	0.1 ml	40-50 ml	250-2000 ml
Auflösung	1 W/kg	16 W/kg	0.2 W/kg
Zeitkonstante	Sekunden	Mehrere Sekunden	Mehrere Minuten
Zusatzinformation (FTIR) erhältlich	Nein	Ja	Ja
Rühren und Dosieren	Nein	Ja	Ja

Die in der Zielsetzung im Kapitel 4.3.1 gestellten Anforderungen bezüglich Reaktionsvolumen (40 mal kleiner) und bezüglich der grösseren Informationsdichte (online FTIR) bei gleichzeitiger Möglichkeit der Rührung und Dosierung sind erfüllt.

Die Auflösung ist allerdings wesentlich schlechter als bei den käuflichen Apparaten. Ein Grund hierfür ist die ungenügende Temperaturkonstanz des Thermostaten, welche vom Regler noch verstärkt wird, so dass das in Abbildung 4-5 gezeigte Rauschen des Signals resultiert. Auch die Anpassung des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{Reaktor}$ kann zu Fehlern führen. Lösungsvorschläge werden im Ausblick angesprochen.

4.5.4 Welche Auswirkungen hätten die kinetischen Ergebnisse in der Praxis

Um die effektiven Auswirkungen von Abweichungen der kinetischen Parameter aus drei verschiedenen Quellen (Kalorimeter, IR und Literatur) zu beurteilen, wird in diesem Kapitel angenommen, dass man die Modellreaktion im technischen Massstab durchführt.

Als Lösungsmittel wird Toluol verwendet. Die Reaktion wird in einem 5 m³ Kessel durchgeführt und soll nach 90 Prozent Umsatz abgebrochen werden. Die Einsatzstoffe werden äquimolar mit einer Konzentration von 4 mol/l eingesetzt. Die Reaktion soll als isotherme Batchproduktion bei 64 °C durchgeführt werden. Die Grössen zur Simulation des Umsatzes X sind in Tabelle 4-9 dargestellt. Zur Simulation des Umsatzes werden die Gleichungen (4-1) und (4-26) verwendet.

$$X = 1 - \frac{c_{2-Butanol}(t)}{c_{2-Butanol}^0} \quad (4-26)$$

Tab. 4-9: Kinetische Parameter und Reaktionsbedingungen für die Simulation der Umsatzkurven. Für die Simulation der Reaktionsleistung (Abb. 4.4.2) mit den aus dem FTIR bestimmten Parametern wird die Reaktionsenthalpie aus der kalorimetrischen Auswertung verwendet.

	Leistungs- kompensations- Kalorimeter	FT-IR	Literatur [12]
Aktivierungsenergie E_a [kJ mol ⁻¹]	33	40	41
Präexp. Faktor k_0 [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	96	1200	1800
Reaktortemperatur T_R [°C]	64	64	64
Konzentration beider Komponenten [mol l ⁻¹]	4	4	4
Reaktionsenthalpie ΔH_R [kJ mol ⁻¹]	-93	(-93)	-85

In Abbildung 4-20 sind die resultierenden Umsatzkurven für die Parametersätze aus dem Kalorimeter-Ergebnis, dem IR-Ergebnis und dem Literaturergebnis dargestellt:

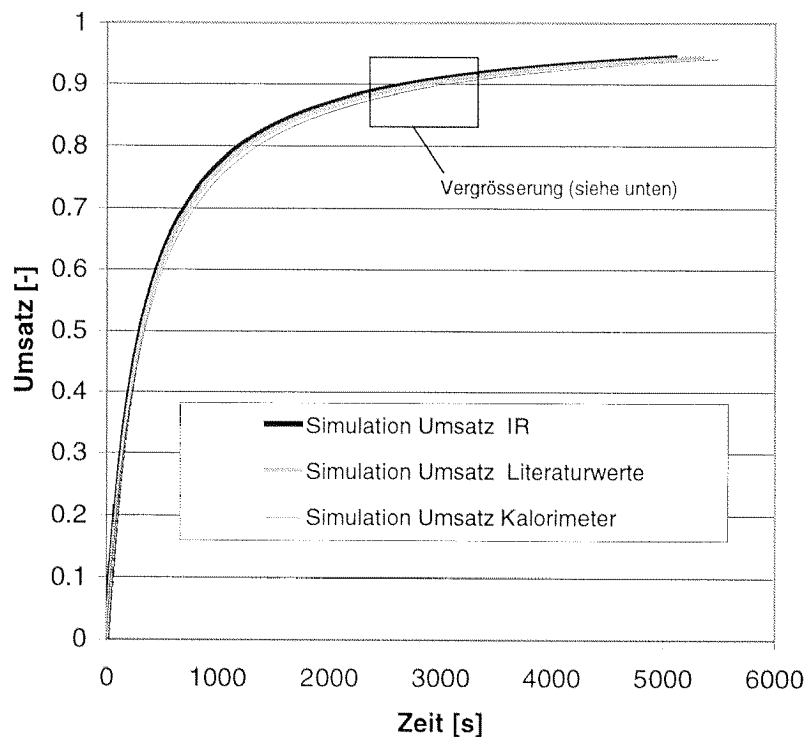


Abb. 4-20: Umsatz-Zeit-Verläufe für die verschiedenen kinetischen Parameter (Kalorimeter-Auswertung, IR-Auswertung und Literatur [11]).

In Abbildung 4-20 wird deutlich, dass die Umsatzkurven sehr ähnlich aussehen. Erst die Vergrößerung in Abbildung 4-21 zeigt, dass die verschiedenen Aktivierungsparameter zu Simulationen führen, welche die 90% Umsatzmarke zu verschiedenen Zeiten erreichen.

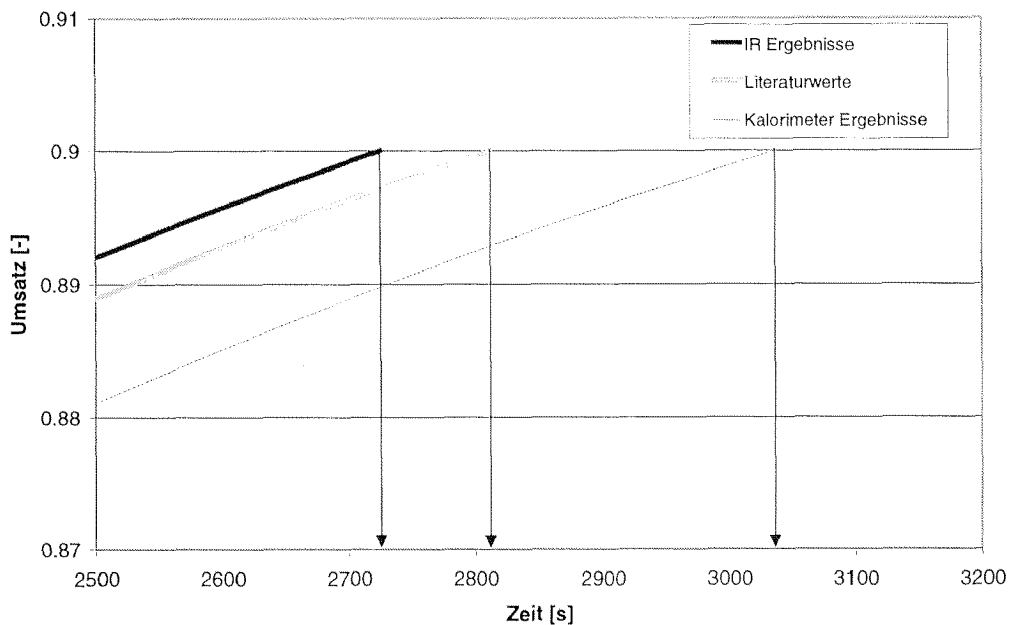


Abb. 4-21: Vergrößerung der Umsatz-Zeit-Verläufe für die verschiedenen kinetischen Parameter (Kalorimeter-Auswertung, IR-Auswertung und Literatur) im untersuchten Umsatzbereich.

Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Simulation des Umsatzes basierend auf der IR-Auswertung 90 % Umsatz nach 2720 Sekunden zuerst erreicht. Mit den Literaturwerten würden 90 % Umsatz nach 2810 Sekunden erreicht, mit den Parametern aus dem Kalorimeter erst nach 3040 Sekunden. Daraus ergibt sich ein Unterschied zur Literatur von mehr als 200 Sekunden. Bei einer Reaktionsdauer von 50 Minuten ist dieser Fehler von 7 % allerdings tolerierbar.

In der Abbildung 4-22 sind die simulierten Reaktionsleistungen für die verschiedenen reaktionstechnischen Parametersätze aus Tabelle 4-9 dargestellt. Zur Simulation der Wärmeproduktionsrate wurde Gleichung 4-17 verwendet.

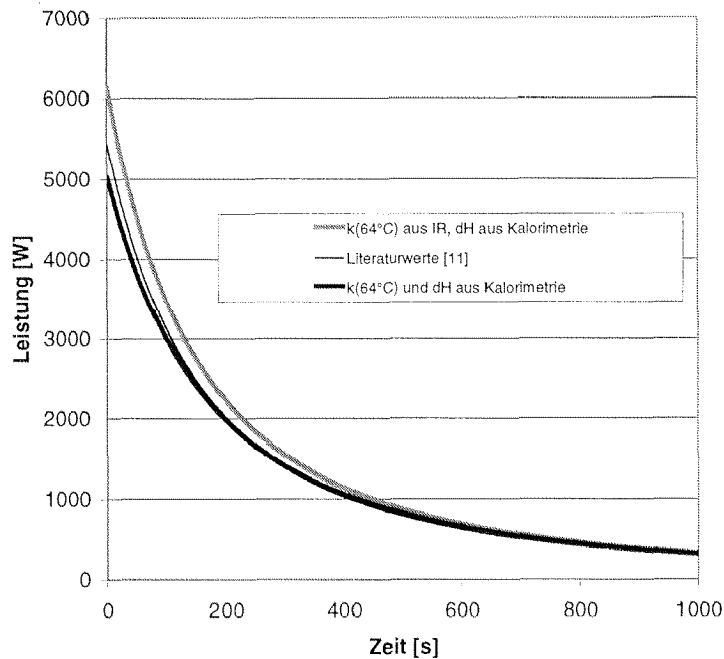


Abb. 4-22: Simulation der Wärmeproduktionsrate bei 64 °C für die verschiedenen kinetischen Parameter und Reaktionsenthalpien aus Tabelle 4-9 (Kalorimeter-Auswertung, IR-Auswertung und Literatur [11]).

Bei der Simulation fällt zunächst einmal auf, dass die Literaturwerte und die durch das Kalorimeter vorhergesagte Wärmeproduktionsrate gut übereinstimmen. Die maximale Leistung liegt laut den Literaturwerten bei 5400 W, während die Ergebnisse aus dem Kalorimeter 5000 W erwarten lassen. Dies wäre ein Unterschied von 8%. Vergleicht man nun noch einmal die Arrheniusauftragungen aus Abbildung 4-18, so wird das Ergebnis der Simulation verständlich. Die Arrheniusparameter aus der kalorimetrischen Auswertung liefern bei hohen Temperaturen einen etwas zu kleinen Wert für die Geschwindigkeitskonstante. Da die Reaktionsenthalpie hingegen etwas höher als in der Literatur bestimmt wurde, ergibt sich ein sehr ähnlicher Verlauf der Wärmeproduktionsrate. So wird auch verständlich warum die Aktivierungsparameter aus der IR-Auswertung in Kombination mit der Reaktionsenthalpie aus dem Leistungskompensations-Kalorimeter zu einer zu hohen Wärmeproduktionsrate führen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden nach einer Zusammenfassung die Auswirkungen der vorgestellten Methoden in der integrierten Verfahrensentwicklung diskutiert. Danach werden Schwachstellen und Verbesserungsmöglichkeiten für die Apparaturen und Methoden angesprochen.

Die Entscheidungsfindungen in frühen Phasen der Verfahrensentwicklung können wie in der Einleitung erwähnt, entweder durch Faustregeln oder durch Simulationswerkzeuge unterstützt werden.

Beispiele von solchen Faustregeln sind die Regeln zur Abschätzung einer sicheren Prozesstemperatur T_{exo} . In Kapitel 3 konnte gezeigt werden, dass bei einer Anwendung der 100 Grad Regel in einigen Fällen keine sichere Vorhersage einer Temperatur möglich ist, bei der der thermische Runaway erst nach 24 Stunden eintritt. Die in der „Gruppe für Sicherheit und Umweltschutz der ETH Zürich“ erarbeitete Abschätzmethode ist dazu aufgrund der bisherigen experimentellen Befunde befähigt. Für die integrierte Prozessentwicklung würde der Austausch der 100 Grad Regel mit der modellbasierten Abschätzmethode von Keller et al. zu einer Zunahme der Sicherheit bei der Auslegung einer sicheren Prozesstemperatur führen.

Die andere Möglichkeit der Entscheidungsfindung in frühen Phasen, der Einsatz von Simulationswerkzeugen, ist an eine ausreichende Datenbasis geknüpft. Die Datenbeschaffung während früher Phasen der Verfahrensentwicklung sollte mit der in Kapitel 4 vorgestellten Apparatur ermöglicht werden. Die Kriterien, die eine Apparatur erfüllen sollte, die in solch frühen Phasen eingesetzt wird, wurden erreicht. Das vorgestellte Kalorimeter benötigt weniger Reaktionsmasse und liefert aus einer Messung mehr Information. Die Messung kann früher abgebrochen werden als bei der üblichen Methode „nach thermischem Umsatz“.

Es können noch Überlegungen angestellt werden, welche Auswirkungen der Austausch der Faustregeln und der Einsatz des kleineren Kalorimeters in der Verfahrensentwicklung auf den Chemikalienverbrauch oder den experimentellen Aufwand hat.

Der Austausch der 100 Grad Regel durch die modellbasierte Abschätzmethode von Keller et al. bringt sicherlich keinen Gewinn bezüglich des Chemikalienverbrauchs oder der experimentell benötigten Zeit. Beide Methoden basieren auf einer DSC-

Messung, die mit einer Heizrate von 3 bis 4 °C/min durchgeführt wird. Bei einfachen unproblematischen Reaktionen könnte, wenn die modellbasierte Abschätzmethode weiter etabliert ist, auf einen adiabaten Versuch verzichtet werden. Dies würde dann bei einigen Fällen natürlich zu einer Chemikalien- und Zeiteinsparung führen.

Die Frage wird sicherlich sein, ob man schon zu frühen Entwicklungszeitpunkten Reaktionsmischungen für Tests zur Verfügung hat, deren Zusammensetzung derjenigen im tatsächlichen Reaktor entspricht.

In diesen idealen Fällen, bei denen die DSC-Messung die adiabate Messung ersetzen würde, könnte die eingesparte Zeit und die eingesparte Chemikalienmenge wie in Abbildung 5-1 dargestellt werden.

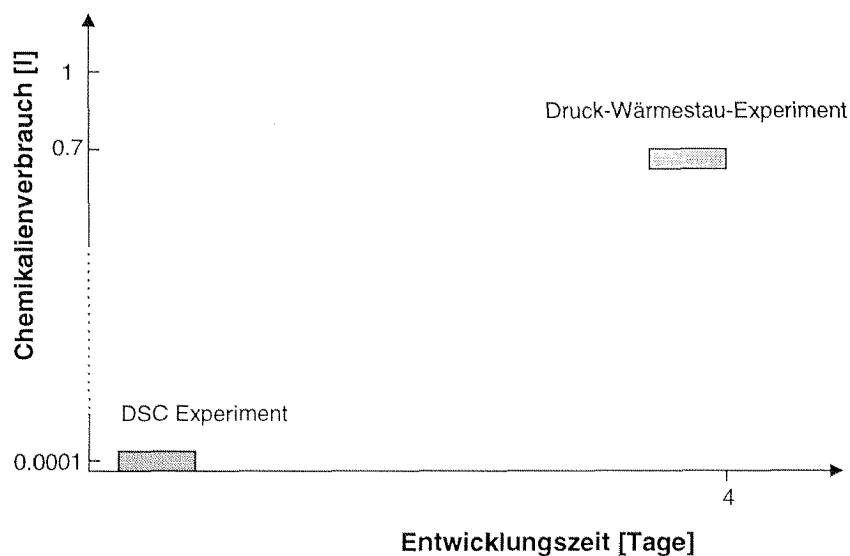


Abb. 5-1: Darstellung des Chemikalien- und Zeitbedarfs einer DSC-Messung und eines adiabaten Tests zur Bestimmung von sicheren Verfahrensbedingungen bei einfachen Systemen.

Auf der Y-Achse ist die benötigte Chemikalienmenge in Litern aufgetragen. Die X-Achse zeigt die benötigte Zeit für eine Untersuchung. Je weniger Zeit und je weniger Chemikalien verbraucht werden, umso eher ist die Methode im Rahmen einer integrierten Prozessentwicklung einsetzbar.

Bei der Untersuchung der erwünschten Reaktion mit dem Leistungskompensationskalorimeter ist das Einsparungspotential offensichtlicher. Zunächst wird der Vorteil diskutiert, der aus der Verkleinerung resultiert, danach folgen die Vorteile, die sich aus der neuen Auswertemethode und der Erhöhung der Informationsdichte ergeben.

Ein einziger Versuch in einem handelsüblichen Reaktionskalorimeter wie dem RC1 benötigt 250- 2000 ml Reaktionsvolumen, abhängig vom eingesetzten Reaktor. Wobei bei kleineren Volumina teilweise Abstriche an der Messgenauigkeit hingenommen werden müssen. Um die Unterschiede im Chemikalienverbrauch zu verdeutlichen, wird hier eine übliche Füllmenge von 500 ml angenommen. Soll eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei einer komplexeren Reaktion gemacht werden, so müssen mindestens drei isotherme RC1 Versuche durchgeführt werden. Dies würde einen Chemikalien- und Lösungsmittelbedarf von 1500 ml erfordern. Mit der selben Chemikalienmenge könnten 30 Experimente im vorgestellten Kalorimeter durchgeführt werden. Damit wäre nicht nur eine systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit, sondern auch eine Untersuchung der anderen Prozessgrößen wie Dosiergeschwindigkeit, Konzentrationen, Lösungsmittel, Katalysatorvariationen usw. möglich.

Beim benötigten Zeitbedarf ergibt sich der grösste Vorteil, wenn es sich um Reaktionen höherer Ordnung handelt. Hier ist der Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Umsätzen sehr gering. Diese Reaktionen könnten bei der Methode der Parameteridentifikation nach 90% Umsatz abgebrochen werden. Eine Auswertung ist dann auch ohne zusätzliche Analytik möglich.

Die bei käuflichen Reaktionskalorimetern verwendete Methode des thermischen Umsatzes liefert bei einem vorzeitigen Abbruch falsche Ergebnisse. Die Messung im Reaktionskalorimeter müsste eigentlich bis zu einem Umsatz von 99 Prozent durchgeführt werden, um sie ohne zusätzliche analytische Untersuchungen auswerten zu können, damit würde eine Messung mit der herkömmlichen Auswertemethode im Falle einer Reaktion zweiter Ordnung 10 mal länger dauern.

In der Abbildung 5-2 ist die Zeiteinsparung und die Chemikalieneinsparung dargestellt.

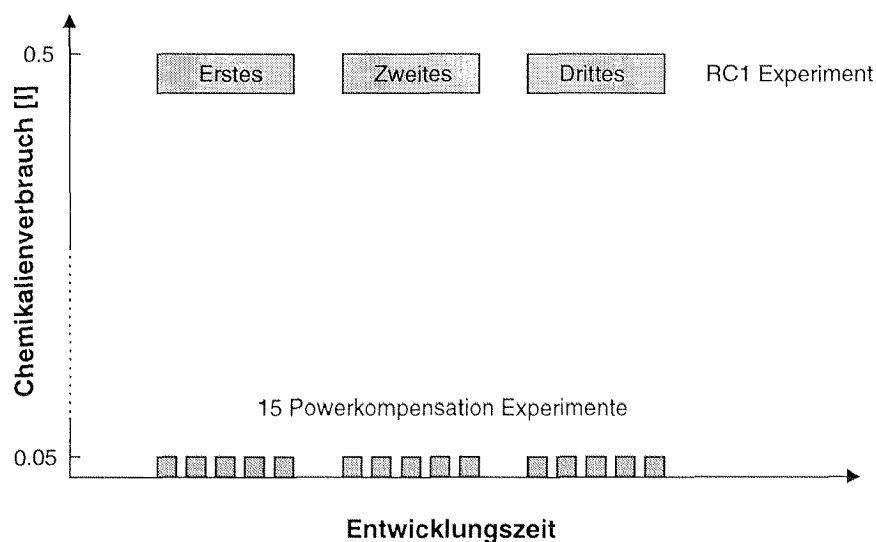


Abb. 5-2: Darstellung des Chemikalien- und Zeitbedarfs dreier RC1 Experimente und 15 Experimenten mit dem Leistungskompensations-Kalorimeter

In der Abbildung 5-2 wird als Vergleichsbasis die Entwicklungszeit gewählt. Würde man die Menge an benötigten Chemikalien und Lösungsmittel als Vergleichsbasis wählen, so könnten 15 mal mehr Experimente durchgeführt werden. Was zwar zu einem höheren Zeitverbrauch aber zu einem wesentlich besseren Verständnis des Verfahrens führt.

Die höhere Informationsdichte durch den gleichzeitigen Einsatz der FTIR Spektroskopie kann bei komplexeren Reaktionen dazu verwendet werden, die gemessene Reaktionswärme auf die verschiedenen Reaktionen aufzuteilen. Dies ist mit der Methode des thermischen Umsatzes nicht möglich. Hier werden immer noch andere Informationsquellen wie Sauerstoff- oder Wasserstoffaufnahme, IR- oder pH-Messungen benötigt, um das Wärmesignal den verschiedenen Reaktionen zuzuordnen. In dieser Arbeit ist die gewählte Modellreaktion eigentlich zu einfach, um diesen Informationsgewinn zu zeigen. Die guten Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstanten, welche die IR-Messung liefert, geben aber einen Hinweis über die Qualität der Information, die zusätzlich zum thermischen Signal gewonnen wird. Auch in den grossen käuflichen Kalorimetern kann natürlich die FTIR-Spektroskopie eingebaut werden. Vergleicht man ein mit dem FTIR ausgerüstetes RC1 mit dem hier vorgestellten Leistungskompensations-Kalorimeter bleiben die Vorteile die sich aus der Verkleinerung und der Auswertemethodik ergeben bestehen.

Die Diskussion der Schwachstellen und zukünftigen Entwicklungen der vorgestellten Methoden und Apparaten führt zu folgenden Überlegungen:

Die 100 Grad Regel wurde zwar als unsicher identifiziert. Was in Zukunft an die Stelle dieser Regel treten sollte, ist jedoch noch unbeantwortet. Hier bietet sich die modellbasierte Methode von Keller et al. an, von der zur Zeit noch keine Ausnahmen bekannt sind. Sie ist auch wissenschaftlich begründeter und nachvollziehbarer als die 100 Grad Regel. Doch um diese Regel wirklich als sichere Methode zu etablieren, werden wohl noch weitere Stoffe in der hier vorgestellten Weise ausgewertet und getestet werden müssen.

Was das Kalorimeter betrifft, so ist die Auflösung zur Zeit die Schwachstelle. Das Leistungskompensationskalorimeter ist ungenauer als übliche käufliche kalorimetrische Apparate (siehe Tabelle 4-8). Die Verbesserungsmöglichkeiten liegen bei einer besseren Regelung und Temperaturkontrolle. Die Regelung und Messwerterfassung müsste mit einer schnelleren Schnittstelle auf einen schnelleren Rechner verlegt werden. Die Regelung könnte daraufhin mit dem Rechner erfolgen, was zu einer besseren Temperaturkonstanz und einer Verringerung des Rauschens führen dürfte. Eine Verbesserung wäre auch mit einer turbulenteren Strömungsführung, einen höheren Durchfluss und durch den Einsatz von Kühlmedien zu erreichen, die im interessierenden Temperaturbereich eine geringere Temperaturabhängigkeit der Viskosität aufweisen.

Bei der vorgestellten Auswertung mit Hilfe der Parameteridentifikation bestehen trotz der Verbesserungen zur Methode des thermischen Umsatzes folgende Kritikpunkte: Ein prinzipielles Problem ist die Anpassung des Wärmeübergangskoeffizienten auf der Reaktorinnenseite. Um diesen während der Reaktion zu beschreiben, müssen 3 Parameter bestimmt werden, während pro Experiment eigentlich nur 2 weitere reaktionstechnische Parameter von Interesse sind, nämlich die Geschwindigkeitskonstante und die Reaktionsenthalpie. Dies macht nicht nur den Rechenaufwand gross, sondern macht auch die Kalorimeterergebnisse schlechter als die IR-Ergebnisse.

Eine Änderung der Stoffeigenschaften und der Wärmeübergangskoeffizienten wirkt sich auf die Basislinien aller Leistungskompensations- und Wärmeflusskalorimeter aus. Dieser Tatsache wird meist Rechnung getragen, indem man annimmt, diese

Änderungen seien zum Umsatz proportional. Diese Annahme stimmt allerdings nicht immer (Polymerisationen). Nur eine zusätzliche Wärmebilanz oder die direkte Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten mit einer aufgezwungenen Temperaturschwingung [18,19] ermöglicht die Umgehung dieser Fehlerquelle.

Die IR-Auswertung basiert auf der Identifizierung von Einzelbanden, welche Produkten, Ausgangsstoffen oder Zwischenprodukten zugeschrieben werden können. Sind die Banden überlagert, scheidet diese Methode aus. In solchen Fällen müssen Bandensimulationen oder chemometrische Methoden angewendet werden, um entweder die Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen oder die Konzentrations-Zeit Verläufe.

Zukünftige Entwicklungen könnten den Informationsgewinn noch steigern und die Anzahl der notwendigen Experimente reduzieren, wenn die Kalorimeterdaten und die IR-Daten simultan ausgewertet würden. Dabei würden die Reaktionswärmen der einzelnen ablaufenden Reaktionen und die Konzentrationsverläufe der Komponenten gleichzeitig bestimmt werden.

Anhang

A I. Abkürzungsverzeichnis

Tab. A-1: Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit ¹
A	Absorption	[-]
A^*	Normierte Absorption [0-1]	[-]
A_{Anfang}	Absorption beim Start der Zudosierung	[-]
A_{Dipper}	Querschnittsfläche des Dippers	[m ²]
A_{Max}	Absorption beim Abbruch der Messung	[-]
A_{Metall}	Kontaktfläche zwischen Dipperstab und Heizung	[m ²]
A_R	Wärmeaustauschfläche der Reaktorglaswand	[m ²]
$A_{R_vor_Dos.}$	Wärmeaustauschfläche der Reaktorglaswand	[m ²]
$ADT24$	Adiabate Zersetzungstemperatur bei der Runaway in 24 Stunden eintritt	[K]
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflection)	
$Dewar_{korr.}$	Dewar Korrektur	[J K ⁻¹]
DSC	Differential Scanning Calorimetry	
E_a	Arrhenius Aktivierungsenergie	[J mol ⁻¹]
$E_{a,e}$	Arrhenius Aktivierungsenergie, aus dynamischem DSC bestimmt, Keller [5]	[J mol ⁻¹]
$FTIR$	Fourier Transform Infrarot Spektrometer	
Lc	Charakteristische Länge der Reynoldszahl	[m]
Ne	Leistungskennzahl des Rührers	[-]
N	Rührerdrehzahl	[s ⁻¹]
Nu	Nusseltzahl	[-]
$P_f(T_M)$	Geräteparameter für die Berechnung des Wärmeübergangs an der Aussenseite der Reaktorwand (Funktion von T_M)	[m ² K W ⁻¹]
$P_{f,1}$	Parameter zur Beschreibung der Funktion $P_f(T_M)$	[K ⁻¹]
$P_{f,2}$	Parameter zur Beschreibung der Funktion $P_f(T_M)$	[m ² K W ⁻¹]
$P_{f,3}$	Parameter zur Beschreibung der Funktion $P_f(T_M)$	[m ² K W ⁻¹]
P_l	Geräteparameter für die Berechnung der Verlustleistung q_{loss}	[K W ⁻¹]
P_s	Geräteparameter für die Berechnung der Rührleistung q_{stirr}	[W m ³ kg ⁻¹ n ⁻³]
PID	Proportional Integral Differential Regler	
R	Universelle Gas Konstante	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Re	Reynoldszahl	[-]

¹ Sofern im Text nicht entsprechend angegeben, werden immer diese Einheiten benutzt.

T	Temperatur	[K]
T_A	Kühlmitteltemperatur am Ausgang des Kühlmantels	[K]
T_{Dipper}	Temperatur des Dippers (konstant 40° durch Manschettenheizung)	[K]
T_E	Kühlmitteltemperatur am Eingang des Kühlmantels	[K]
T_{Env}	Umgebungstemperatur	[K]
T_M	Logarithmisch gemittelte Manteltemperatur (aus ΔT_R berechnet)	[K]
T_{Metall}	fiktive Wandtemperatur der eintauchenden Metallteile	[K]
T_R	Temperatur im Innern des Reaktors	[K]
T_0	Lagertemperatur	[K]
TMR_{ad}	Time to maximum rate at adiabatic conditions Zeit bis zum Runaway unter adiabaten Bedingungen	[s]
T_{onset}	Onset- Temperatur; Leistungssignal des Kalorimeters kann von der Basislinie unterschieden werden; Annahme: Wärmeproduktion sei 20W/kg	[K]
T_{min}	Minimale Arbeitstemperatur des Leistungskompensationskalorimeters	[°C]
T_{max}	Maximale Arbeitstemperatur des Leistungskompensationskalorimeters	[°C]
$T_{0,24}$	Temperatur bei der ein Runway später als in 24 Stunden stattfindet Wert wird aus DSC Messung erhalten.	[K]
$T_{q=0.1 \text{ W/kg}}$	Temperatur bei der eine Wärmeproduktionsgeschwindigkeit von 0.1 W/kg erreicht wird	[K]
$T_{q=0.5 \text{ W/kg}}$	Temperatur bei der eine Wärmeproduktionsgeschwindigkeit von 0.5 W/kg erreicht wird	[K]
T_{exo}	Temperatur welche als sichere Arbeitstemperatur nach den TAA Richtlinien angesehen wird	[K]
T_{100}	Temperatur bei der ein Runway später als in 24 Stunden stattfindet Wert wird aus DSC Messung erhalten. „100 Grad Regel“	[K]
T_{50}	Temperatur bei der ein Runway später als in 24 Stunden stattfindet Wert wird aus DSC Messung erhalten. „50 Grad Regel“	[K]
U_R	Wärmedurchgangskoeffizient (Reaktionsmasse/Wand/Kühlflüssigkeit)	[W m ⁻² K ⁻¹]
V_R	Volumen des Reaktors	[l]
$V_{r_vor_Dox.}$	Volumen der Reaktionsmasse vor Zudosierung	[l]
V_r	Volumen der Reaktionsmasse	[l]
X	Umsatz	[-]
X_{Therm}	Thermischer Umsatz	[-]
Z	Zahl der Propellerblätter	[-]
bu	Reaktionsordnung von Butanol	[-]
c_0	Konzentration am Anfang	[mol l ⁻¹]
c	Konzentration	[mol l ⁻¹]
c^*	Normierte Konzentration (0-1)	[mol l ⁻¹]
$c_{2-Butanol}$	Konzentration 2-Butanol	[mol l ⁻¹]

$c_{2\text{-Butanol}}(t)$	Konzentration 2-Butanol zum Zeitpunkt t	$[\text{mol l}^{-1}]$
$c_{\text{Isocyanat}}$	Konzentration Isocyanat	$[\text{mol l}^{-1}]$
$c_{2\text{-Butanol}}^0$	Konzentration 2-Butanol zum Zeitpunkt $t=0$	$[\text{mol l}^{-1}]$
c_p	Wärmekapazität	$[\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$
$c_{p,\text{korr}}$	Korrigierte Wärmekapazität	$[\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$
$c_{p,\text{Probe}}$	Wärmekapazität der Probe	$[\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$
c_{Urethan}	Konzentration Urethan	$[\text{mol l}^{-1}]$
$c_{\text{Urethan_Ende}}$	Konzentration des Urethans beim Abbruch des Versuchs	$[\text{mol l}^{-1}]$
d_B	Innendurchmesser des Reaktors	$[\text{m}]$
d_A	Aussendurchmesser	$[\text{m}]$
d_R	Rührerdurchmesser	$[\text{m}]$
d_G	Dicke der Glaswand des Reaktors	$[\text{m}]$
d_M	Durchmesser des in die Lösung eintauchenden Dippers	$[\text{m}]$
$f(c)$	Funktion der Konzentrationsabhängigkeit	$[-]$
h_R	Rührerabstand vom Boden	$[\text{m}]$
h	Höhe der Rührerblat-tes	$[\text{m}]$
h_I	Höhe des Reaktors innen	$[\text{m}]$
h_A	Höhe des Reaktors aussen	$[\text{m}]$
h_F	Füllstandshöhe	$[\text{m}]$
i_s	Reaktionsordnung von Phenylisocyanat	$[-]$
k'	Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung	$[\text{s}^{-1}]$
k	Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung	$[\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$
k_{exp}	Experimentell gemessene Geschwindigkeitskonstante	$[\text{s}^{-1}]$
$k_{\text{Geschw. best}}$	Geschwindigkeitsbestimmende Geschwindigkeitskonstante	$[\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$
k_0'	Proportionalitätsfaktor bei der Auswertung des Druck-Wärmestauversuchs (Einheiten sind von der Ordnung der Zersetzungsreaktion abhängig)	$[-]$
k_0	Präexponentieller Faktor des Arrheniusansatzes für k (2. Ordnung)	$[\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$
l	Weglänge des IR Strahls in der organischen Phase	$[\text{cm}^{-1}]$
m_r	Masse des Reaktorinhalts	$[\text{kg}]$
\dot{m}	Massenstrom	$[\text{kg s}^{-1}]$
m	Masse	$[\text{kg}]$
$n_{\text{Isocyanat}}$	Anzahl Mole Isocyanat	$[\text{mol}]$
$n_{2\text{-Butanol}}$	Anzahl Mole 2-Butanol	$[\text{mol}]$
$n_{\text{Untersch.}}$	Anzahl Mole der unterschüssigen Komponente	$[\text{mol}]$
n	Ordnung einer chemischen Komponente	$[-]$
q	Spezifische Wärmeproduktionsgeschwindigkeit	$[\text{W kg}^{-1}]$
q_0	Spezifische Wärmeproduktionsgeschwindigkeit bei der Lagertemperatur T_0	$[\text{W kg}^{-1}]$
q_{onset}	Spezifische Wärmeproduktionsrate bei der Onset- Temperatur T_{onset}	$[\text{W kg}^{-1}]$
$q_{\text{Akkum.}}$	Akkumulationswärmefluss bei nicht isothermen Betrieb	$[\text{W}]$

$q(t)$	Wärmeproduktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t	[W]
q_{Komp}	Kompensationsleistung der Heizung	[W]
q_{Dos}	Zudosierungswärmeleistung im Semibatchbetrieb	[W]
q_{Fluss}	Wärmefluss durch die Reaktorwand	[W]
$q_{Verl.}$	Verlustwärmefluss durch in die Lösung eintauchende Metallteile	[W]
q_{Reakt}	Reaktionsleistung	[W]
$q_{Rühr}$	Rührleistung	[W]
$q_{Verd.}$	Verdampfungsleistung	[W]
r_{sp}	Reaktionsgeschwindigkeit (spezifisch)	[kg l ⁻¹ s ⁻¹]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol l ⁻¹ s ⁻¹]
t	Zeit	[s]
t_{dos}	Dosierdauer	[s]
$\alpha_{Reaktor}$	Wärmeübergangskoeffizient an der Aussenseite der Reaktorwand	[W m ⁻² K ⁻¹]
α_r^a	Reaktionsparameter zur Berechnung von α ,der Reaktionsflüssigkeit als Funktion des Umsatzes X ;vor der Dosierung.	[W m ⁻² K ⁻¹]
α_r^b	Reaktionsparameter zur Berechnung von α ,der Reaktionsflüssigkeit als Funktion des Umsatzes X ; während der Dosierung.	[W m ⁻² K ⁻¹]
α_r^c	Reaktionsparameter zur Berechnung von α ,der Reaktionsflüssigkeit als Funktion des Umsatzes X ;während der Reaktion.	[W m ⁻² K ⁻¹]
α_{Mantel}	Wärmeübergangskoeffizient an der Innenseite der Reaktorwand	[W m ⁻² K ⁻¹]
γ	Anstellwinkel der Rührerblätter	[°]
β	Dosierrate	[l s ⁻¹]
λ_M	Wärmeleitfähigkeit der Metallteile	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
λ_G	Wärmeleitfähigkeit der Reaktorglaswand	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
ε	Extinktionskoeffizient	[l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
η	Dynamische Viskosität	[N s m ⁻²]
η_{Innen}	Dynamische Viskosität im Innern der Reaktionsflüssigkeit	[N s m ⁻²]
η_{Wand}	Dynamische Viskosität an der Innenseite der Reaktorwand	[N s m ⁻²]
ρ	Dichte	[kg m ⁻³]
τ	Zeit	[s]
Δh_R	Spezifische Reaktionsenthalpie	[J kg ⁻¹]
ΔH_R	Molare Reaktionsenthalpie	[J mol ⁻¹]
ΔT_{EA}	Temperaturdifferenz zwischen Kühlmiteleinlass und Auslass ($T_E - T_A$).	[K]
ΔT_{ad}	Adiabater Temperaturanstieg	[K]
ΔT_{MR}	Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Reaktor ($T_M - T_R$)	[K]
ΔT_{RE}	Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Kühlmiteleinlass ($T_R - T_E$)	[K]

A II. Fotos der Apparatur

Zur Verdeutlichung des Aufbaus werden hier einige Fotos des Kalorimeters, der Apparatur und der Messwerterfassung gezeigt.

In Abbildung A-1 ist das zusammengesetzte Kalorimeter ohne Isolationsbox zu sehen, als Grössenvergleich dient eine Armbanduhr. Der Reaktordeckel besteht aus V4A Stahl und ist abnehmbar. Die Rührerwelle wird durch die weisse Manschette gehalten. Der Elektromotor befindet sich oberhalb des Flanschs.

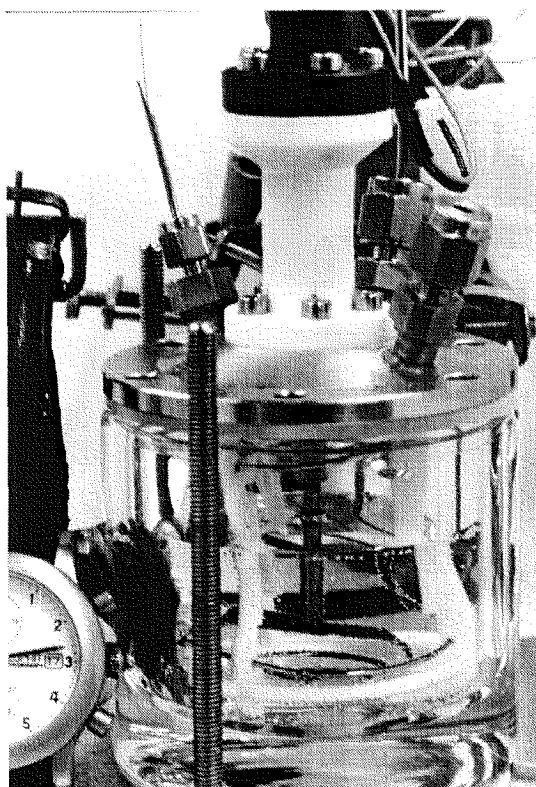


Abb. A-1: *Das Leistungskompensations-Kalorimeter ohne Isolation im gefüllten Zustand. Die Armbanduhr dient als Grössenvergleich.*

Abbildung A-1 zeigt die Öffnungen zur Dosierung der Chemikalien (vorne rechts) und zum Einbringen der Thermocouples (hinten links), sowie die Halterung der Kompensationsheizung (hinten rechts). Die Heizung ist im Inneren des Reaktors als spiralenförmig gewickelter Draht zu erkennen. Als Stromstörer dienen drei Teflonbleche, die von einem Teflonring unten und einer Drahtschlaufe oben gehalten werden. Die Metallstifte, einer ist im Vordergrund links sichtbar, dienen der Fixierung des Reaktordeckels.

Der Reaktordeckel ist abnehmbar und wird in Abbildung A-2 gezeigt. Die erwähnten Stromstörer und die Kompensationsheizung sind zu erkennen. Die Teflonhülse rechts vom Rührer dient als Halterung für das Thermocouple, das zur Differenztemperaturregelung verwendet wird.

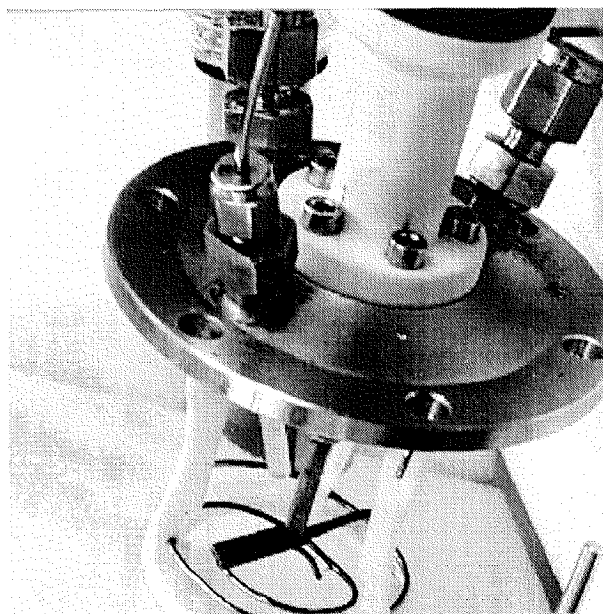


Abb. A-2: *Reaktordeckel mit Anbauten. Die Stromstörer aus Teflon, die Halterung des Thermocouples und die Kompensationsheizung sind sichtbar.*

Abbildung A-3 zeigt das vollständig zusammengesetzte Kalorimeter in der Isolationskiste. Diese kann auf die Temperatur des Mantels geregelt werden, was zusätzliche Wärmeverluste minimiert. Zur Fixierung des Metalldeckels sind an den drei Metallstiften Halterungen angebracht. Auf der rechten Seite kann man die Zuführungsschläuche für das Silikonöl erkennen.

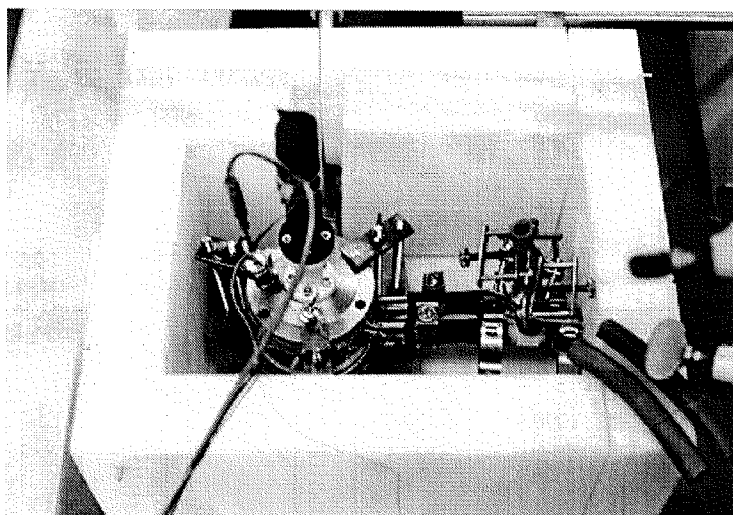


Abb. A-3: *Vollständig zusammengebautes Kalorimeter mit der Isolation. Auf der rechten Seite kann man die Zuführungsschläuche für das Silikonöl im Reaktormantel erkennen.*

Abbildung A-4 zeigt links das FTIR-Gerät und das auf der rechten Seite angebrachte ATR-Dippersystem. Man erkennt das Metallrohr in dem der IR-Strahl aus dem Spektrometer zum Kalorimeter geleitet wird. Über zwei Umlenkspiegel erreicht der IR-Strahl schliesslich den isolierten Reaktor auf der rechten Seite. Von dort wird der reflektierte Strahl wieder zurück zu dem auf der schwarzen Platte untergebrachten Detektor geleitet.

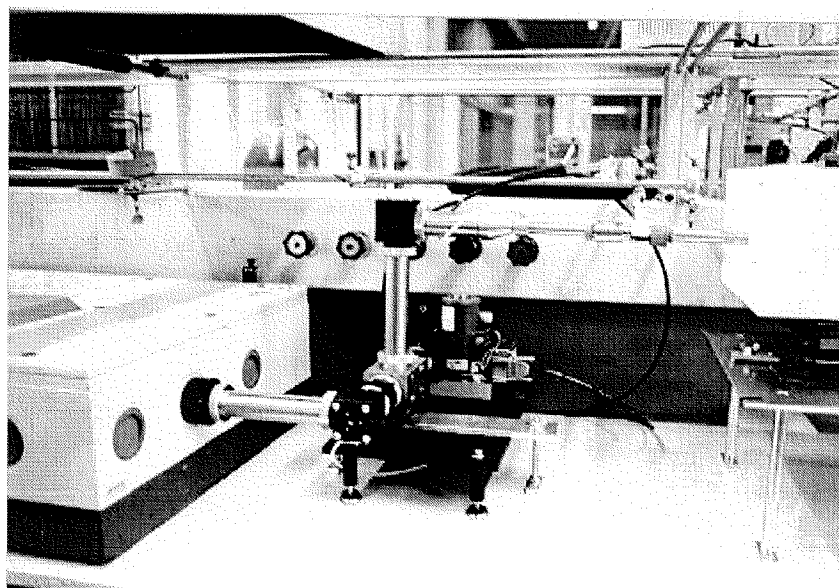


Abb. A-4: *ATR-Dipper System, links FTIR-Gerät, rechts Kalorimeterisolierung.*

In der Abbildung A-5 ist die gesamte Apparatur gezeigt. Man erkennt die weiße Kalorimeterisolation und die bewegliche Abzugshaube. Weiterhin sind das FTIR-Gerät mit Dippersystem und der zugehörige Computer zu sehen.

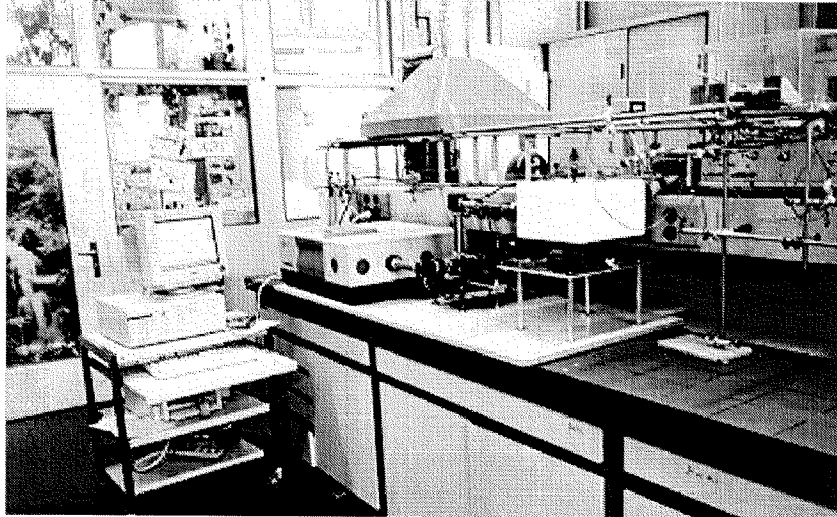


Abb. A-5: *Gesamte Anlage von vorne. FTIR-Gerät mit PC.*

Abbildung A-6 zeigt die gesamte Apparatur von oben, auf dieser Abbildung sind auch die Messwerterfassung und der Thermostat auf der rechten Seite zu erkennen, der das Silikonöl mit konstanter Eingangstemperatur in den Reaktormantel pumpt.

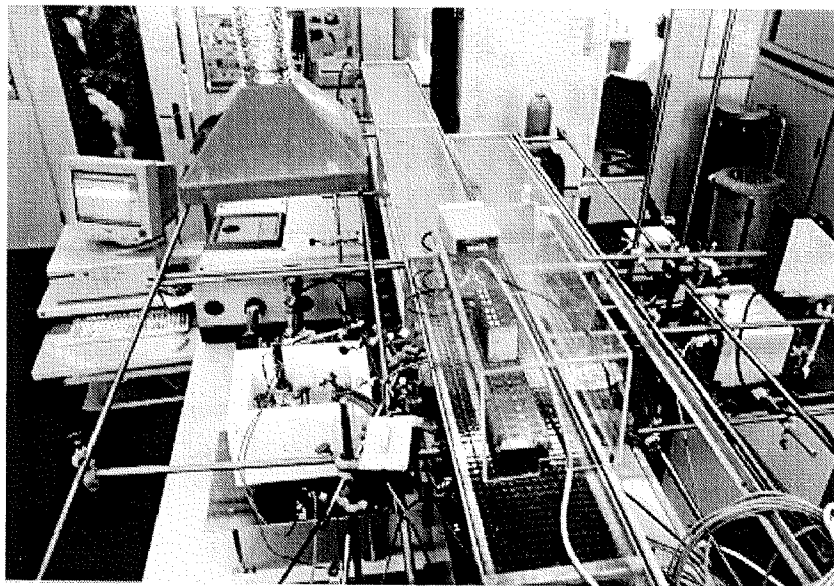


Abb. A-6: *Gesamte Anlage von oben. Links: Kalorimetrie und FTIR; Mitte: Messwerterfassung; Rechts: Thermostat.*

Die Zuleitungen des Silikonöls sind mit Isolationsschaum und Alufolie verkleidet. Das Vorratsgefäß des Thermostaten auf der rechten Seite wird zusätzlich gerührt, um eine gleichmässige Temperaturverteilung innerhalb des Thermostaten zu erreichen.

A III. Probleme beim Aufbau der Apparatur

Rührer

Als Rührer wurde ein flacher Propellerrührer verwendet (siehe Abbildung A-2). Die Rührerwelle war nicht durchgehend mit dem Metalldeckel verbunden, sondern wurde von einer Hülse aus PCTFE (Poly-Chlor-Tri-Flour-Ethylen, 1.5 cm Länge) in zwei Teile unterteilt, um den Wärmefluss über die Rührerwelle aus dem Reaktor zu minimieren. Die Hülse ist auf der Abbildung A-7 zu sehen.

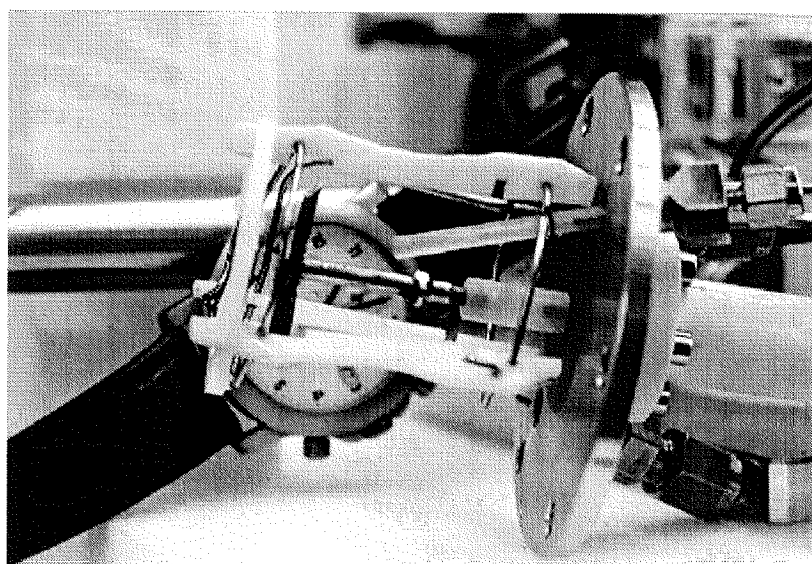


Abb. A-7: Kalorimeterdeckel mit Rührer und zusammengesetzter Rührerwelle .

Eine weitere PCTFE Hülse dient als Halterung der Thermocouples, so dass die Lötstelle der Thermocouples frei in die gerührte Reaktionsmischung ragt. Durch die Minimierung dieser Verlustwärmern konnten alle Wärmeverluste durch Metallteile letztendlich auf den Dipper zurückgeführt werden.

Silikonöl

Wie schon im Kapitel 5 bei der Diskussion der Kalibrationsergebnisse angesprochen, ist die sich mit der Temperatur ändernde Viskosität des Silikonöls der Hauptgrund für die Abhängigkeit des Wärmeübergangswiderstandes auf der Reaktorseite von der Manteltemperatur.

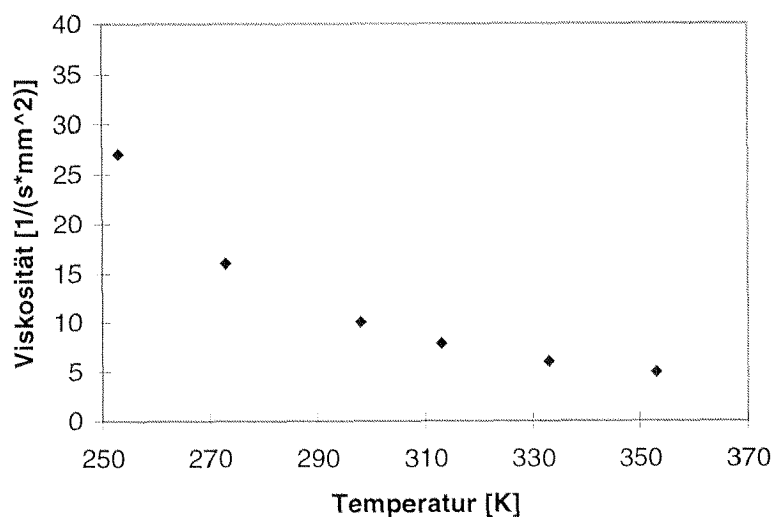


Abb. A-8: Abhängigkeit der Viskosität des Silikonöls von der Manteltemperatur. (Vgl. Abbildung 4-14 „Abhängigkeit des Parameters P_J von der Manteltemperatur“)

Strömung im Mantel

Der aktuelle Glasreaktor verwendet zwei rechts oben und links unten von der selben Seite her angebrachte Zu- und Abflüsse für das Kühlmedium Silikonöl. Hier konnte mit Hilfe von Farbmarkierungen eine gute Durchmischung der Kühlflüssigkeit im Mantel nachgewiesen werden. Alle Bereiche im Kühlmantel werden durchflossen. Die Strömung ist turbulent.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Silikonöls im Mantel ändert sich bei tiefen Temperaturen, weshalb auch bei der aktuellen Kalorimetergeneration der Parameter P_J beibehalten werden muss, um das Verhalten des Kalorimeters zu beschreiben. Der Strömungsverlauf im Kalorimeter ist in Abbildung A-9 dargestellt.

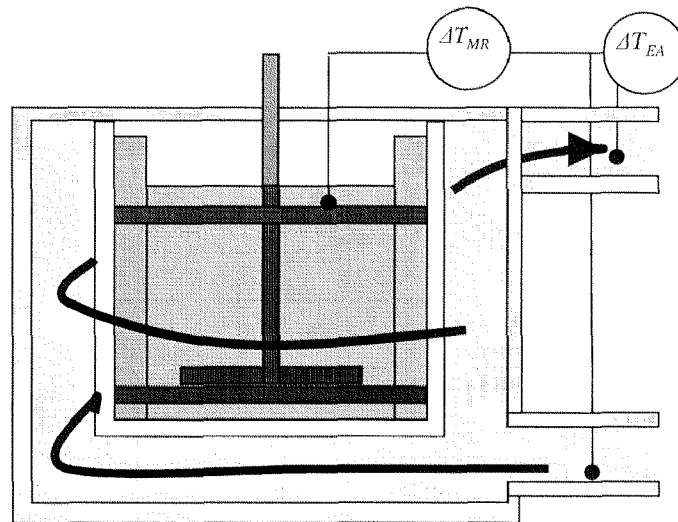


Abb. A-9: Strömungsverhältnisse im Reaktormantel mit tangenalem Kühlmiteleinlass von einer Seite her. Bei tiefen Temperaturen erfolgt keine Kurzschlussbildung, nur die Strömungsgeschwindigkeit nimmt aufgrund höherer Viskosität ab

Bei älteren Versionen waren der Zu- und Ablauf an gegenüberliegenden Seiten wie in Abbildung A-10 angebracht.

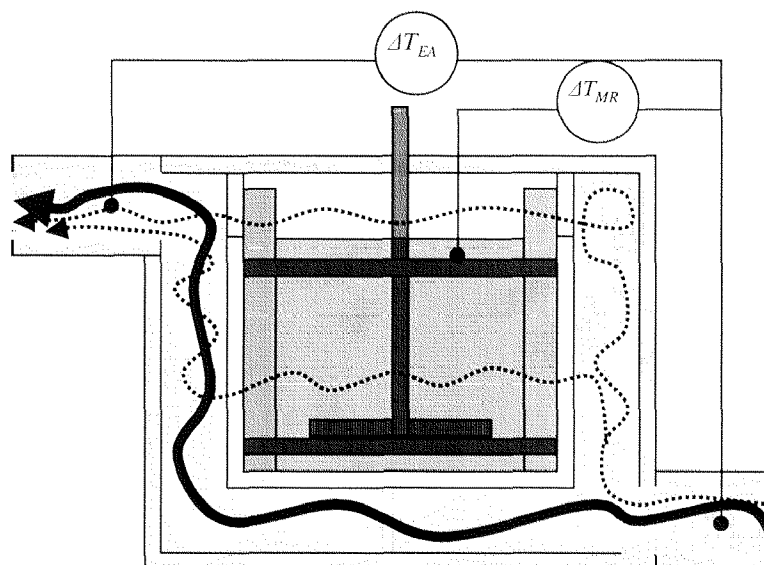


Abb. A-10: Strömungsverhältnisse im Reaktormantel bei gegenüberliegendem Ein- und Auslass für das Kühlmedium. Bei tiefen Temperaturen erfolgt verstärkte Kurzschlussbildung (Dicke schwarze Linie) aufgrund höherer Viskosität.

Es konnte durch Markierungsexperimente festgestellt werden, dass der grösste Teil des Kühlmediums direkt vom Eingang zum Ausgang strömte und nur ein kleiner Teil mit geringer Strömungsgeschwindigkeit bis rechts oben an den Reaktorrand gelangte. In der Abbildung A-10 sind die Strömungsverhältnisse schematisch gezeigt. Dieses schlechte Strömungsverhalten führt zu einer ungleichmässigen Temperaturverteilung im Reaktormantel. Bei tiefen Temperaturen verstärkte sich dieser Effekt.

Verdampfung

Die Möglichkeit, dass Lösungsmittel verdampft und auf diese Weise zu einem Einfluss bei der Wärmebilanz führt, der nicht mehr vernachlässigt werden kann, wurde schon in der Arbeit von A. Zogg [97] diskutiert. Die auftretenden Verdampfungsverluste können im Vergleich zu den Modellfehlern (0.2 W) und zu dem Rauschen des Signals von (0.3 W) vernachlässigt werden, da sie in der gleichen Grössenordnung liegen.

Heizungsoberflächentemperatur

Ein bei der Leistungs-Kompensations-Kalorimetrie bekanntes Problem sind die potentiell hohen Temperaturen auf der Oberfläche der Kompensationsheizung. Dieses Phänomen ist der Hauptkritikpunkt an der Leistungs-Kompensations-Kalorimetrie. Dies hat folgenden Grund:

Die Kompensationsheizung muss dem System über ihre Oberfläche genau soviel Wärme zuführen, wie über die Reaktorwand nach aussen fliesst. Die Oberfläche der Reaktorwand beträgt 11400 mm^2 und ist damit 24 mal grösser als die Oberfläche der Kompensationsheizung von 470 mm^2 .

In den üblichen käuflichen Leistungs-Kompensations-Kalorimetern, besonders den grossvolumigen ist dieses Verhältnis noch schlechter. Unter der Annahme, dass der Wärmeübergangskoeffizient an der Kalorimeterwand und der Kompensationsheizung gleich gross wären, so müsste eine 24 mal grössere Temperaturdifferenz vorliegen um den gleichen Wärmefluss zu garantieren. Diese hohen Temperaturen konnten experimentell nie nachgewiesen werden. Sogar die Befestigung eines Thermocouples direkt an der Heizungsoberfläche zeigte keine Temperatur oberhalb der Reaktortemperatur.

Die Ursache hierfür ist der sehr viel grössere Wärmeübergangskoeffizient an der Heizungsoberfläche als an der Glaswand, da sich die Kompensationsheizung direkt unter dem Propellerrührer befindet und die Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche der Heizung somit um ein vielfaches grösser ist als diejenige an der Glaswand.

An vielen Leistungs-Kompensations-Kalorimetern sind folgende Punkte zu kritisieren:

- Die Heizungsoberfläche ist oft zu klein.
- Die Eingebachten Kompensationsleistungen und die auftretenden Temperaturdifferenzen sind zu gross.
- Die Kompensationsheizung sitzt an einer schlecht durchströmten Stelle, so dass ihre kleinere Fläche nicht durch höhere Wärmeübergangskoeffizienten ausgeglichen werden kann.

Diese Unzulänglichkeiten wurden mit dem vorliegenden Kalorimeter umgangen. Ein Problem aber bleibt auch beim gewählten günstigen apparativen Aufbau:

Ist die Reaktionsmischung zu viskos, kommt es zu lokalen Überhitzungen, die eine kinetischen Auswertung erschweren.

Reflexionen des IR an Metalloberflächen

Ein sehr grosses Problem, bei den ersten Versuchen Online-Spektroskopie mit Hilfe der ATR-Technik zu betreiben, stellten Reflexionen dar. Es war sehr lange nicht möglich Hintergrundspektren innerhalb des Kalorimeters zu messen. Die gemessenen Spektren zeigten sehr grosse Lichtintensitäten im Eigenabsorptionsbereich des Diamanten an. Dies erscheint von der Theorie her schon unmöglich. Abbildung A-11 zeigt mehrere solcher Hintergrundspektren.

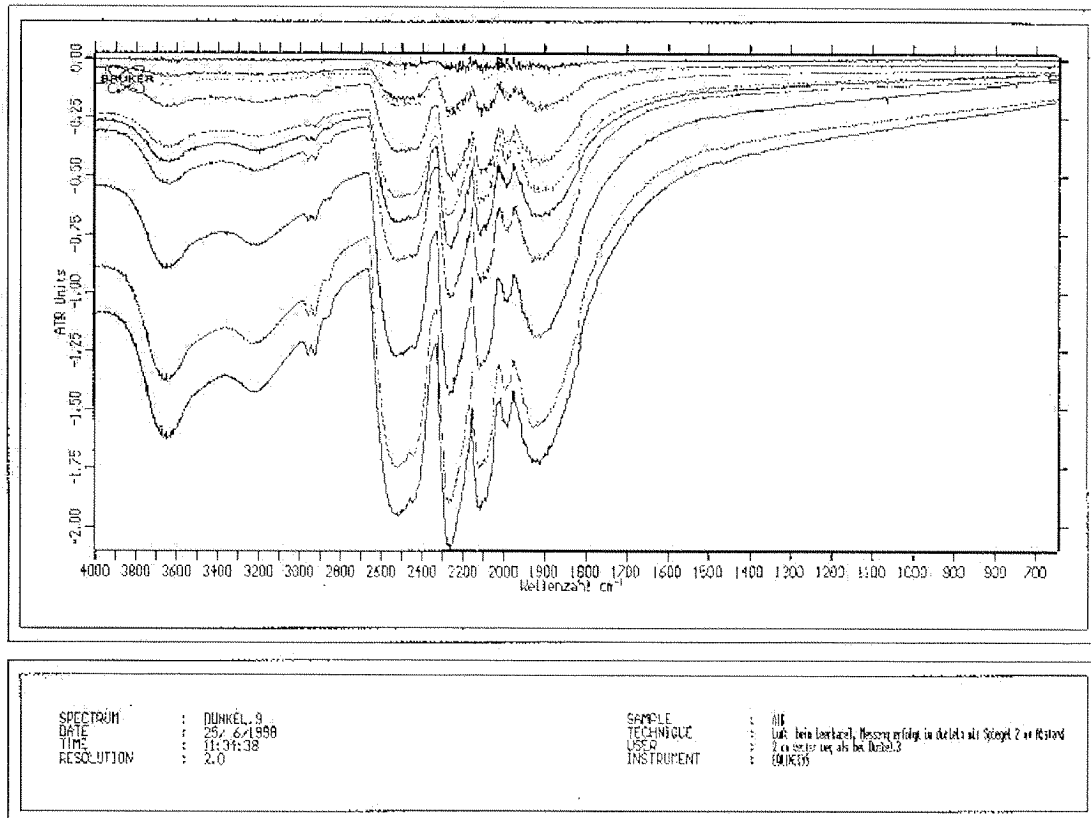


Abb. A-11: Reflexionen bei verschiedenen Abständen des ATR-Kristalls zur Metalloberfläche.

Bei den eigentlichen Messungen, wenn das Hintergrundspektrum subtrahiert wird, waren diese Banden so dominant und unreproduzierbar, dass keinerlei Auswertung möglich war. Mit verschiedenen Experimenten (Metallflächen in verschiedenen Abständen zum ATR Kristall, wie in Abbildung A-11 gezeigt) konnte folgender experimenteller Befund gemacht werden:

Nähert man eine Metalloberfläche näher als 2 cm an den ATR-Kristall an, so erscheinen Reflexionen, die sich bei weiterer Annäherung zusätzlich verstärken. Nach längeren Diskussionen mit der Firma Bruker[®], die ein solches Phänomen noch nie beobachtet hatte, lieferte schliesslich die Herstellerfirma Axiom[®] folgende Zeichnung (Abbildung A-12) mit nachfolgender Erklärung.

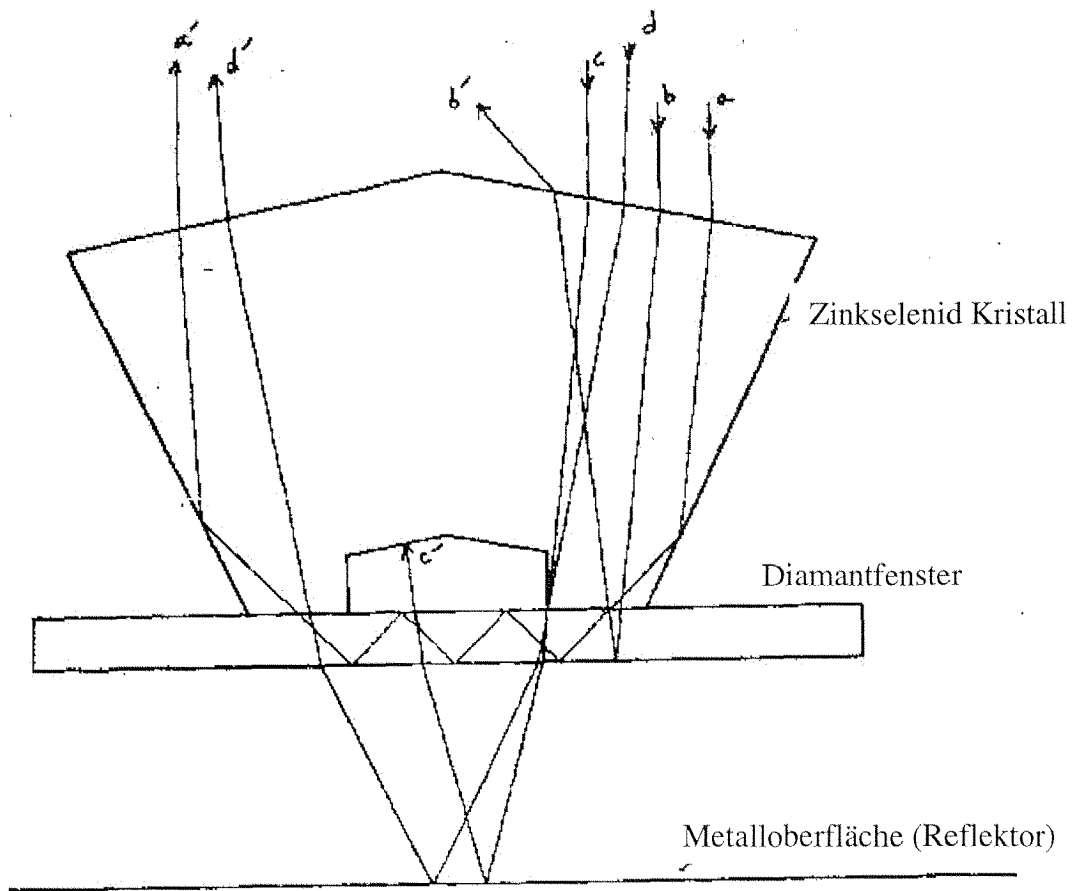


Abb. A-12: Strahlengang im ATR-Kristall. Mit Chemikalien kommt nur das Diamantfenster in Kontakt.

In Abbildung A-12 ist unten im Bild die Fläche (Reflektor) dargestellt, welche die IR-Strahlung zurückwirft. Darüber befindet sich sehr stark vergrößert das Ende des ATR Dippenystems, nämlich die dünne Diamantscheibe als flaches Rechteck gezeichnet. Mit den Chemikalien kommt nur sie in Kontakt, der Rest ist in Hastelloy eingefasst. Direkt über dem Diamanten und gut geschützt befindet sich ein Zinkselenid Kristall, der eine sehr spezielle Form besitzt. Der Kristall kommt nur mit Stickstoff, dem Spülgas und mit dem Diamant in Berührung. Zur Erklärung des erwünschten ATR Effekts und der unerwünschten Effekte kann man nun vier Strahlengänge beobachten, die hier mit *a*, *b*, *c*, und *d* bezeichnet sind.

Strahl *a* repräsentiert einen Strahl, der zum erwünschten Effekt führt. Er kommt direkt von der Strahlungsquelle und trifft den ZnSe Kristall sehr steil. Er wird kaum gebrochen, die nächste Aussenfläche des ZnSe Kristalls trifft er sehr flach, so dass er nicht gebrochen, sondern total reflektiert wird. An der Grenzfläche zwischen Diamant und ZnSe wird er nicht gebrochen oder reflektiert, da die beiden Materialien eine

ähnliche optische Dichte aufweisen. Die nächsten Reflexionen an der Grenzfläche des Diamanten zum organischen Reaktionsgemisch, sind diejenigen welche als abgeschwächte Totalreflexion bezeichnet werden. An der Innenseite des Diamanten wurde ein Hohlraum in den ZnSe Kristall eingeschliffen, so dass es zur weiteren Reflexion an der Aussenseite des Diamanten kommen kann.

Nach den Reflexionen bei denen der Strahl mit dem chemischen Medium an der Aussenseite des Diamanten in Berührung kam, wird er als a' wieder zurück geleitet, so dass er mit dem selben Winkel aus dem ZnSe Kristall austritt mit dem er eingetreten ist. Auf diese Weise ist es ihm möglich den Detektor zu erreichen.

Die anderen Strahlen werden normalerweise, wenn sie nicht den vorgeschriebenen Weg nehmen, so geführt, dass sie den Detektor nicht mehr erreichen. Eine Ausnahmen machen Strahlen die im Beispiel mit d bezeichnet sind. Sie können den Diamant verlassen, werden dann an einem Reflektor reflektiert, um dann doch auf dem Detektor zu treffen. Die Strahlen a' und d' haben somit beim Auftreffen auf den Detektor einen anderen Weg zurückgelegt, was zu völlig verschiedenen Hintergrundspektren führt.

Dieses Problem war bei dem bestehenden Dippersystem noch nie aufgetaucht, da es normalerweise nur in grossen Systemen zum Einsatz kommt. Diese Systeme besitzen keinen Reflektor in weniger als 3 cm Abstand.

Die Konsequenz aus diesen Erkenntnissen war, vorsichtig bei der Verwendung von Metallflächen zu sein und den Einbau des IR-Dippers so zu realisieren, dass sich während der Aufnahmen von Hintergrundspektren bei leerem Kalorimeter kein Reflektor vor dem ATR Kristall befindet. Dies führte zum abnehmbaren Deckel, an dem alle Einbauten befestigt sind und zu einem Reaktordurchmesser von mehr als 3 cm, wenn die Reaktorwand aus Metall gefertigt sein sollte. Bei gefülltem Reaktor hingegen sind etwaige Reflektoren kein Problem mehr, da schon nach wenigen Millimetern Wegstrecke in der Reaktionsmischung die Totalabsorption der IR-Strahlung erfolgt.

A IV. Sensitivitätsanalyse des Reaktormodells

In diesem Kapitel wird die Sensitivitätsanalyse des Reaktormodells vorgestellt.

Die Sensitivitätsanalyse des Reaktormodells kann mit der in ACSL Toolbox Optimize durchgeführt werden. Unter der Sensitivitätsanalyse eines Modells versteht man die Berechnung der partiellen Ableitung der Modellvorhersage bezüglich der einzelnen Modellparameter. Die partiellen Ableitungen werden Sensitivitätskoeffizienten genannt. Sie sind Funktionen der Zeit und können von ACSL wie folgt berechnet werden:

$$\text{Sensitivitätskoeffizient}(t) = \frac{q_{Komp.}(x + \Delta x, t) - q_{Komp.}(x - \Delta x, t)}{2\Delta x} \quad (\text{A-1})$$

Dabei steht x für einen Modellparameter, für welchen die Sensitivität berechnet werden soll. Δx steht für den abgeschätzten Bestimmungsfehler dieses Parameters. Da die Sensitivitätskoeffizienten jedoch mit Einheiten behaftet sind, können sie nicht direkt miteinander verglichen werden. Damit der Vergleich möglich wird, wurde die folgende Grösse berechnet, die nachfolgend als Sensitivität bezeichnet wird.

$$\text{Sensitivität}(t) = \text{Sensitivitätskoeffizient}(t) \cdot \Delta x = \frac{q_{Komp.}(x + \Delta x, t) - q_{Komp.}(x - \Delta x, t)}{2} \quad (\text{A-2})$$

Hohe Werte der Sensitivität deuten auf eine hohe Auswirkung des für Δx eingesetzten Fehlers auf das gemessene $q_{Komp.}$ hin. In der nachfolgenden Tabelle A-2 ist eine Klassifizierung von Sensitivitätskoeffizienten angegeben.

Tab. A-2: Klassifizierung der Sensitivität

Bereich der Sensitivität [-]		Einfluss auf $q_{Komp.}$
0	$1 \cdot 10^{-10}$	sehr klein
$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-5}$	klein
$1 \cdot 10^{-5}$	0.01	mittel
0.01	0.1	gross
0.1	1	sehr gross

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse tabellarisch zusammengefasst.

Tab. A-3: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse des Reaktormodells

Parameter	Sensitivität	Δx in % von x	Kommentar
$A_{R_vor_Dos.}$	Sehr gross	10	Die Bestimmung der Wärmeaustauschfläche vor der Dosierung wirkt sich auf α_r^a aus.
A_R	Sehr gross	10	Die Bestimmung der Wärmeaustauschfläche am Ende der Zudosierung wirkt sich auf $q_{Komp.}$ aus und ist somit zentral zur Bestimmung der Endresultate.
T_{Dipper}	Gross	1	Das Modell zeigt eine grosse Sensitivität bezüglich der Dippertemperatur.
k	Sehr gross	10	Das Reaktormodell eignet sich sehr gut zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.
ΔH_R	Sehr gross	10	Das Reaktormodell eignet sich sehr gut zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie.
α_r^a	Mittel	10	Das Reaktormodell eignet sich weniger gut zur Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten.
α_r^b	Mittel	10	Das Reaktormodell eignet sich weniger gut zur Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten.
α_r^c	Klein	10	Das Reaktormodell eignet sich weniger gut zur Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich das verwendete Reaktormodell sehr gut für die Bestimmung der reaktionstechnischen Parameter eignet. Die Schwachstelle ist die Bestimmung der verschiedenen Terme für den Wärmeübergangskoeffizient.

A V. Experimente für die Kalibration

Kalibrationen wurden mit Wasser und Toluol durchgeführt. Das Vorgehen war das gleiche. Das Reaktionsvolumen betrug 50 ml. Für beide Substanzen wurden alle physikalischen Konstanten für die aktuellen Temperaturen während der Kalibration mit Virialgleichungen aus [105] berechnet.

Die Kalibrationsfläche für Toluol ist in Abbildung 4-3 gezeigt. In Abbildung A-13 wird diejenige von Wasser vorgestellt. Die Werte von q_{Komp} für entsprechende Reaktorinnentemperaturen und Temperaturdifferenzen sind sehr verschieden zu denjenigen bei Toluol als Kalibrationsflüssigkeit.

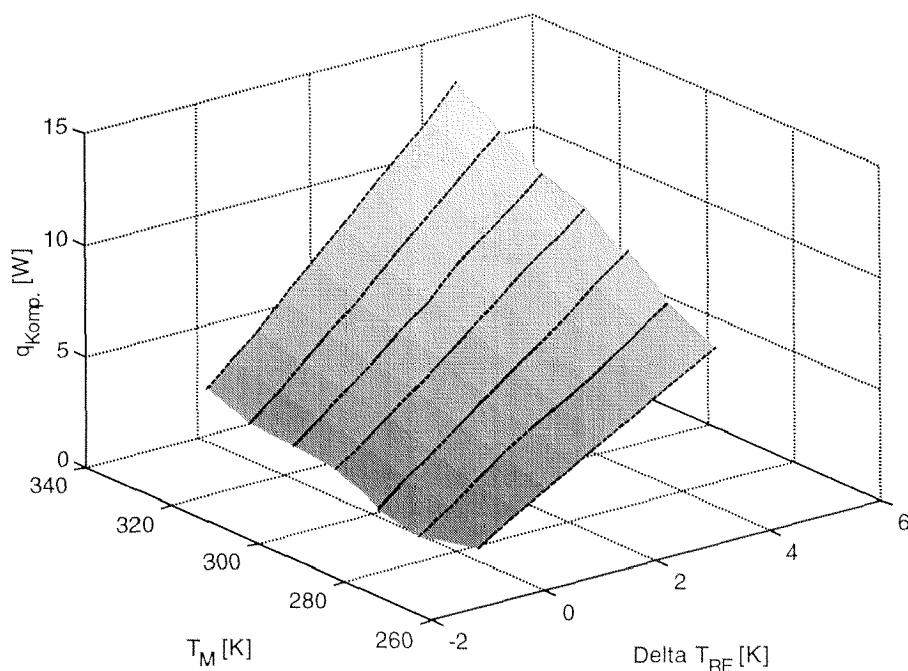


Abb. A-13: Kalibrationsfläche mit Wasser als Kalibrationsflüssigkeit.

In Tabelle A-4 sind die Kalibrationsmessungen für Toluol und Wasser aufgeführt. Die ungeraden Zahlenwerte sind auf die zeitliche Mittelung über 10 Minuten bei der Auswertung zurückzuführen.

In der ersten Spalte ist die während eines Versuchs festgehaltene Thermostattemperatur T_E aufgeführt. In der zweiten Spalte steht die Temperaturdifferenz zwischen Kühlmittleinlass und Auslass ΔT_B . Dieser Wert wird nicht für eine Rechnung verwendet, zeigt jedoch, dass die Messungen bei tiefer Temperatur nicht

bei einer gleichmässigen Manteltemperatur stattfinden. Darauf folgt die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Reaktor ΔT_{RE} sowie die benötigte Heizleistung q_{Komp} um diese Temperaturdifferenz aufrecht zu erhalten. In Tabelle A-4 sind exemplarisch nur die Ergebnisse einer einzigen Temperaturdifferenzeinstellung ΔT_{RE} bei 2 °C gezeigt.

Tab. A-4: Übersicht über die durchgeführten Kalibrationsmessungen. Die Kalibration wurde zunächst mit Wasser danach mit Toluol durchgeführt.

Temperatur des Thermostaten T_E [°C]	Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Ausgang des Kühlmantels ΔT_{EA} [K]	Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Kühlmanteleingang ΔT_{RE} [K]	Kompensations- leistung q_{Komp} [W]
Wasser			
5.85	-0.044	2.03	2.60
15.57	-0.056	1.98	3.38
25.42	-0.052	1.94	4.01
25.43	-0.049	1.97	3.98
35.55	-0.048	1.97	4.92
45.20	-0.041	1.93	5.33
55.00	-0.047	1.91	5.86
65.04	-0.045	1.92	6.89
Toluol			
-10.80	-0.112	2.09	1.20
-4.02	-0.189	2.06	1.63
0.83	-0.151	2.05	1.84
10.67	-0.075	2.04	2.56
15.59	-0.060	1.99	2.67
20.50	-0.050	1.98	2.79
25.41	-0.053	2.01	2.95
25.42	-0.054	1.96	3.02
30.48	-0.052	1.97	3.39
35.53	-0.056	1.90	3.63
40.32	-0.040	1.97	3.91
50.09	-0.044	1.92	4.39
60.02	-0.033	1.96	4.94
65.04	-0.047	2.00	5.43
69.86	-0.016	1.90	5.20

A VI. Aufbau der Matlab-Programme

Kalibrierung

In Abbildung A-14 ist der Aufbau des Matlab-Programms zur Kalibrierung schematisch dargestellt. Zur Simulation der Kalibrationsfläche werden die Modellgleichungen, die Startwerte für die Geräteparameter und die Stoffwerte der Kalibrationssubstanz benötigt. In der Optimize Toolbox werden die simulierten Daten mit den experimentellen Daten verglichen und so lange neue Geräteparameter gewählt, bis die Abweichungen zwischen Modell und Messung minimal werden.

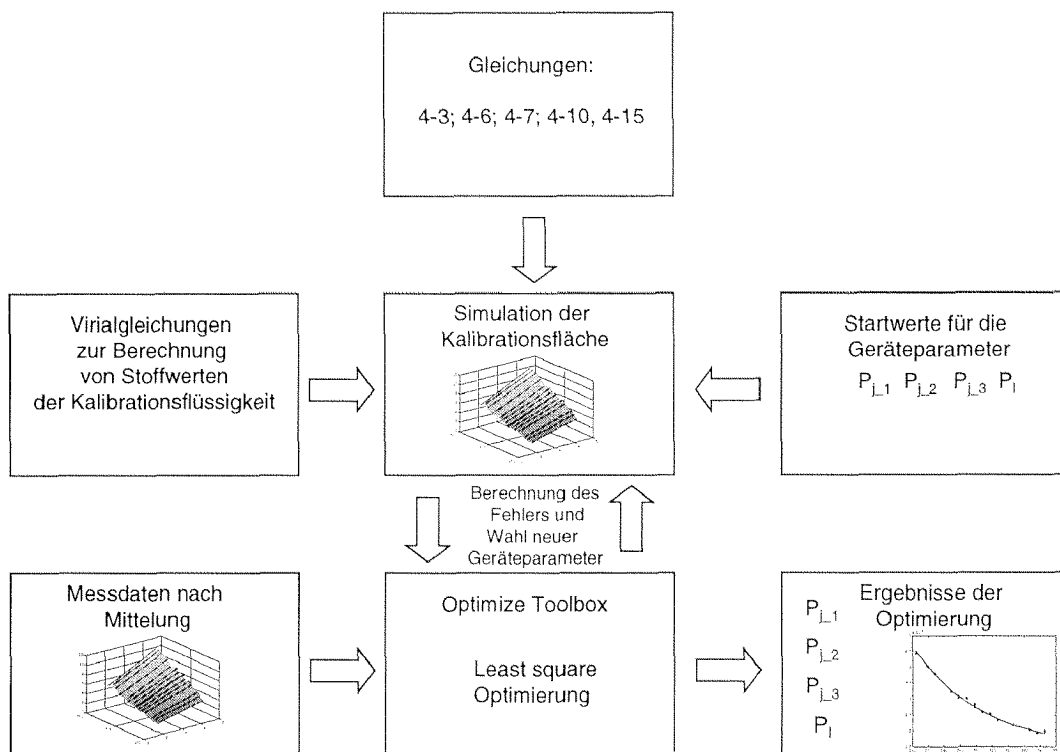


Abb. A-14: Aufbau des Matlab-Programms zur Kalibrierung.

Reaktionsauswertung aus Kalorimeterdaten

In Abbildung A-15 ist der Aufbau des Matlab-Programms zur Bestimmung der reaktionstechnischen Parameter schematisch dargestellt. Zur Simulation der Kompensationsleistung werden die Modellgleichungen, die Geräteparameter aus der Kalibration, die Startwerte für die reaktionstechnischen Parameter, die Startwerte für die drei Wärmeübergangskoeffizienten und die experimentellen Bedingungen benötigt. In der Optimize Toolbox werden die simulierten Daten mit den experimentellen Daten verglichen und so lange neue Parameter gewählt, bis die Abweichungen zwischen Modell und Messung minimal werden.

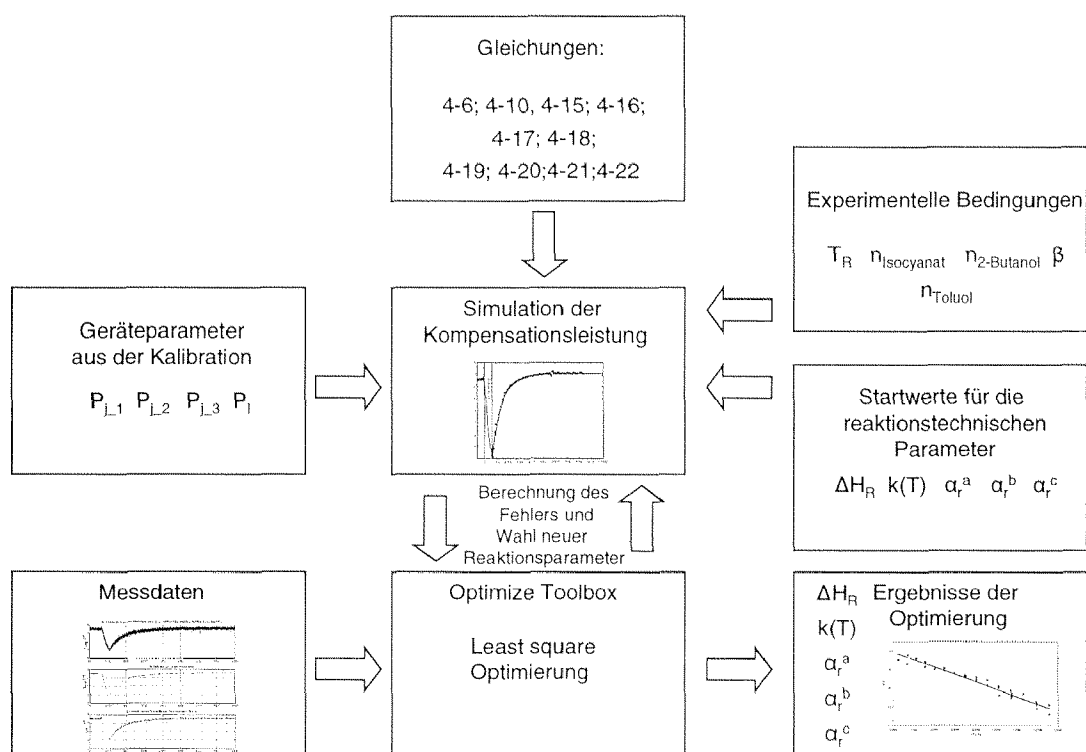


Abb. A-15: Aufbau des Matlab-Programms zur Bestimmung der reaktionstechnischen Parameter aus kalorimetrischen Daten.

Reaktionsauswertung aus IR-Daten

In Abbildung A-16 ist der Aufbau des Matlab-Programms zur Bestimmung der reaktionstechnischen Parameter aus FTIR-Messungen schematisch dargestellt. Zur Simulation der normierten Urethankonzentration werden die Modellgleichungen, die Startwerte für die Geschwindigkeitskonstante und die experimentellen Bedingungen benötigt.

Spektrometerdaten werden aufgearbeitet und normiert. In der Optimize Toolbox werden die simulierten Daten mit den experimentellen Daten verglichen und so lange neue Geschwindigkeitskonstanten gewählt, bis die Abweichungen zwischen Modell und Messung minimal werden.

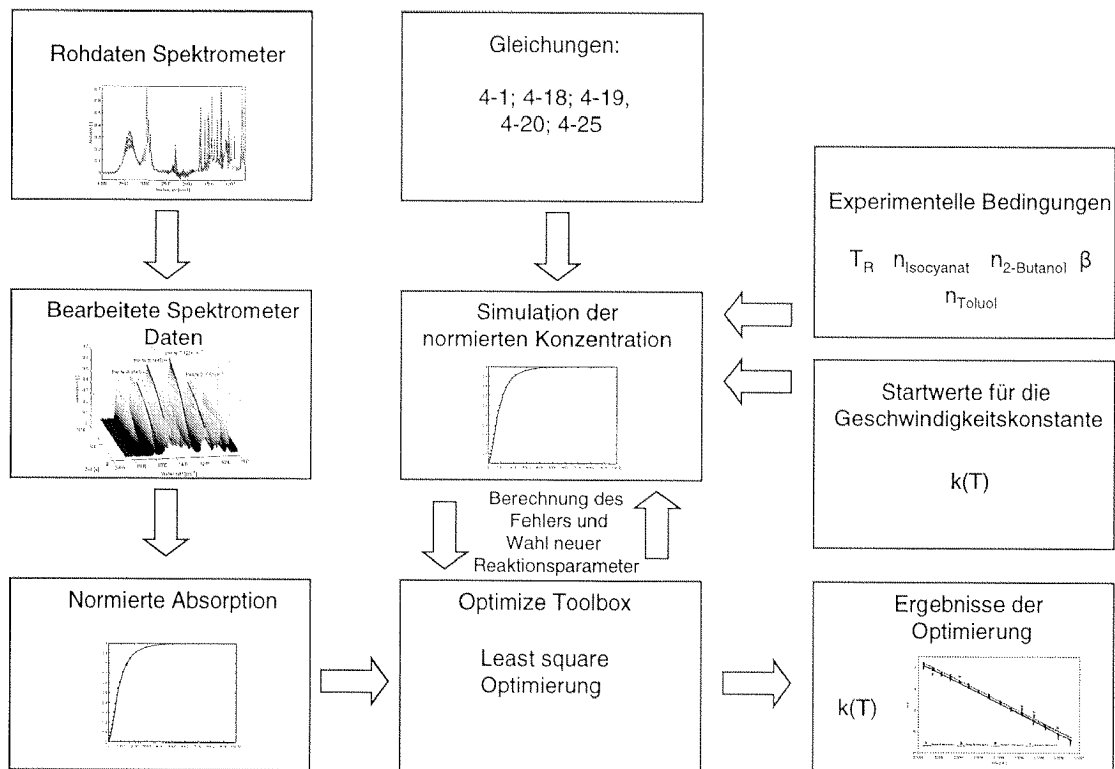


Abb. A-16: Aufbau des Matlab-Programms zur Reaktionsparameterbestimmung aus FTIR-Daten.

Seite Leer /
Blank leaf

A VII. Literaturverzeichnis

- [1] Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*; John Wiley & Sons: New York, 1999.
- [2] Christmann, A., Entenmann, G., Habermann, M. and Schwall, H., *Chem. Ind. Düsseldorf*, 1985, **37**, 533-537.
- [3] Hungerbühler, K., *Chimia*, 1995, **49**, 93-101.
- [4] Heinzle, E. and Hungerbühler, K., *Chimia*, 1997, **51**, 176-183.
- [5] Keller, A., Diss. ETH ,Nr. 12607, 1998.
- [6] Koller, G., Weihrich, D., Brogli, F. and Heinzle, E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, 3408-3413.
- [7] Jödicke, G., Zenklusen, O., Weidenhaupt, A. and Hungerbühler, K., *J. Cleaner Prod.*, 1997, **7**, 159-166.
- [8] Hungerbühler, K., Ranke, J. and Mettier, T. *Chemische Produkte und Prozesse*; Springer: Berlin, 2000.
- [9] Hugo, P., *Chem. Ing. Tech.*, 1993, **65**, 1497-1500.
- [10] Warrington, S. B. and Höhne, G. W. H. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; VCH Publisher's, Vol. B6, 1994,.
- [11] Ende, D. J. a., Clifford, P. J., DeAntonis, D. M., SantaMaria, C. and Brenek, S. J., *Org. Process Res. Dev.*, 1999, **3**, 319-329.
- [12] Leonhardt, J. *Thermokinetische Messverfahren im Vergleich.*; Wissenschaft und Technik Verlag: Berlin, 1997.
- [13] Schenker, B., *Mitteilung der Mettler- Toledo AG*, 1998, 1-8.
- [14] Regenass, W., *Thermochim. Acta*, 1977, **20**, 65-79.
- [15] Regenass, W., *Chimia*, 1983, **11**, 430-437.
- [16] Regenass, W., *J. Therm. Anal.*, 1997, **49**, 1661-1675.
- [17] Moritz, H. U. *Polymerisation Calorimetry- A powerfull tool for reactor control*; Verlag Chemie: Weinheim, 1989.
- [18] Tietze, A., Pross, A. and Reichert, K.-H. *Temperature oscillation calorimetry in stirred tank polymerisation reactors*; VCH, 1995.
- [19] Tietze, A., Lüdke, L. and Reichert, K.-H., *Chem. Eng. Sci.*, 1996, **51**, 3131- 3137.
- [20] Tietze, A., Pross, A. and Reichert, K.-H., *Chem. Ing. Tech.*, 1996, **68**, 97 - 100.
- [21] Carloff, R., Pross, A. and Reichert, K. H., *Chem. Eng. Technol.*, 1994, **17**, 406-413.
- [22] Schlegel, M. and Löwe, A., *Chem. Eng. Process.*, 1998, **37**, 61-67.
- [23] Hentschel, B., *Chem. Ing. Tech.*, 1979, **51**, 823.
- [24] Litz, W., *J. Therm. Anal.*, 1983, **27**, 215-228.
- [25] Schildknecht, J., *Thermochim. Acta*, 1981, **49**, 87-100.

-
- [26] Grewer, T. and Klais, O. *Exotherme Zersetzung*; VDI-Verlag: Düsseldorf, 1988.
- [27] Grewer, T., Klusacek, H., Löffler, U., Rogers, R. L. and Steinbach, J., *J. Loss Prev. Process Ind.*, 1989, **2**, 215-223.
- [28] Grewer, T., *unpublished results*, 1992.
- [29] Grewer, T. *Thermal Hazards of Chemical Reactions*; Elsevier: Amsterdam, 1994.
- [30] Pastré, J., Wörsdörfer, U., Keller, A. and Hungerbühler, K., *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2000, **13**, 7-17.
- [31] Köhler, W., Riedel, O. and Scherer, H., *Chem. Ing. Tech.*, 1973, **45**, 1289-1294.
- [32] Köhler, W., Riedel, O. and Scherer, H., *Chem. Ing. Tech.*, 1972, **44**, 1216-1218.
- [33] Wegeng, R. S. Spring National Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, New Orleans, 1996.
- [34] Ehrfeld, W., Hessel, V., Möbius, H., Richter, T. and Russow, K., *DECHEMA Monographs*, 1996, **132**, 1-28.
- [35] Ehrfeld, W., Löwe, H., Hessel, V. and Richter, T., *Chem. Ing. Tech.*, 1997, **69**, 931-934.
- [36] Köhler, J. M., Kessler, E., Steinhage, G., Gründig, B. and Camman, K., *Mikrochim. Acta*, 1995, **120**, 309-319.
- [37] Lin, S. Y., Hsu, H. S., Lin, M. T. L. and Liang, R. C., *Urologia Internationals*, 1997, **59**, 161-165.
- [38] Wagner, R. W., Li, F. and Lindsay, J. S., *Org. Process Res. Dev.*, 1999, **3**, 28-37.
- [39] Anderson, H. M., *J. Polym. Sci.*, 1969, **7**, 2889-2896.
- [40] Walisch, W. and Becker, F., *Z. physik. Chem. Neue Folge (Frankfurt/Main)*, 1963, **36**, 297-102.
- [41] Walisch, W. and Becker, F., *Z. physik. Chem. Neue Folge (Frankfurt/Main)*, 1965, **46**, 268-278.
- [42] Becker, F. and Walisch, W., *Z. physik. Chem. Neue Folge (Frankfurt/Main)*, 1965, **46**, 279-293.
- [43] Landau, R. N., *Thermochim. Acta*, 1996, **289**, 101-126.
- [44] Becker, F., *Chem. Ing. Tech.*, 1968, **40**, 933.
- [45] Becker, F. *Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim; 4 ed.; Verlag Chemie: Weinheim, 1980.
- [46] Meeks, R. M., *Polym. Eng. Sci.*, 1969, **9**, 141.
- [47] Andersen, H. M., *J. Polym. Sci.*, 1966, **4**, 783.
- [48] Hub, L., *Chem. Ing. Techn.*, 1982, **54**, 978-982.
- [49] Kars, J. and Visser, C., *Thermochim. Acta*, 1996, **289**, 155-165.
- [50] Marison, I. and Stockar, U. v., *Proc. Biotech.*, 1983, **83**, 947.

- [51] Ott, Meyer and Eigenberger *Development of a laboratory fermenter calorimeter*; G. Fischer: Stuttgart, 1991.
- [52] Dörfel, K., Henrion, G. and Henrion, R. *Ullmann's Encyclopedia*; VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, Vol. B5, 1994.
- [53] Brown, S. D., *Comput. Chem. Eng.*, 1998, **23**, 203-216.
- [54] Otto, M. *Chemometrie*; VCH: Weinheim, 1997.
- [55] McKelvy, M. L., Britt, T. R., Davis, B. I. and Gillie, J. k., *Anal. Chem.*, 1999, **70**, 119R-177R.
- [56] Amrhein, M., Srinivasan, B., Bonvin, D. and Schumacher, M. M., *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1996, **33**, 17-33.
- [57] Amrhein, M., Diss. EPFL ,Nr. 1861, 1998.
- [58] Amrhein, M., Srinivasan, B. and Bonvin, D., *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54**, 579-591.
- [59] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C. J. and Zuberbühler, A. D., *Chimia*, 1985, **39**, 315-317.
- [60] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C. J. and Zuberbühler, A. D., *Talanta*, 1985, **32**, 1133-1139.
- [61] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C. J. and Zuberbühler, A. D., *Talanta*, 1985, **32**, 95-101.
- [62] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C. J. and Zuberbühler, A. D., *Talanta*, 1985, **32**, 257-264.
- [63] Bonvin, D. and Rippin, D. W. T., *Chem. Eng. Sci.*, 1990, **45**, 3417-3426.
- [64] Meister, A., *Anal. Chim. Acta*, 1984, **161**, 149-161.
- [65] Malinowski, E. R., *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 612-617.
- [66] Malinowski, E. R., *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 606-612.
- [67] Malinowski, E. B. *Factor Analysis in Chemistry*; 2 ed.; A Wiley & Sons: New York, 1991.
- [68] Bearns, M., Hoffmann, H. and Renken, A. *Chemische Reaktionstechnik*; G. Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 1987.
- [69] Stoessel, F., *J. Therm. Anal.*, 1997, **49**, 1677-1688.
- [70] Sempere, J., Nomen, R., Rodriguez, J. L. and Papadaki, M., *Chem. Eng. Process.*, 1997, **37**, 33-46.
- [71] Ende, D. J. a., DeVries, K. M., Clifford, P. J. and Brenek, S. J., *Org. Process Res. Dev.*, 1998, **2**, 382-392.
- [72] LeBlond, C., Wang, J., Larsen, R., Orella, C. and Sunn, Y.-K., *Top. Catal.*, 1998, **5**, 149-158.
- [73] Toledo, M. "Bedienungsanleitung Reaktionskalorimeter RC1e," Mettler Toledo Switzerland, 1995.

- [74] Stoessel, F., *Chem. Eng. Prog.*, 1993, 68-75.
- [75] Townsend, D. I., Ferguson, H. D. and Kohlbrand, H. T., *Proc. Saf. Prog.*, 1995, **14**, 71-76.
- [76] ANSI/ASTM "Standard test method for Arrhenius kinetic constants," , 1979.
- [77] Gimzewski, E. and Audley, G., *Thermochim. Acta*, 1993, **214**, 129-140.
- [78] TAA, *Technischer Ausschuss für Anlagensicherheit, Dok.-Nr TAA/94/08*, TAA-GS-05, 1994.
- [79] Hofelich, T. C. and Thomas, R. C., *International Symposium on Runaway Reactions*, 1989, 75-85.
- [80] Keller, A., Stark, D., Fierz, H., Heinzle, E. and Hungerbühler, K., *J. Loss. Prev. Process. Ind.*, 1997, **10**, 31-41.
- [81] Frank-Kamenetskii, D. A. *Diffusion and heat transfer in chemical kinetics*; 2 ed.: New York, 1996.
- [82] Townsend, D. I. and Tou, J. C., *Thermochim. Acta*, 1980, **37**, 1-30.
- [83] Wörsdörfer, U., *Aventis Research and Technologies, Persönliche Mitteilung*, 1999.
- [84] Klais, O., *Axiva, Persönliche Mitteilung*, 2000.
- [85] Leonhardt, J. and Hugo, P., *J. Therm. Anal.*, 1997, **49**, 1535-1551.
- [86] Davis, T. L. and Farnum, J. M., *J. Chem. Soc.*, 1934, **50**, 883-885.
- [87] Baker, J. W. and Gaunt, J., *J. Chem. Soc.*, 1949, 9-19.
- [88] Baker, J. W. and Gaunt, J., *J. Chem. Soc.*, 1949, 24-27.
- [89] Baker, J. W. and Gaunt, J., *J. Chem. Soc.*, 1949, 27-31.
- [90] Baker, J. W. and Gaunt, J., *J. Chem. Soc.*, 1949, 19-24.
- [91] Dyer, E., Taylor, H. A., Mason, S. J. and Samson, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 4106-4109.
- [92] Chang, M. C. and Chen, S. a., *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. Ed.*, 1987, **25**, 2543-2559.
- [93] Sivakamasundari, S. and Ganesan, R., *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 720-722.
- [94] Oberth, A. E. and Bruenner, R. S., *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 845-855.
- [95] Belgacem, M. N., Quillerou, J., Gandini, A., Rivero, J. and Roux, G., *Eur. Polym. J.*, 1989, **25**, 1125-1130.
- [96] Bacaloglu, R. and Cotarca, L., *J. Prakt. Chem. / Chem. Ztg.*, 1988, **330**, 428-434.
- [97] Zogg, A., ETH Zürich, Diplomarbeit: *Bestimmung thermo-kinetischer Parameter mit Hilfe eines kleinvolumigen Reaktionskalorimeters: Modellentwicklung und Anwendung auf eine ausgewählte Reaktion*, 1999.
- [98] Wärmetlas, *Wärmeübergang in Rührkesseln*; 4 ed.; VDI-Verlag: Düsseldorf, 1984.
- [99] *ACSL Optimize Users' Guide*, MGA Software; 1.2 ed., 1996.
- [100] Lovering, E. G. and Laidler, K. J., *Can. J. Chem.*, 1962, **40**, 26.

- [101] Litz, W., *J. Therm. Anal.*, 1985, **30**, 627-640.
- [102] Wagner, S., Diss. TU Berlin, 1996.
- [103] Leonhardt, J. and Hugo, P., *Chem. Ing. Tech.*, 1998, **70**, 293-297.
- [104] Leonhardt, J. and Hugo, P., *Chem. Eng. Technol.*, 1998, **21**, 483- 486.
- [105] Daubert, T. E., Danner, R. P., Sibul, H. M. and Stebbins, C. C. *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: Data compilation*; Taylor & Francis: Washington, 1997.

Lebenslauf

Name Jörg Pastré
Geburtsdatum 22.08.70 in Gross Gerau (BRD)

Schulbildung

1983-1990 Gymnasium Gernsheim

Bundeswehr

Juli 1990 - Juli 1991

Studium der Chemie

Oktober 1991 – Februar 1997 TU Darmstadt

September 1993 Vordiplom

Mai 1996 Examen

Juli 1996 – Februar 1997 Diplomarbeit

Chemische Technologie I

Prof. Dr. -Ing. H. Vogel

Thema: *Temperaturprogrammierte Reduktion
von Mischoxidkatalysatoren*

Dissertation

April 1997 – Oktober 2000 ETH Zürich

Lab. für Technische Chemie

Prof. Dr. K. Hungerbühler

Dissertationsthema: *Beitrag zum erweiterten Einsatz
der Kalorimetrie in frühen Phasen der
chemischen Prozessentwicklung*